

УДК 547.26.118

**ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ ФОСФИТОВ И ФОСФИНИТОВ
ОДНОАТОМНЫМИ И МНОГОАТОМНЫМИ СПИРТАМИ И
ФЕНОЛАМИ**

К. А. Петров и Р. Г. Гольцова

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1477
II. Переэтерификация средних фосфитов	1479
III. Переэтерификация кислых фосфитов	1483
IV. Переэтерификация фосфинитов	1488
V. Механизм реакции переэтерификации эфиров кислот трехвалентного фосфора	1490

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия органических соединений фосфора 20 лет назад вступила в период своего бурного развития. Потребовалось около 100 лет после получения первых представителей фосфорорганических соединений для накопления достаточного экспериментального материала и выявления теоретической и практической ценности некоторых соединений, определивших дальнейшее развитие этой области органической химии. Наиболее важные работы, послужившие фундаментом дальнейших исследований в химии органических соединений фосфора, принадлежат А. Михалису, А. Е. Арбузову и их многочисленным ученикам.

Практическое применение фосфорорганических веществ в настоящее время непрерывно расширяется. Благодаря высокой термической и химической стойкости они успешно применяются в качестве пластификаторов синтетических смол, придавая им огнестойкость, морозостойкость¹⁻³, а иногда и устойчивость к радиации⁴. Не меньшее значение имеет использование фосфорорганических веществ в качестве экстрагентов^{5, 6} и флотореагентов⁷. Ценными добавками к смазочным маслам, придающими последним долговечность и ряд других полезных свойств, оказались также фосфорсодержащие вещества⁸. Полимеры и олигомеры, содержащие фосфор, используются для изготовления ионообменных смол, поверхностноактивных веществ, клеев, стекол с уникальными оптическими свойствами и т. п.⁹.

Среди фосфорорганических соединений найдено большое число физиологически активных веществ, представляющих практический интерес. По числу и разнообразию пестицидов химия фосфора занимает одно из первых мест. Широкую известность получили: «тиофос», «хлорофос», «карбофос», «октаметил», «бутафос», «рагор», «сисотоксы» и др., используемые в больших количествах в сельском хозяйстве.

Фосфорорганические отравляющие вещества, открытые за последние десятилетия, превосходят по степени токсичности все известные ранее ОВ и в этом отношении приближаются к наиболее ядовитым соединениям растительного и животного происхождения.

Фосфорорганические соединения применяются также в качестве лекарственных препаратов, например, при лечении глаукомы («фосарбин»,

«армин», «фосфакол») ¹⁰, опухолевых заболеваний («ТЭФ», «ТИОТЭФ», «ДИПИИ» и др.) ^{11, 12} и сердечно-сосудистых заболеваний (гидразиды и амиды тиофосфатов) ¹³. Исключительно большое значение для жизнедеятельности организмов имеют природные фосфорсодержащие вещества: нуклеиновые кислоты, фосфатиды, коэнзимы, гликопирофосфаты и многие другие ¹⁴.

Все фосфорорганические вещества, нашедшие практическое использование или имеющие значение в биохимических процессах, являются главным образом эфирами, эфироидами фосфорной, тиофосфорной, пирофосфорной кислот, производными алкилфосфиновых кислот и окисями фосфинов. В промышленности и биохимии представлена, в основном, химия фосфатов и пирофосфатов. Значение фосфатов, тиофосфатов и пирофосфатов определяется не только полезностью, но и их доступностью.

Общим признаком в некоторых методах получения этих соединений является то, что для их синтеза используются в качестве полупродуктов кислые и средние эфиры фосфористой кислоты. Так, окисление фосфитов, присоединением к ним серы, хлорированием, реакцией с хлоридами серы, дисульфидами, роданидами, сульфенхлоридами, хлораминами и т. п., получают разнообразные фосфаты. Алкилированием натрийфосфитов по Михаэлису и средних фосфитов по Арбузову, или присоединением диалкилфосфитов к ненасыщенным соединениям и т. п. получают фосфонаты.

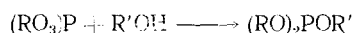
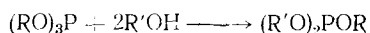
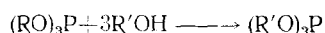
Таким образом, фосфиты, имея самостоятельное значение в смысле использования их как таковых, обладают высокой реакционной способностью и потому являются ключевыми веществами для получения разнообразных фосфорорганических соединений. Однако синтез фосфитов реакцией спиртов с треххлористым фосфором часто дает плохие выходы целевых веществ, а иногда приводит к отрицательным результатам, особенно при получении эфиров, содержащих ацидофобные группы. Хорошим методом синтеза эфиров является реакция переэтерификации, широко известная в органической химии. Особенно разнообразны аспекты ее применения в химии эфиров карбоновых кислот, на примере получения которых она и была подробно изучена. Реакция протекает в сравнительно мягких условиях, не сопровождается выделением агрессивных продуктов и приводит к образованию целевых веществ с хорошими выходами, благодаря чему ее часто используют при получении витаминов ¹⁵, белков ¹⁶⁻¹⁸, липидов ^{19, 20} и других лабильных соединений ^{21, 22}. Алкоголиз эфиров двухосновных и полиосновных кислот гликолями и полиолами применяют для синтеза полимерных соединений ²³. Так, например, взаимодействием диметилового эфира терефталевой кислоты с этиленгликолем получают лавсан (терилен).

При изучении реакции переэтерификации было установлено, что, как правило, алкоксигруппа сложного эфира замещается на остаток спирта с большим молекулярным весом. В ряде случаев это правило не выполняется; эфиры фенолов, гликоля, глицерина и некоторых других гидроксильных соединений с повышенными кислотными свойствами переэтерифицируются простейшими спиртами ^{21, 24-26}. Наличие двойной связи в α , β -положении к карбалкоксилу исходного эфира затрудняет переэтерификацию ^{21, 27, 28}, а присутствие электрофильных групп (фенил-, ацетил-, ацетокси-, карбоксил-, нитрил-, карбонил-) способствует алкоголизу ^{21, 29-34}. Реакция переэтерификации ускоряется при добавлении минеральных кислот ^{33, 35}, алкоголятов натрия ³⁶⁻³⁹ и в отдельных случаях пирофорного свинца ⁴⁰, окиси магния, свинца, ацетатов кадмия, цинка, кобальта или смеси окисей и ацетатов этих металлов ⁴¹.

Эфиры борной ⁴², кремниевой ⁴³⁻⁴⁶, титановой ⁴⁷⁻⁴⁹, сурьмянистой ⁵⁰, мышьяковистой ^{51, 52} и фосфорных кислот также вступают в реакции переэтерификации, однако эти реакции изучены значительно меньше.

II. ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ СРЕДНИХ ФОСФИТОВ

Эфиры кислот трехвалентного фосфора легко вступают в реакцию переэтерификации, причем, в зависимости от условий ее проведения, строения исходных реагентов и, что особенно важно, их соотношения, она протекает с участием всех эфирных групп или только части их. В первом случае образуются симметричные эфиры, во втором — смешанные:



Наиболее подробно реакция изучена на примере алкоголиза триэтилфосфита.

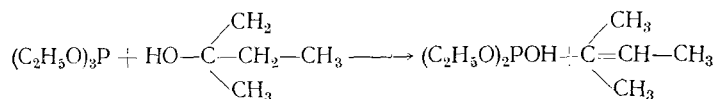
Впервые исчерпывающую переэтерификацию триэтилфосфита изучили Арбузов и Виноградова; при молярном соотношении фосфит : спирт, близком к 1 : 3—1 : 4, в присутствии ортофосфорной кислоты они получили с выходами 30—50% тригексил-, триэктил-, тринонил-, трицетил- и трициклогексилфосфиты⁵³. Сравнительно небольшой выход продуктов полной переэтерификации объясняется тем, что при указанном соотношении реагентов образуются в значительных количествах смешанные фосфиты. Это обстоятельство в дальнейшем было подтверждено и другими исследователями, которые проводили реакцию в присутствии алкоголятов натрия⁵⁴. Оказалось, что даже при соотношении фосфит : спирт более чем 1 : 5, в продуктах реакции обнаруживаются несимметричные фосфиты⁵³⁻⁵⁶. При соотношении фосфит : спирт, равном 2 : 1⁵⁵, реакция может быть остановлена на первой стадии, т. е. на образовании главным образом продуктов монозамещения.

