

УДК 547.26'118

ОКСИАЛЦИЛФОСФИНЫ И ОКСИАЛЦИЛФОСФИНОКСИДЫ

К. А. Петров и В. А. Паршина

В статье рассмотрены вопросы конденсации фосфористого водорода, первичных и вторичных фосфинов с алкифатическими и ароматическими альдегидами и кетонами, механизмы реакций, влияние строения исходных веществ на конечные продукты реакций.

Подробно разобраны химические свойства оксиметилфосфонийгалогенидов, оксиметилфосфинов и фосфиноксидов. В частности, реакции 3-валентного фосфора — окисление, присоединение серы, образование четвертичных фосфониевых соединений с галоидными алкилами, окисями олефинов, альдегидами, ненасыщенными кислотами и др. соединениями, а также реакции на подвижный атом водорода оксиметильных групп оксиметилфосфинов.

Приведены данные по способам получения фосфорорганических полимеров на основе тетраоксиметилфосфонийхлорида и его производных методами полипреэтерификации, алкоголиза, фенолиза, поликонденсации с азотсодержащими соединениями.

Рассмотрены вопросы практического применения полученных веществ. Библиография — 162 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1218
II. Конденсации фосфористого водорода, первичных и вторичных фосфинов с альдегидами и кетонами	1219
III. Химические свойства оксиметилфосфонийгалогенидов, оксиметилфосфинов и оксидов	1229
IV. Получение фосфорсодержащих полимеров на основе тетраоксиметилфосфонийхлорида и его производных	1235

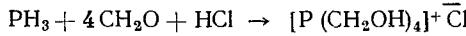
I. ВВЕДЕНИЕ.

В химии фосфорорганических соединений важное место занимают соединения с координационно-ненасыщенным атомом фосфора. К их числу относятся фосфиты и фосфины, с помощью которых можно синтезировать разнообразные их производные с трех- и пятивалентным атомом фосфора. Реакции Михаэлиса и Арбузова, послужившие фундаментом многочисленных работ в области химии органических соединений фосфора, основаны на использовании кислых и средних фосфитов.

В настоящей работе приводятся данные, рассеянные в многочисленных статьях, относящиеся к вопросам конденсации фосфористого водорода, первичных и вторичных фосфинов с альдегидами и кетонами, изучению химических свойств продуктов конденсации, использованию оксиметилфосфонийгалогенидов, оксиметилфосфинов и оксидов для синтеза фосфорорганических полимеров, обладающих огнестойкостью и ионообменными свойствами, и алкилендифосфиноксидов, пригодных для использования в качестве экстрагентов при извлечении и разделении ценных элементов.

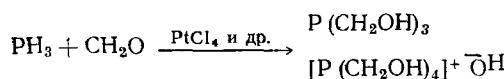
II. КОНДЕНСАЦИИ ФОСФОРИСТОГО ВОДОРОДА, ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ФОСФИНОВ С АЛЬДЕГИДАМИ И КЕТОНАМИ

Гофман впервые показал, что при взаимодействии фосфористого водорода с формальдегидом в присутствии соляной кислоты при 80° без перемешивания с небольшой скоростью образуется тетраоксиметилфосфонийхлорид^{1, 2}:



В дальнейшем было установлено, что лучше всего проводить реакцию при молярном соотношении формальдегида к соляной кислоте 4,2 : 1, при 20° и энергичном перемешивании; в этих условиях обеспечивается хорошее поглощение фосфористого водорода и его взаимодействие с формальдегидом. Выход тетраоксиметилфосфонийхлорида достигает 85—90%^{3—7}.