Образующиеся при этом смешанные фосфиты, $(RO)_2POR'$, могут вступать в реакцию с другим спиртом, образуя фосфиты, содержащие три различных алкоксигруппы⁵⁴:



Производные низших спиртов неустойчивы и легко диспропорционируют при перегонке. Смешанные эфиры с остатками высших спиртов более стойки к диспропорционированию: бутилдигексилфосфит при перегонке практически не изменяется⁵⁴.

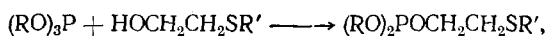
Большое влияние на характер переэтерификации оказывает строение исходного спирта. В то время как алкоголиз триалкилфосфитов первичными и вторичными спиртами протекает нормально, при взаимодействии триэтилфосфита с трет.-амиловым спиртом были выделены диэтилфосфит и амилен⁵⁵:



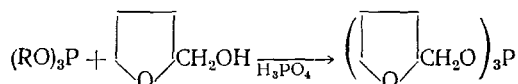
При этом не было установлено, происходит ли вначале частичная переэтерификация с образованием моноизоамилдиэтилфосфита и затем его распад на амилен и диэтилфосфит, или имеет место дегидратация спирта и гидролиз исходного фосфита.

Алкоголиз спиртами с электроотрицательными заместителями (три-β-хлорэтанол, три-β-фторэтанол) происходит крайне вяло: с три-β-фторэтанолом удается выделить лишь 4% продукта монопереэтерификации⁵⁵,

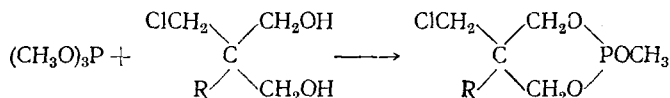
с β -алкилтиоэтиловыми спиртами, обладающими менее кислыми гидроксилами, этот процесс происходит значительно лучше⁵⁷⁻⁵⁹:



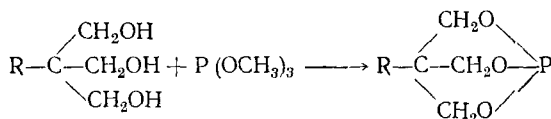
а с тетрагидрофуруриловым спиртом получается с хорошим выходом продукт полной переэтерификации⁶⁰:



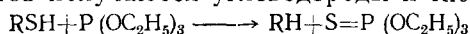
Триалкилфосфиты переэтерифицируются не только одноатомными, но и многоатомными спиртами. Однако данные по этому вопросу малочисленны и недостаточно обоснованы. Например, имеются указания, что в случае использования гликоля получаются полиэферы^{61, 62}, хотя в работе не приводятся условия синтеза и доказательства строения образующихся веществ. Вполне возможно, что в данном случае были получены циклические фосфиты, как и при переэтерификации триметилфосфита монохлоргидринами триметилалканов⁶³:



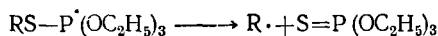
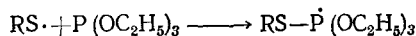
При взаимодействии триалкилфосфитов с триметилалканами образуются продукты полной переэтерификации — бициклические фосфиты, синтез которых другими способами затруднителен⁶³:



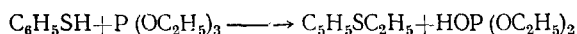
Фосфиты не переэтерифицируются меркаптанами; при взаимодействии этих реагентов получаются углеводороды и тионфосфаты⁶⁴⁻⁶⁶:



Реакция катализируется свободными радикалами и, по-видимому, протекает по радикальному механизму:

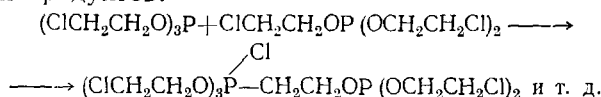


Тиофенол реагирует с триэтилфосфитом с образованием диэтилфосфита и фенилэтилсульфида⁶⁵:

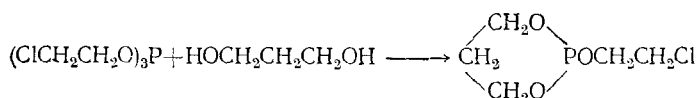


Фосфиты более сложного строения также способны вступать в реакции переэтерификации. Имеются указания, что три-(β -хлорэтил)-фосфит легче, чем триэтилфосфит, полностью переэтерифицируется 2-этилгексанолом и бензиловым спиртом даже в отсутствие катализатора^{62, 67}, однако конкретные данные о выходах конечных продуктов алкоголиза отсутствуют. Сообщалось⁶⁷, что наряду с реакцией переэтерификации происходит алкилирование три-(β -хлорэтил)-фосфита и образуется смесь труд-

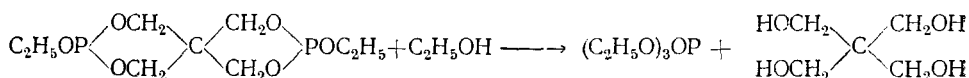
норазделимых продуктов:



Реакция три-(β-хлорэтил)-фосфита с 1,3-пропиленгликолями приводит к образованию циклического фосфита⁶⁸:

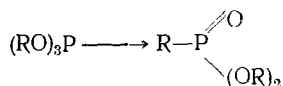


Другим примером алкоголиза сложного фосфита является переэтерификация бициклического эфира пентаэритрита и этилфосфористой кислоты, протекающая также в более мягких условиях, чем с простейшими фосфитами⁶⁹:

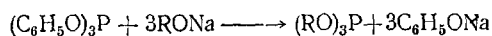


Переэтерификацию триарилфосфитов изучали главным образом на примере реакций трифенилфосфита с одноатомными спиртами, гликолями и многоатомными фенолами. Было показано, что реакция также протекает ступенчато, но в более мягких условиях, чем в случае триалкилфосфитов.

Следует отметить, что первые данные о возможности переэтерификации эфиров фосфорсодержащих кислот были получены в 1917 г. Миллобендзским и Шульгиным при использовании трифенилфосфита⁷⁰. Эти исследователи вначале пытались переэтерифицировать трифенилфосфит метиловым и пропиловым спиртами при нагревании в стеклянных трубках, но получили отрицательные результаты; в условиях опыта проходила изомеризация образующихся триалкилфосфитов в алкилфосфонаты:



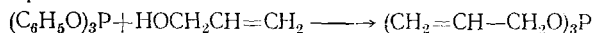
Продукт полной переэтерификации удалось получить лишь при использовании вместо спиртов их алкоголятов⁷⁰:



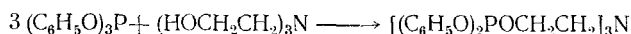
Значительно позже появилось сообщение о синтезе триметил- и триэтилфосфитов методом полной переэтерификации триарилфосфитов спиртами⁷¹. При этом отмечали, что реакция проходит гладко в присутствии окисей кальция или свинца, фенолятов или алкоголятов натрия. По нашим данным, при переэтерификации триарилфосфитов метанолом и этанолом образуется трудноразделимая смесь продуктов⁷². Удовлетворительные выходы продуктов полной переэтерификации (60—99%) достигнуты лишь при использовании в этой реакции спиртов, содержащих 6 и более углеродных атомов и β-нафтола.

Частичная переэтерификация триарилфосфитов изучена более обстоятельно⁷³⁻⁷⁶. Реакцией трифенил- и трикрезилфосфитов с бутиловым, октиловым, цетиловым и циклогексиловым спиртами при молярном соотношении реагентов 1:1 получены диарилалкилфосфиты. Смешанные фосфиты с остатками высших спиртов, например цетилового, нашли применение в качестве антиоксидантов смазочных масел^{73,74}.

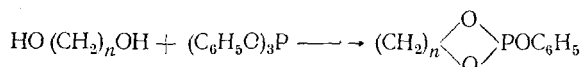
Триарилфосфиты легко перезэтерифицируются различными замещенными спиртами. Полнота перезэтерификации находится в зависимости от соотношения реагентов. При использовании аллилового и β -метилаллилового спиртов при соотношении фосфит : спирт, близком 1 : 6, получают триалкенилфосфиты ⁷⁷:



При меньшей концентрации спирта в продуктах реакции обнаружены смешанные алкениларилфосфиты. Алкоголиз триарилфосфитов алканолaminaми при соотношении один моль фосфита на каждый эквивалент алканолamina дает продукты частичного замещения ⁷⁸:

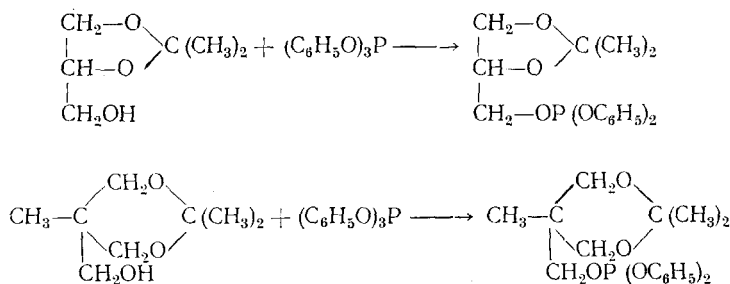


Реакция трифенилфосфита с гликолями приводит к образованию циклических фосфитов ⁷⁹:



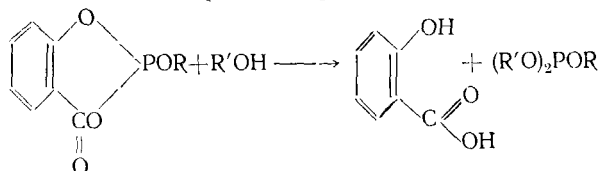
При использовании гликолей с пространственно удаленными гидроксилами ($n > 5$) отмечено образование полимерных продуктов, которые, однако, не были охарактеризованы.

При перезэтерификации трифенилфосфита изопропилиденовыми производными глицерина и метриола при молярном соотношении 1 : 1 с высокими выходами образуются изопропилидентриоломонофосфиты, причем перезэтерифицируется только одна эфирная группа фосфита ⁸⁰:

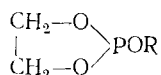


Реакцией трифенилфосфита с целлюлозой при 130—135° получена фосфорилированная клетчатка с содержанием фосфора до 5—6% ⁸¹. При использовании в этой реакции двух- и трехатомных фенолов образуются с хорошими выходами сетчатые или разветвленные полиариленфосфиты ⁸². В качестве фенольной компоненты использовались: гидрохинон, 4,4-диоксидифенил-2,2-пропан и оксигидрохинон. Реакция фенолиза осуществляется достаточно легко и сопровождается выделением близкого к теоретическому количества фенола. Применение катализаторов мало влияет на перезэтерификацию и качество полимеров. Полиариленфосфиты сетчатого строения представляют собой неплавкую прочную стеклообразную массу, нерастворимую в органических растворителях.

Эфиры салицилалкоксифосфористой кислоты реагируют со спиртами с образованием смешанного триалкилфосфита и салициловой кислоты ⁸³:



Вероятно, на первой ступени реакции происходит разрыв ангидридной связи с образованием диалкилсалицилфосфита, после чего следует переэтерификация ароматического радикала эфира. Реакция проходит энергично с этиловым, изоамиловым спиртами и этиленгликолем. В последнем случае образуется циклический эфир:



III. ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ КИСЛЫХ ФОСФИТОВ

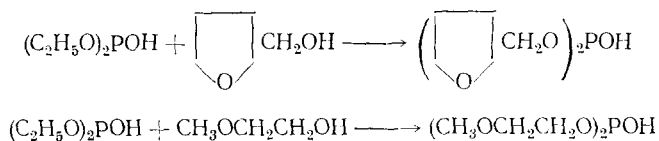
Диалкил- и диарилфосфиты, аналогично средним фосфитам, переэтерифицируются одноатомными спиртами, гликолями и многоатомными фенолами. Реакция протекает ступенчато (полная и частичная) и может быть оборвана на стадии образования несимметричных фосфитов.

Полную переэтерификацию диалкилфосфитов использовали впервые Арбузов и Виноградова для синтеза высших диалкилфосфитов⁴³. При молярном соотношении фосфит : спирт, равном 1 : 2, в присутствии ортофосфорной кислоты они получили симметричные диалкилфосфиты в смеси со значительными количествами несимметричных фосфитов — продуктов частичного алкоголиза.

При взаимодействии диалкилфосфитов с циклогексанолюм, бензиловым спиртом, 2-октанолюм и этиленгликолем получалась сложная смесь, из которой не удалось выделить индивидуальные вещества. Позднее было установлено, что образование продуктов переэтерификации ускоряется в присутствии щелочных катализаторов и увеличении молярного соотношения спирт : фосфит⁸⁴⁻⁸⁶. При соотношении фосфит : спирт, равном 1 : 3, в присутствии алкоголята натрия симметричные диалкилфосфиты были получены с выходом 70—90%⁸³.

Полная переэтерификация диалкилфосфитов алифатическими спиртами гладко протекает в ксилоле (с выходами до 85%) и в отсутствие катализаторов⁸⁷. Этим способом получены ди-(2-этилгексил)-фосфит и ди-β-хлорэтилфосфит; последний в присутствии ортофосфорной кислоты без растворителя образуется с выходом только 43%⁸⁸.

Переэтерификацией диэтилфосфита тетрагидрофуруриловым спиртом и метилцеллозольвом в присутствии натрия получены продукты полного замещения с выходами 44%⁸⁹ и 60,5%⁸⁸:



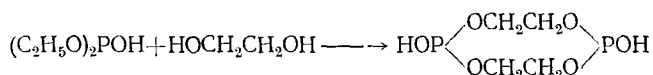
При обработке диэтилфосфита этиленциангидрином при соотношении фосфит : спирт, равном 1 : 3, в присутствии фосфорной кислоты получен продукт полной переэтерификации с выходом 30%⁸⁸. Следует отметить, что реакция треххлористого фосфора с этиленциангидрином приводит к сложной смеси продуктов, которую почти невозможно разделить⁹⁰.

Описано полное замещение алкоксильных групп при переэтерификации простейших диалкилфосфитов спиртами, содержащими этиленовые и ацетиленовые связи⁹¹. Аналогично протекает реакция ди-(β-хлорэтил)-фосфита с 2-этилгексанолюм-1⁶⁷. Алкоголиз диалкилфосфитов проходит тем легче, чем выше электрофильность заместителей в их эфирных группах. Так, если диэтилфосфит переэтерифицируется дециловым спиртом при 160—170°, то ди-β-хлорэтилфосфит при 140—150°, а ди-β-фторэтилфосфит при 120—130°⁸⁸.

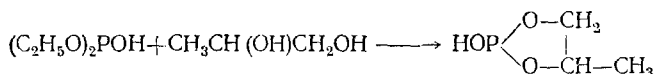
При молярном соотношении реагентов 1 : 1 в присутствии ортофосфорной кислоты, алкоголята натрия, или в отсутствие катализатора образуются смешанные диалкилфосфиты с выходом 24—45%^{43, 85, 92}.