Конденсация фосфористого водорода с формальдегидом протекает не только под влиянием кислот, но и в присутствии многих металлов II—VII групп, их солей, а также и без катализаторов. Хорошие результаты дает применение Hg, Ag, Pt или Pd, осажденных на кизельгуре или пемзе^{7—9}. Реакцию обычно проводят в водных растворах спирта и диоксана при температуре от —10 до +40°. При пропускании фосфористого водорода в водный раствор формальдегида (рН 4—8) вначале образуется гидроокись тетраоксиметилфосфония ($\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{P}(\text{OH})_3$)^{8—10}, которая без выделения при дальнейшей обработке фосфористым водородом превращается в триоксиметилфосфин (рН 6,5)^{9, 11}. Триоксиметилфосфин получается также из параформальдегида, суспендированного в воде или ацетонитриле, и фосфористого водорода в присутствии PtCl_4 при 20—35°⁹:



При взаимодействии фосфористого водорода с водным раствором формальдегида под давлением 150—300 мм рт. ст. и 40—80° с хорошим выходом образуется гидроокись тетраоксиметилфосфония^{12, 13}. В случае применения параформа реакцию проводят при 80—100° и 40 атм без растворителя и катализатора, при этом с высоким выходом был получен триоксиметилфосфин^{14—16}.

Реакция оксиметилирования фосфористого водорода может быть осуществлена и без давления — при пропускании PH_3 под нагретым параформальдегидом. Однако в этих условиях выход триоксиметилфосфина значительно снижается¹⁷.

Тетраоксиметилфосфонийхлорид — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 151°¹⁷, растворяется в воде, низших алифатических спиртах и не растворяется в большинстве обычных органических растворителей. Водные растворы тетраоксиметилфосфонийхлорида имеют сильнокислую реакцию: 10%-ный раствор при 20° имеет рН 1,92; при нейтрализации до рН не более, чем 6,5, растворы устойчивы при хранении в течение длительного времени¹⁸.

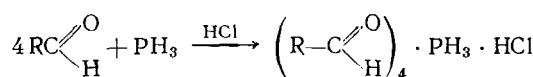
Гидроокись тетраоксиметилфосфония — бесцветное вязкое масло, незначительно растворимое в воде; рН раствора 8,5; со спиртовым раствором суплемы образует комплекс $(\text{HOCH}_2)_4\text{POH} \cdot \text{HgCl}_2$ с т. пл. 140°, не растворимый в воде и спирте^{8, 10}.

Триоксиметилфосфин — бесцветное вещество с т. пл. 58°, кипит с разложением при 115° (2,5 мм рт. ст.¹⁸), обладает характерным запахом фосфинов; хорошо растворяется в воде, спирте, не растворяется в неполярных органических растворителях; образует аддукты желтого цвета с гидрохиноном $(\text{HOCH}_2)_3\text{P} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (т. пл. 160°) и комплекс с суплемой $(\text{HOCH}_2)_3\text{P} \cdot \text{HgCl}_2$ (т. пл. 135°). В отличие от простейших фосфинов, обладающих слабоосновными свойствами, триоксиметилфосфин имеет в воде слабо кислую реакцию (рН 6,5)^{9, 15}. Триоксиметилфосфин можно использовать в качестве полупро-

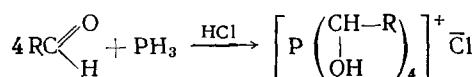
дукта при синтезах различных фосфорорганических соединений, а также инсектицидов, компонента огнестойких пропиток для текстиля и дерева и как добавки к смазочным маслам.

Реакции фосфористого водорода с другими альдегидами, в зависимости от их строения, в одних случаях протекают так же как и с формальдегидом с образованием солей тетра-(оксиалкил)-фосфония, а в других — более сложных соединений. С своеобразие этих реакций обусловлено чаще всего превращениями неустойчивых промежуточных продуктов конденсации одной или двух молекул альдегида с фосфористым водородом.

Аналогично формальдегиду с фосфористым водородом реагируют альдегиды, не имеющие разветвления у α -углерода. Вначале предполагали, что в присутствии хлористого и бромистого водорода в эфире образуются аддукты 4 молей альдегида, фосфористого водорода и галоидо-водорода (по одному молю), которые в индивидуальном виде не выделялись¹⁹:



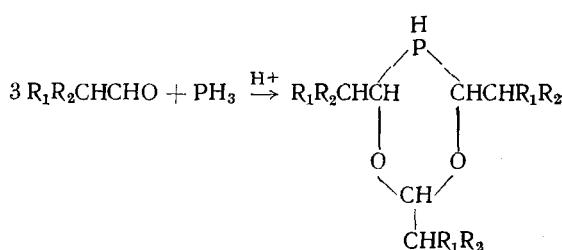
При проведении реакции в присутствии водных минеральных кислот (HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3) выделены вещества в чистом виде, оказавшиеся солями тетра-(1-оксиалкил)фосфония²⁰⁻²³:



где R = алкил C_1-C_{18} .