Несимметричные фосфиты можно применять для получения разнообразных несимметричных эфиров фосфорной и фосфиновых кислот⁹³, отдельные представители которых обладают физиологической активностью.

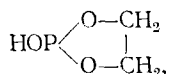
Большой интерес представляет переэтерификация диалкилфосфитов гликолями. Реакции диэтилфосфита с этиленгликолем посвящен ряд работ, однако данные различных исследователей противоречат друг другу. Сообщалось, что при действии на диэтилфосфит этиленгликоля в присутствии натрия получается *бис*-фосфит с десятичленным циклом⁶⁸:



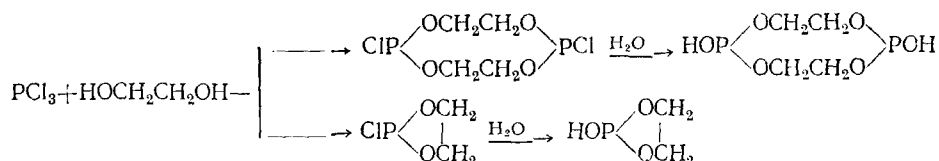
а при действии других гликолей, в частности, 1,2-пропандиола — фосфит с пятичленным циклом:



В ряде других работ указывается, что в результате переэтерификации диалкилфосфитов гликолями, главным образом этиленгликолем (в сходных условиях), получают полимерные продукты⁹⁴⁻⁹⁶. Однако во всех случаях не приводятся доказательства строения образующихся продуктов. В то же время при переэтерификации диэтилфосфита гликолем нельзя исключить образование линейного *бис*-фосфита — продукта частичной переэтерификации $C_2H_5OP(OH)OCH_2CH_2OP(OH)OC_2H_5$ и циклического пятичленного фосфита:



близких по составу к циклическому десятичленному *бис*-фосфиту. Линейный *бис*-фосфит неизвестен; циклические моно- и дифосфиты ранее получались из одних и тех же исходных веществ в аналогичных условиях⁹⁷⁻¹⁰³, и строение их также не доказано:

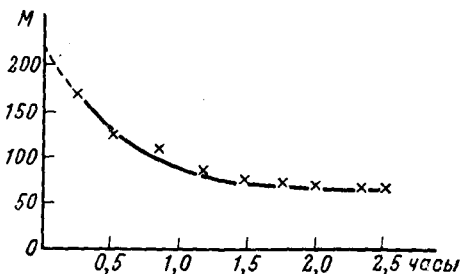


В дальнейшем в результате подробного изучения этой реакции было показано¹⁰⁴, что при соотношении диэтилфосфита и гликоля 1 : 1, температуре реакционной массы 135—140° (200 мм) в присутствии натрия получается вещество, почти полностью перегоняющееся в вакууме. По

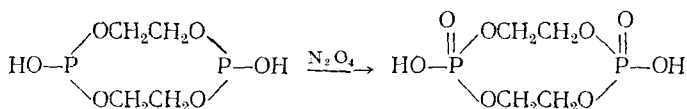
данным элементарного анализа и молекулярному весу * оно отвечало циклическому десятичленному бис-фосфиту.

Тот же продукт получается при действии этиленгликоля на ди-(β-хлорэтил)-фосфит.

Рис 1. Зависимость молекулярного веса (M) диэтилен-бис-фосфита от времени хранения раствора

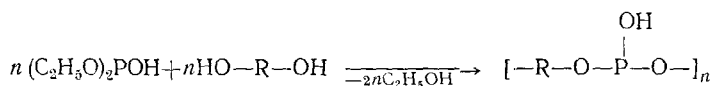


Циклический бис-фосфит при окислении двуокисью азота превращается в соответствующий бис-фосфат, который титруется как двухосновная кислота:



При перезэтерификации диэтилфосфита диэтиленгликолем, тетраэтиленгликолем, гексаэтиленгликолем, пропиленгликолем-1,2; бутиленгликолем-1,3; бутиленгликолем-1,4; 2-бутиндиолом-1,4 и диэтаноламином⁹⁶ образуются полиэферы, состоящие из 2—3 остатков исходных веществ.

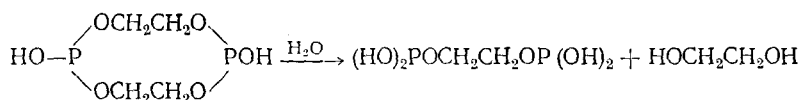
Высокомолекулярные полифосфиты легко образуются при реакции диэтилфосфита и других простейших диалкилфосфитов с гликолями, обладающими пространственно-разобщенными гидроксильными или неустойчивыми в конформациях со сближенными гидроксильными^{105, 106}:



Положительные результаты получены при использовании следующих гликолей: пентандиола-1,5; гександиола-1,6; диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, диэтанолов, пентафторпентандиола-1,5; -1,4; 3,6-диангидросорбита, *p*-диоксиметилбензола, дихлоргидрина пентаэритрита. При реакции с 1,4-диолами получить полифосфиты не удалось. Вероятно, в этом случае происходит дегидратация гликоля с образованием тетрагидрофурана.

* Определение молекулярного веса производили в воде криоскопическим методом. Величина молекулярного веса зависит от времени хранения раствора; максимальная величина 220 (найденная методом экстраполяции) уменьшается до 60 и затем длительное время остается неизменной (рис. 1).

Это обстоятельство, по-видимому, объясняется гидролизом циклического бис-фосфита:



Титрованием гидролизата установлено, что образующийся при омылении бис-фосфита продукт является двухосновной кислотой.

Синтез полифосфитов проводили при нагревании эквимолекулярной смеси реагентов с каталитическим количеством металлического натрия в токе инертного газа при 130—150°, сначала при атмосферном и затем при пониженном давлении (200 мм). Реакция заканчивается за 5—6 часов. Значительно труднее фосфиты переэтерифицируются 1,4-; 3,6-диангидросорбитом и пентафторпентандиолом-1,5. Это обстоятельство, по-видимому, связано в первом случае с тем, что в реакцию вводят вторичный

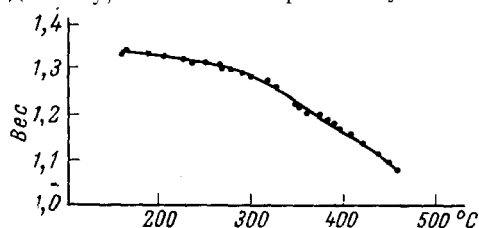


Рис. 2. Термостабильность поли-*p*-кенилденфосфита

спирт, и во втором — тем, что употребляемый гликоль обладает значительно более кислыми свойствами по сравнению с другими диолами. Лучшие результаты получаются при переэтерификации ди-(β-хлорэтил)-фосфита.

Полученные полифосфиты представляют собой густые жидкости или стеклообразные веще-

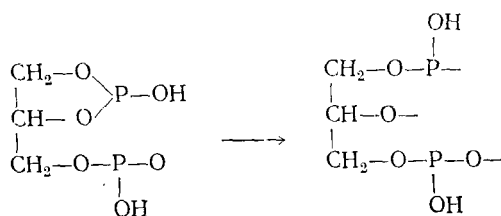
ства, слабоокрашенные в желтый цвет, растворимые в большинстве полярных органических растворителей; полифосфиты, содержащие гетероатом в алкиленовых радикалах, растворимы в воде. Исключение в этом отношении представляет полифосфит, полученный на основе *p*-диоксиметилбензола, который не растворяется ни в одном из известных растворителей. Этот полимер отличается также высокой термической устойчивостью. В условиях продолжительного нагревания он начинает изменяться только при 300—500° (рис. 2).

Молекулярные веса линейных полифосфитов, определенные методом светорассеяния, составляли 23—150 тыс.

С увеличением избытка гликоля в реакционной смеси при переэтерификации образуются полимеры с меньшей удельной вязкостью. Вязкости образующихся продуктов закономерно падают с увеличением избытка гликоля, что, по-видимому, связано с образованием в данных условиях олигомеров.

Таким образом, переэтерификация диалкилфосфитов гликолями является удобным методом синтеза полифосфитов. Однако этот способ в аспекте его практического применения имеет тот недостаток, что многие гликоли являются еще сравнительно труднодоступными соединениями. Интерес с этой точки зрения вызывает использование доступных полиолов: глицерина и пентаэритрита^{106, 107}.

Молекулярные веса полученных полифосфитов обычно не превышали 1000—1500, что, по-видимому, обусловлено примесью в полиэфирах циклических фосфитов полиолов. Циклические эфиры при длительном хранении и нагревании превращаются в полимерные соединения, так как удельные вязкости растворов веществ после этого сильно возрастают. Так, например, продукт, полученный из глицерина и диэтилфосфита, с удельной вязкостью 0,36, после двухмесячного хранения почти удвоил вязкость, а при нагревании в течение 10 час. при 175—180° повышает вязкость до 0,50 и после 20 час. нагревания — до 0,74.



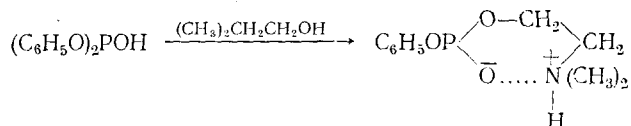
При переэтерификации диэтилфосфита целлюлозой при 160—165° в присутствии натрия образуется фосфит целлюлозы с содержанием фосфора до 6,4%⁸¹.

При переэтерификации диалкилфосфитов двухатомными фенолами были получены полиариленфосфиты^{106, 108—110}.

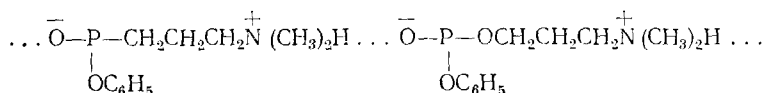
Реакцию переэтерификации диарилфосфитов изучали только на примере дифенилфосфита. Этот фосфит почти количественно переэтерифицируется бутиловым, изоамиловым, гексиловым, октиловым, нониловым и дециловым спиртами уже при 100° без отгонки фенола из реакционной смеси в процессе синтеза^{111, 112}. Время процесса зависит от молекулярного веса применяемого спирта и колеблется обычно в пределах 4—10 часов. Синтез гладко протекает как в присутствии катализатора (натрия), так и без него. Выходы продуктов полной переэтерификации составляют 90—95%. Однако следует отметить, что опыты, проведенные нами, в описанных условиях не дали положительных результатов.

Дифенилфосфит легко реагирует с замещенными спиртами¹¹¹; например, при реакции с этиленхлоргидрином и этиловым эфиром гликолевой кислоты были получены продукты полной переэтерификации с выходами соответственно 93 и 94%.

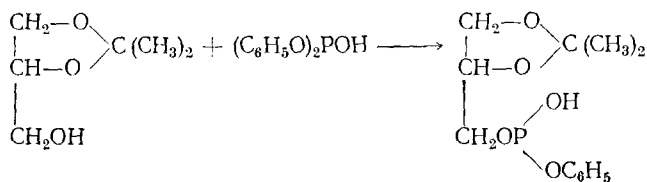
Также легко протекает переэтерификация дифенилфосфита аминокислотами. Например, при смешении эквимолекулярных количеств дифенилфосфита и диметиламиноэтанола наблюдается саморазогревание и выделяется 1 г-моль фенола; при этом образуется кристаллический продукт с выходом, близким к количественному. Вещество растворимо в воде и легко окисляется. Учитывая это обстоятельство, а также данные элементарного анализа, можно предположить, что вещество является внутренней солью фенилдиметиламиноэтилфосфита:



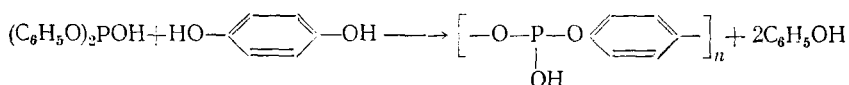
Иодметилат диэтиламиноэтанола вступает в реакцию труднее. При алкоголизе дифенилфосфита диметиламинопропанолом в аналогичных условиях образуется густое масло, которое не кристаллизуется при длительном стоянии. Полученное вещество растворимо в некоторых полярных органических растворителях, например, в *p*-крезоле. Молекулярный вес вещества, определенный криоскопически (в *p*-крезоле), оказался равным 4000. Строение полимера не было выяснено. По аналогии с продуктом переэтерификации дифенилфосфита диметиламиноэтанола в данном случае можно предположить образование полимера следующего строения:



При алкоголизе дифенилфосфита изопропилиденовыми производными глицерина и метриола с хорошими выходами образуются изопропилидентриолофосфиты⁸⁰:

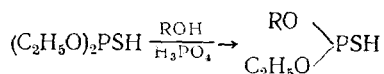


Переэтерификацией дифенилфосфита α -метил-, N-фенил-, α -пропил-глюкозидами получены сетчатые полифосфиты¹¹³. При реакции дифенилфосфита с гидрохиноном образуется полиариленфосфит⁸²:



Кислый полиариленфосфит неустойчив к гидролизу как в нейтральной, так и в кислой или щелочной среде.

Диэтилтиофосфит переэтерифицируется спиртами значительно труднее, чем диалкил-(диарил)-фосфиты: в этом случае образуются продукты лишь частичного замещения с выходами 32—39%¹¹⁴:



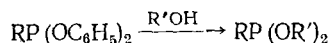
IV. ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ ФОСФИНИТОВ

Переэтерификации средних эфиров алкилфосфинистых кислот посвящено небольшое число работ. Описана полная переэтерификация диэтилового эфира бутилфосфинистой кислоты бутиловым спиртом в присутствии металлического натрия, проходящая легче, чем в случае фосфитов¹¹⁵. Переэтерификация простейших фосфинитов замещенными спиртами, содержащими электрофильные группы, проходит в более жестких условиях⁸⁸; выходы продуктов полной переэтерификации при этом значительно снижаются. Так, диэтиловый эфир фенилфосфинистой кислоты переэтерифицируется этиловым эфиром гликолевой кислоты, тетрагидрофурфуриловым и фурфуриловым спиртами в присутствии натрия с выходами 40,7; 61,5 и 19,2% соответственно. В отсутствие катализаторов алкоголиз фосфинитов приводит к образованию смеси продуктов полной и частичной переэтерификации^{58, 116}. Несимметричные фосфониты, полученные переэтерификацией эфиров фосфинистых кислот β -алкилтиоэтанолом, были использованы для синтеза систоксов^{58, 117}.

Исследована реакция полипереэтерификации диметилового и диэтилового эфиров фенилфосфинистой кислоты и диэтилового эфира этилфосфинистой кислоты различными гликолями¹¹⁸. Использовались эквимолекулярные соотношения реагентов. Скорость и степень завершенности реакции убывает в ряду этиленгликоль, диэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль. Установлено, что реакция идет через стадию образования циклических эфиров фосфинистых кислот.

Изучена переэтерификация диэтилового эфира фенилфосфинистой кислоты глицерином и пентаэритритом¹⁰⁷. Процесс проводили при различных соотношениях реагентов и в различных температурных условиях. Лучшие результаты получали, когда реакцию проводили при 140°. Полученные полимеры представляют собой густые вязкие жидкости или стеклообразные массы, окрашенные в желтый и светло-коричневый цвет, не растворимые в воде, и растворимые в бензоле и дихлорэтаноле; многие полиэфиры растворимы в этиловом спирте и диметилформамиде. Весьма склонен к переэтерификации ди- β -хлорэтиловый эфир фенилфосфинистой кислоты¹¹⁹. Этот фосфинит вступает в реакцию уже при 30—40°.