Хорошие результаты получаются, если альдегид медленно добавлять к реакционной смеси и применять органические растворители (тетрагидрофуран, бутиловый спирт, диоксан), увеличивающие растворимость фосфористого водорода и высших альдегидов. Отрицательные результаты получены при проведении реакции в газовой фазе при 375° в присутствии катализатора (силиката алюминия); при более высокой температуре наблюдалось разложение фосфористого водорода до белого фосфора и водорода²⁰.

Альдегиды, разветвленные в α -положении, легко при комнатной температуре реагируют с фосфористым водородом в присутствии соляной кислоты, но в отличие от неразветвленных образуют циклические 6-членные вторичные фосфины. Эту реакцию изучали на примерах изобутаналя и 2-этилгексаналя; при этом в первом случае с выходом 75% получен 2,4,6-триизопропил-1,3-диокса-5-fosфациклогексан (I), а во втором — с выходом 90% — 2,4,6-три-(3-гептил)-1,3-диокса-5-фосфациклогексан (II)^{20, 24}:

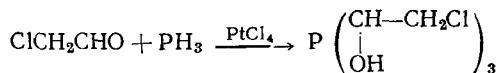


(I) $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$

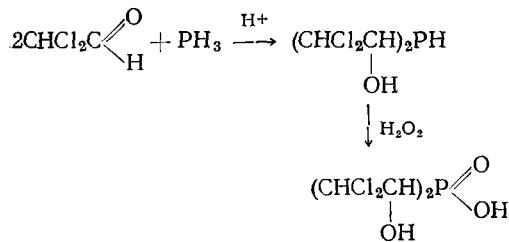
(II) $\text{R}_1=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}_2=n\text{-C}_4\text{H}_9$.

При взаимодействии I с серой в бензоле образуется соответствующий сульфид, который обладает гербицидной активностью²⁵. Полагают, что реакция протекает через образование промежуточных вторичных фосфинов $[R_1R_2CH(OH)]_2$, которые из-за пространственных затруднений не могут образовывать четвертичные фосфоневые соли, но реагируют с альдегидом, давая циклические шестичленные фосфины. Полученные фосфины были подробно изучены.

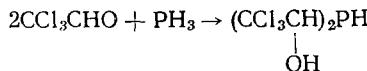
Хлорзамещенные альдегиды также реагируют с фосфористым водородом. Хлорацетальдегид с фосфористым водородом в присутствии соляной кислоты (соотношение 3:1) образует аморфное твердое вещество, которое не удалось выделить в чистом виде²⁰. В присутствии катализатора ($PtCl_4$) предполагают образование три(1-оксиэтил-2-хлор)-фосфина²⁶:



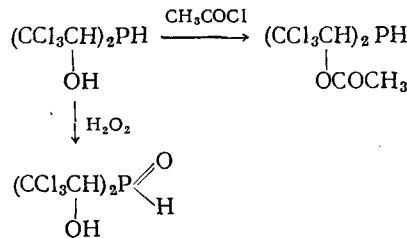
Реакция фосфористого водорода с дихлорацетальдегидом протекает в присутствии концентрированной соляной кислоты в тетрагидрофуране; полагают, что при этом образуется *бис*-(1-оксиэтил-2,2-дихлор) фосфин, который также не удалось выделить в индивидуальном виде. При окислении это соединение превращается в *бис*-(1-оксиэтил-2,2-дихлор) фосфиновую кислоту²⁰:



В отличие от моно- и дигалоидзамещенных альдегидов хлораль и хлоральгидрат реагируют с фосфористым водородом очень энергично с образованием *бис*-(α -окси- β,β,β -трихлорэтил) фосфина с выходом 95%^{20,27-29}

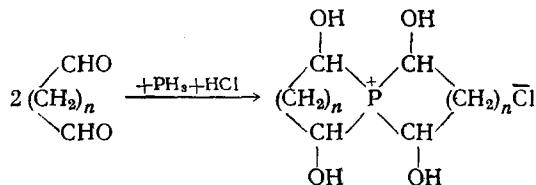


В данной реакции получен и три- α -окси- β,β,β -трихлорэтилфосфин³⁰. При его окислении перекисью водорода получается *бис*-(α -окси- β,β,β -трихлорэтил) фосфиноксид, а при ацетилировании — диацетильное производное²⁰:



Легко протекающая реакция диальдегидов с фосфористым водородом в присутствии концентрированной соляной кислоты в среде тетрагидрофурана при 20° изучена на примерах глутарового альдегида и сукциналь-

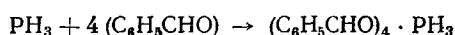
дегида²⁰. Продуктами этой реакции являются относительно устойчивые пяти- и шестичленные спироциклические фосфониевые соли. Из глутарового альдегида с выходом 65% получается 1,5,7,11-тетраокси-6-фосфоний-спиро-(5,5)-ундеканхлорид (I), из сукцинальдегида с выходом 34% — 1,4,6,9-тетраокси-5-фосфоний-спиро-(4,4)-нонанхлорид (II):



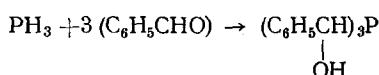
(I), n=3.

(II), n=2.

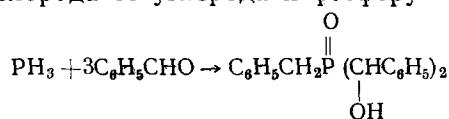
Рассмотренные спираны и их азотистые аналоги являются труднодоступными соединениями. Первоначально считали, что реакция ароматических альдегидов с фосфористым водородом протекает примерно так же, как и с алифатическими альдегидами. Предполагалось, что при взаимодействии бензальдегида с фосфористым водородом в присутствии хлористого водорода в эфирном растворе получается кристаллический аддукт¹⁹:



которому в дальнейшем приписали строение три-(α -окси-бензил)fosfina³¹:



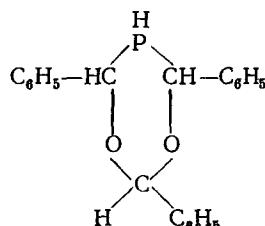
Однако затем было выяснено, что полученное соединение является бензил-бис-(α -окси-бензил)фосфиноксидом*, образование которого связано с переходом кислорода от углерода к фосфору^{33, 35}:

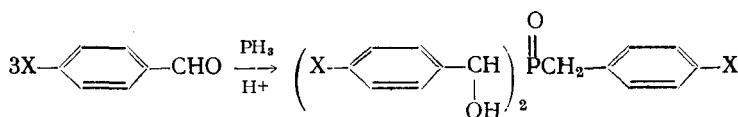


Строение полученного вещества как оксида подтверждено многими данными^{32, 33}.

Подобно бензальдегиду вступают в реакцию с фосфористым водородом в диоксане или тетрагидрофуране и замещенные ароматические альдегиды^{33, 35}:

* В качестве побочного продукта с выходом 10—40%^{31, 34} образуется циклический ацеталь

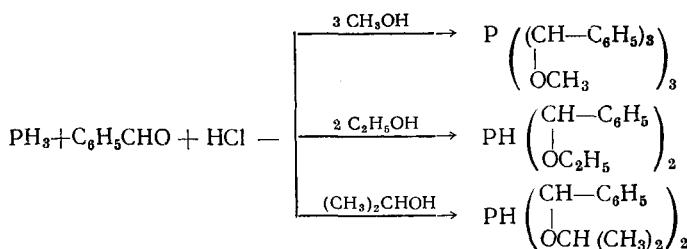




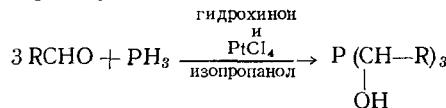
где $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_7$.

p-Нитробензальдегид, *p*-оксибензальдегид, нафтальдегид также взаимодействуют с фосфористым водородом, но при этом не удалось выделить продукты реакции в чистом виде и установить их строение.