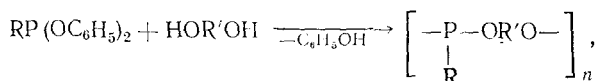
Легко вступают в реакцию переэтерификации фениловые эфиры алкил-(арил)-фосфинистых кислот⁷²:



Выходы продуктов полной переэтерификации составляли 78—84%.

Дифениловые эфиры метил- и фенилфосфинистой кислот были с успехом использованы для фосфорилирования различных нуклеотидов¹²⁰ и глюкозидов¹¹³. В первом случае были получены смешанные эфиры, во втором — сетчатые полифосфиниты.

Перезэтерификацией ароматических эфиров фосфинистых кислот двух- и трехатомными фенолами были получены полиариленфосфиниты⁸²:

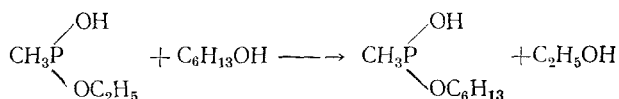


где $\text{R} = \text{CH}_3$; C_6H_5 ; $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_4 =$; $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4$; $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$.

В качестве фосфорной компоненты применяли дифениловые эфиры метил- и фенилфосфинистых кислот; фенольной — гидрохинон, *p,p'*-диоксидифенил и 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропан. Реакция фенолиза осуществляется достаточно легко и сопровождается выделением близкого к теоретическому количеству фенола. Выходы полифосфинитов близки к количественным.

Перезэтерификация эфиров диалкилфосфинистых кислот почти не изучена. Имеется лишь одно указание о том, что алкоголиз пропилового эфира и дипропилфосфинистой кислоты этиленциангидрином, этаноламином и фурфуроловым спиртом в присутствии натрия дает продукты полной перезэтерификации с выходами 44,3; 28,4 и 36,3%⁸⁸.

Подробнее изучена перезэтерификация кислых эфиров метилфосфинистой кислоты. Зависимость реакции от температурных условий, соотношения реагентов и катализаторов исследована на примере взаимодействия моноэтилового эфира метилфосфинистой кислоты с гексано-**1**¹²¹:



Лучшие результаты получаются, если перезэтерификацию проводить при 150—160°, соотношении реагентов 1 : 1 и в присутствии катализатора — металлического натрия. Температура реакции может быть несколько снижена, если процесс вести в небольшом вакууме. Однако выход фосфинита при этом уменьшается. Кроме металлического натрия, положительный, хотя и меньший, каталитический эффект оказывал борат цинка; хлористый цинк, ортофосфорная кислота и хлористый алюминий затрудняют перезэтерификацию.

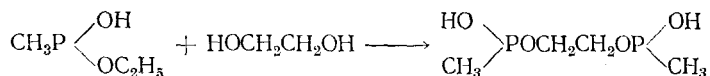
Перезэтерификация фосфинитов протекает тем лучше, чем меньше атомный вес алкоксила. В оптимальных условиях (за 5 часов) выходы продуктов перезэтерификации с гексано-**1** были равны для этилового и изопропилового эфиров метилфосфинистой кислоты соответственно 71,5 и 44,4%. Исключение из этого правила составляет метиловый эфир метилфосфинистой кислоты (выход 64,3%), частично разлагающийся в условиях реакции.

Реакция перезэтерификации легче всего протекает с первичными спиртами, хуже — со вторичными спиртами¹²¹. Попытки осуществить алкоголиз с третичными спиртами (на примере диметилбутилкарбоната) не увенчались успехом.

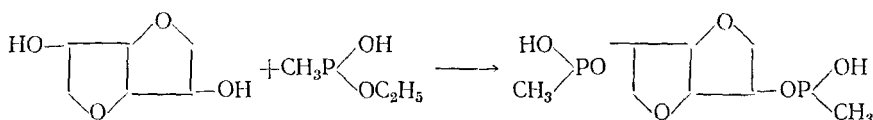
При исследовании перезэтерификации моноэтилового эфира метилфосфинистой кислоты спиртами, содержащими функциональные группы, было найдено, что выход эфира существенно зависит от характера заместителя и его положения в молекуле спирта; чем электрофильнее заместитель и чем ближе он расположен к атому углерода, несущему гид-

роксил, тем труднее осуществляется реакция переэтерификации⁸⁸. Так, этиленхлоргидрин реагирует труднее (выход 45%), чем γ -хлорпропиловый спирт (60%); фурфуриловый спирт (10%) хуже, чем тетрагидрофурфуриловый (69,7%) и т. д. Алкоголиз моноэтилметилфосфината метилцеллозольвом и аминоэтанолам протекает легко; выходы продуктов переэтерификации составляли соответственно 70 и 100%.

Моноэтиловый эфир метилфосфинистой кислоты гладко реагирует с гликолями, образуя с хорошими выходами бис-эфиры метилфосфинистой кислоты¹²², например:



Аналогично протекает реакция в случае 1,4-, 3,6-диангидроманнита:



Так же протекает реакция с 1,2-, 3,4-диизопропилиденгалактозой¹²³.

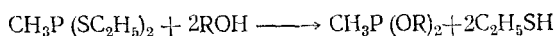
Переэтерификация моноэтилового эфира метилфосфинистой кислоты 1,4-, 3,6-диангидросорбитом протекает в более жестких условиях и приводит только к монофосфиниту диангидросорбита. При использовании в этой реакции изопропилиденовых производных глицерина и метриола с высокими выходами образуются изопропилидентриолофосфиниты⁸⁰.

Переэтерификацию кислого эфира метилфосфинистой кислоты этиленгликолем с участием только одного гидроксила провести не удалось; во всех случаях, даже при большом избытке этиленгликоля, образуется только бис-фосфинит¹²².

Полученные бис-фосфиниты представляют собой густые жидкости или твердые вещества, перегоняющиеся без разложения только в глубоком вакууме. Эти соединения плохо растворимы в большинстве обычных растворителей; простейшие из них растворимы в воде и спирте¹²⁴.

При переэтерификации монометилового и моноэтилового эфиров метилфосфинистой кислоты целлюлозой получена фосфорилированная клетчатка с высоким содержанием фосфора (до 19,1%), а с инулином удалось получить фосфорилированный полисахарид с содержанием фосфора до 23%⁸¹.

Дитиолоэтилметилфосфинит реагирует как с первичными, так и вторичными спиртами с образованием эфиров метилфосфинистой кислоты¹²⁵:

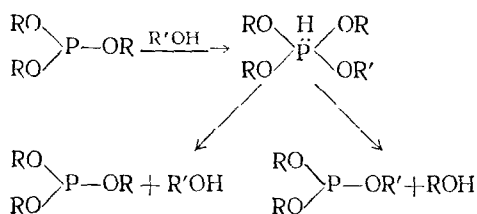


Выход фосфинитов не превышал 25—50% и был ниже, чем в случае переэтерификации кислых эфиров фосфинистых кислот. Это обстоятельство, по-видимому, объясняется тем, что выделяющийся в процессе реакции меркаптан и продукт его окисления — дисульфид взаимодействуют с фосфинитом с образованием сложной смеси веществ.

V. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ЭФИРОВ КИСЛОТ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

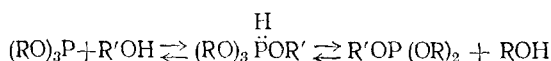
Механизм реакции переэтерификации эфиров кислот трехвалентного фосфора подробно не изучался. Предполагается^{55, 121}, что механизм этой реакции состоит в чередующихся процессах присоединения протона

к атому фосфора, алкоксил-аниона — к фосфоний-катиону и отщепления спирта от промежуточного продукта с пятивалентным фосфором с образованием исходного или другого фосфита или фосфинита:



Косвенным подтверждением образования промежуточного продукта присоединения являются данные по изучению механизма реакции Арбузова и ее различных вариантов, а также экспериментальные материалы по алкоголизу эфиров кислот трехвалентного фосфора.

Первый акт реакции является необходимым, но недостаточным для осуществления переэтерификации фосфита (фосфинита). Образовавшийся аддукт, как показано выше, может расщепляться по двум направлениям. При алкоголизе любого фосфита любым спиртом устанавливается равновесие:



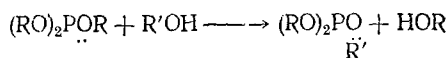
Переэтерификация произойдет в том случае, если равновесие сдвинуто вправо, т. е. если отщепится от аддукта алкоксил (или остаток фенола) исходного фосфита, а не алкоксил спирта, взятого для переэтерификации. Таким образом, решающее влияние на процесс переэтерификации оказывает второй акт реакции — расщепление продукта присоединения, который, по-видимому, определяет не только направление реакции, но и ее скорость.

Решение вопроса о том, какая молекула спирта будет отщепляться от промежуточного продукта, находится в прямой зависимости от электрофильности алкокси(фенокси)-групп, входящих в его состав. Очевидно, чем электрофильнее алкоксил, тем предпочтительнее он будет отщепляться вместе с протоном в виде «более кислого» спирта. Следовательно, при получении фосфитов методом переэтерификации желательно брать исходный фосфит с алкоксигруппами более электрофильными, чем алкоксил спирта, употребляемый в реакции.

Все сказанное находится в соответствии с данными, полученными по переэтерификации диэтилфосфита, ди-(β-хлорэтил)-фосфита, ди-(β-фторэтил)-фосфита, дифенилфосфита деканолом; диэтилфосфита — этиленциангидрином, этиленхлоргидрином, метилцеллозольвом; моноэтилового эфира метилфосфинистой кислоты — аминоэтанолом, метилцеллозольвом, этиленциангидрином, γ-хлорпропанолом и др.

Равновесие реакции переэтерификации можно сдвинуть вправо и путем отгонки выделяющегося спирта. Этим приемом широко пользуются при получении разнообразных фосфитов, когда выделяющийся спирт кипит ниже исходного.

Другой возможный механизм заключается в атаке атома кислорода алкилкатионом (образующимся в результате гетеролитического расщепления спирта) и одновременного выделения алкилкатиона исходного эфира⁵⁵:



Однако это направление реакции имеет второстепенное значение, так как при переэтерификации *l*- и *d*-бутанолами-2 и оптически активным неопентанолом получают фосфиты, дающие при гидролизе спирты, в первом случае — с 75% оптической активности от первоначальной, и во втором, — 100%. В том случае, если бы реакция протекала только по второму направлению, при гидролизе продуктов переэтерификации должны были бы образоваться оптически неактивные спирты.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. K. Doolittle, The technology of solvents and plasticizers, N. Y., 1954.
2. H. R. Gamroth, R. E. Haiton, W. E. Weesher, Ind. Chem., **46**, 208 (1954).
3. R. Dumon, Chim. et Ind., **80**, 402 (1958).
4. H. Wells, J. Williamson, Rept. Atomic Energy Res. Establ., **1958**, NE/R 2518; РЖХим., **1959**, 73150.
5. R. M. Wagner, и другие, Ind. Eng. Chem., **51**, 45 (1959); РЖХим., **1959**, 31208.
6. T. H. Siddal, Ind. Eng. Chem., **51**, 41 (1959).
7. R. Larson, Scient. Lubricat. **10**, 12 (1958).
8. Г. В. Виноградов, М. М. Кусаков, Ю. С. Заславский, Э. А. Разумовская, Вестник АН СССР, **1955**, № 9, 36.
9. Е. Л. Гефтер, Фосфоросодержащие мономеры и полимеры, Изд. АН СССР, 1960, стр. 252.
10. И. Д. Неклесова, М. А. Кудрина, Изв. Казанского филиала АН СССР, сер. хим. наук, **4**, 83 (1957).
11. K. S. Sugiura, Cancer Res. **15**, 38 (1955).
12. P. A. Eichhorh, K. V. Huffman, J. J. Olsson, Ann. N. Y. Acad. Sci., **58**, 1172 (1954).
13. Ам. пат. 2901503 (1959); РЖХим., **1961**, 21Л218.
14. А. Тодд, Перспективы развития органической химии, М., ИЛ, 1959.
15. Хигаси, Симма, Кинумаки, Bull. Japan Soc. Scient. Fisheries, **20**, 328 (1954); РЖХим., **1956**, 59482.
16. L. A. Jedeikin, S. Weinhouse, Arch. Biochem. Biophys., **50**, 134 (1954); C. A., **48**, 9436c (1954).
17. П. В. Афанасьев, Б. А. Талмуд, Д. А. Талмуд, ДАН, **90**, 619 (1953).
18. W. Graussmann, H. Enders, A. Steber, Naturforsch., **9b**, 513 (1954); C. A., **49**, 7024C (1955).
19. A. E. Beiley, Proc. Research Conf., Council on Research, Am. Meat Institute, Univ. Chicago; C. A., **48**, 901a (1954).
20. Пат. США 2688629 (1954); C. A., **49**, 1349e (1955).
21. С. М. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 64.
22. A. Verley, Bull. Soc. Chim. France, **41**, 788f (1927).
23. С. М. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд. АН СССР, 1958.
24. Бельг. пат. 527076 (1954); C. A., **49**, 3559v (1955).
25. F. R. Ayerbe, J. A. Fiestas Ros de Ursinos, A. R. Sáenz, Anales real soc. espan. fis. y quim., **50b**, 427 (1954); C. A., **49**, 3555i (1955).
26. B. Takigawa, J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect., **55**, 345 (1952); C. A., **48**, 11294h (1954).
27. D. K. Choudhury, B. K. Mukherji, Science and Culture, **20**, 48 (1954); C. A., **49**, 4307b (1955).
28. D. K. Choudhury, B. K. Mukherji, Science and Culture, **19**, 411 (1954); C. A., **48**, 11086i (1954).
29. J. Cason, K. L. Rinehart, Jr. S. D. Thornton, Jr., J. Org. Chem., **18**, 1594 (1953); C. A., **48**, 13627d (1954).
30. A. R. Bader, H. A. Vogel, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3992 (1952).
31. Ам. пат. 2693477 (1954); C. A., **49**, 14817i (1955).
32. M. Harfenist, R. Baltzly, J. Am. Chem. Soc., **69**, 362 (1947).
33. W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1936**, 1014.
34. Ам. пат. 2693484 (1954); C. A., **49**, 14817 gf (1955).
35. D. Buess-Thiernagand, P. J. C. Fierens, Bull. Soc. Chim. Belg., **61**, 403 (1952); C. A., **47**, 12236i (1953).
36. А. Голлеман, Курс органической химии, ОНТИ, 1957, стр. 93.
37. J. Kloss, Arch. Pharm., **285**, 364 (1952); C. A., **48**, 3911f (1954).
38. K. W. Rosenmund, F. Lumalkowski, E. Gussow, Arch. Pharm., **286**, 324 (1953); C. A., **49**, 8220d (1955).
39. H. Marumo, S. Tomijama, J. Oil Chemists Soc. Japan, **2**, 232 (1953); C. A., **48**, 9721g (1954).
40. C. S. Marvel, J. H. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **72**, 624 (1950); C. A., **45**, 2412d (1951).

41. R. Mihail, R. Istrăţoiu, Al. Lupu, E. Georgescu, Studii şi cercetări chim., **6**, 161 (1958); РЖХим., **1959**, 31208.
42. Англ. пат. 695766 (1953); С. А., **48**, 8811g (1954).
43. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 505; ДАН, **83**, 79 (1952).
44. Ам. пат. 2820806 (1958); РЖХим., **1959**, 87510П.
45. М. Г. Воронков, Г. Б. Карпенко, ЖОХ, **27**, 325 (1957).
46. J. M. Hunsberger, E. D. Amstutz, J. Chem. Soc., **1949**, 2637.
47. Б. А. Арбузов, Т. Г. Шавша, ДАН, **68**, 859 (1949).
48. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, ЖОХ, **22**, 566 (1952).
49. F. Schmidt, Angew. Chem., **24**, 536 (1952); С. А., **47**, 4835C (1953).
50. Г. Камай, Э. Т. Мукменев, ЖОХ, **32**, 2845 (1962).
51. Г. Камай, Н. А. Чадаева, ДАН, **138**, 123 (1961).
52. Г. Камай, Н. А. Чадаева, Химия и хим. технол., **2**, 601 (1959).
53. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 733; **1952**, 865.
54. М. Г. Имаев, ДАН, **112**, 856 (1957).
55. F. W. Hoffman, R. J. Ess, R. P. Usinger, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5817 (1956).
56. Ф. М. Харрасова, Кандид. диссертация КХТИ, Казань, 1956.
57. Пат. ФРГ 935432 (1955); С. А., **50**, 4448g (1956).
58. F. Hoffman, T. Moore, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1150 (1958).
59. Англ. пат. 851590 (1960); РЖХим., **1961**, 131575.
60. Б. А. Арбузов, В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 51.
61. Ам. пат. 2728790 (1955); РЖХим., **1957**, 8808.
62. Англ. пат. 772486 (1957); С. А., **51**, 13919 (1957).
63. W. S. Wads-Werth, W. D. Emmons, J. Am. Chem. Soc., **84**, 610 (1962).
64. F. W. Hoffman, R. J. Ess, T. C. Simmons, R. S. Hanzel, Там же, **78**, 6414 (1956).
65. C. Walling, O. H. Basedow, E. S. Saves, Там же, **82**, 2181 (1960).
66. C. Walling, R. Rabinowitz, Там же, **81**, 1243 (1959).
67. Пат. ФРГ 1011866 (1960); С. А., **54**, 8005e (1960).
68. A. Oswald, Canad. J. Chem., **37**, 1498. (1959).
69. В. П. Кравец, Р. И. Приев, Научн. тр. Узб. с.-х. ин-та, **9**, 21, 217 (1956).
70. T. Milobendzki, K. Szulgin, Chem. Polsk., **15**, 66 (1917); С., **1918**, I, 914.
71. Ам. пат. 2970166 (1961); РЖХим., **1962**, 6H417.
72. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, А. А. Щеголев, М. М. Бутилов, И. Ф. Ребус, ЖОХ, **33**, 899 (1963).
73. Ам. пат. 2280450 (1942); С. А., **36**, 60077 (1942).
74. Ам. пат. 2353558 (1944); С. А., **38**, 6548⁶ (1944).
75. S. R. Landauer, H. N. Rydon, J. Chem. Soc., **1953**, 2224.
76. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, И. И. Сонникова, Л. П. Левитин, ЖПХ, **37**, 1132 (1964).
77. Ам. пат. 2852551 (1958); С. А., **53**, 42121h (1959).
78. Ам. пат. 2841607 (1959); С. А., **53**, 770a (1959).
79. H. N. Rydon, D. C. Ayres, J. Chem. Soc., **1957**, 1109.
80. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Л. В. Хорхояну, И. Г. Щерба, ЖОХ, **34**, 70 (1964).
81. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Высокомол. соед., **4**, 242 (1962).
82. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Л. В. Хорхояну, Р. Г. Гольцова, Там же, **5**, 1799 (1963).
83. Л. В. Нестеров, Р. А. Сибирова, ЖОХ, **31**, 897 (1961).
84. В. К. Кусков, Г. Х. Градис, ДАН, **92**, 323 (1953).
85. М. Г. Имаев, В. Г. Масленников, В. М. Горина, О. С. Крашенникова, ЖОХ, **35**, 75 (1965).
86. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Б. Я. Либман, ЖПХ, **36**, 1853 (1963).
87. E. H. Fields, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1528 (1952).
88. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, ЖОХ, **32**, 3723 (1962).
89. V. Tichu, S. Truchlik, Chem. Zvest. **12**, 345 (1958).
90. H. Witrel, H. Mirbach, K. Dimroth, Angew. Chem. **72**, 75 (1960).
91. Франц. пат. 1162199 (1958); РЖХим., **1961**, 8J118.
92. G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4989 (1951).
93. Ф. Л. Макляев, М. И. Друзин, Авт. свид. 130888 (1960); РЖХим., **1961**, 16J128; Авт. свид. 130504 (1960); РЖХим., **1961**, 17J125.
94. Англ. пат. 796446 (1958); РЖХим., **1959**, 76792П.
95. Франц. пат. 1216521 (1960); РЖХим., **1961**, 6J510.
96. А. Н. Пудовик, Г. В. Евстафьев, Высокомол. соед., **5**, 886 (1963).
97. H. G. Cook, J. D. Hett, B. C. Saunders, D. J. Stacey, H. G. Watson, J. Chem. Soc., **1949**, 2921.
98. P. Carre, C. r., **136**, 756 (1920).
99. H. J. Lucas, F. W. Mitchell, C. N. Scully, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5491 (1950).
100. П. А. Российская, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 509.

101. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, М. И. Ризположенский, Там же, 1948, 208.
102. P. Sagger, Bull., [3], 27, 264 (1902).
103. K. Dimroth, R. Ploch, Chem. Ber., 90, 801 (1957).
104. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, ЖОХ, 33, 1458 (1963).
105. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, С. М. Корнеев, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соед., изд. «Наука», 1963, стр. 68.
106. В. И. Кирилович, И. К. Рубцова, Е. Л. Гефтер, Пластмассы, 7, 20 (1963).
107. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, Л. М. Солнцева, Высокомолекулярные соед., 4, 1219 (1962).
108. Англ. пат. 679834 (1952).
109. Ам. пат. 2900365 (1959); РЖХим., 1962, 15П380.
110. Е. Л. Гефтер, И. К. Рубцова, Авт. свид. 132404 (1960); РЖХим., 1961, 23П200.
111. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, А. А. Щеголев, Б. В. Бушмин, ЖОХ, 32, 3723 (1962).
112. E. N. Walsch, J. Am. Chem. Soc., 81, 3023 (1959).
113. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Т. Н. Лысенко, Сб.: Гетероцепные высокомолекулярные соед., «Наука», М., 1963, стр. 240.
114. А. Н. Пудовик, Н. И. Хлюпина, ЖОХ, 26, 1672 (1956).
115. M. Sander, Ber., 93, 1220 (1960).
116. F. W. Hoffman, R. G. Roth, T. C. Simmons, J. Am. Chem. Soc., 80, 5937 (1958).
117. Ам. пат. 2907787 (1959); РЖХим., 1960, 97907.
118. А. Н. Пудовик, Г. И. Евстафьев, Высокомолекулярные соед., 6, 2139 (1964).
119. Е. Л. Гефтер, И. А. Рубцова, ЖОХ, 34, 92 (1964).
120. Э. Е. Нифантьев, С. М. Марков, А. П. Тусеев, ЖОХ, 34, 3126 (1964).
121. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, ЖОХ, 31, 2367 (1961).
122. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, ЖОХ, 31, 2370 (1961).
123. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, А. А. Щеголев, А. П. Тусеев, ЖОХ, 34, 690 (1964).
124. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, Г. В. Губин, ЖОХ, 31, 2732 (1961).
125. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, ЖОХ, 31, 3174 (1961).