По-иному протекает реакция бензальдегида с фосфористым водородом в растворе спиртов, причем в зависимости от взятого спирта образуются различные продукты³¹: в метиловом спирте получен три-(*α*-метоксибензил)-фосфин, в этиловом — ди-(*α*-этоксибензил)-фосфин, а в изопропиловом — ди-(*α*-изопропоксибензил)-фосфин:



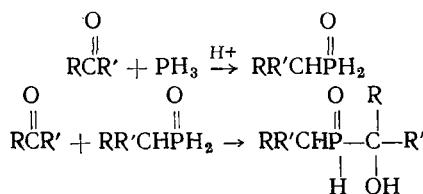
Полагают, что в первой стадии этой реакции образуются полуацетали, которые реагируют с фосфористым водородом по бимолекулярному или по тримолекулярному механизму³⁶. Известно, что различные альдегиды могут реагировать с фосфористым водородом с образованием третичных *α*-оксиfosфинов в присутствии иных катализаторов нежели минеральные кислоты²⁶. Например,



Полученные соединения, как и триоксиметилфосфин, можно применять в качестве промежуточных продуктов органического синтеза, инсектицидов и добавок к смазочным маслам.

Первые попытки осуществить реакции фосфористого водорода с кетонами в присутствии каталитических количеств кислоты оказались безуспешными³⁷. Однако в дальнейшем было установлено, что эта реакция легко протекает в сильнокислых средах.

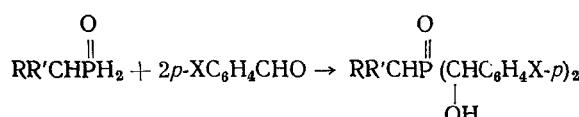
При взаимодействии фосфористого водорода и кетона (смешанного с концентрированной соляной кислотой), взятых в молярных соотношениях 1 : 3, получается смесь двух продуктов: первичного фосфиноксида и вторичного 1-оксиалкилфосфиноксида. Образование первого вещества связано с переходом кислорода от карбонильного углерода к фосфору, а второго — с нормальным карбонильным присоединением кетона к первичному фосфиноксиду^{38, 39}:



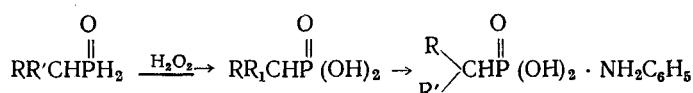
где R и R' — алкил, арил.

Реакцию проводили при пропускании фосфористого водорода в раствор кетона в концентрированной соляной кислоте при комнатной температуре. Соотношение образующихся продуктов зависит от характера кетонов, которые можно расположить в следующий ряд в порядке увеличения количества образующегося первичного фосфоноксида: циклогексанон < циклопентанон < ацетон < 2-пентанон < 2-гептанон < 3-пентанон < < ацетофенон < 4-гептанон. Соотношение первичного фосфиноксида ко вторичному фосфиноксиду изменяется соответственно от 9 : 1 с 4-гептаноном до 1 : 9 с циклогексаноном, а продолжительность реакции — от $\frac{1}{2}$ часа для циклогексанона до 11 час. для 4-гептана; ацетофенон реагирует с той же скоростью, что и ацетон.³⁷

Первичные фосфиноксиды, устойчивые в кислых растворах при -80° , не были выделены в индивидуальном виде. Наличие первичных фосфиноксидов в реакционной смеси было доказано их превращением в различные производные. Так, при их обработке ароматическими альдегидами были получены соответствующие третичные ди-(оксиалкил)-фосфиноксиды:

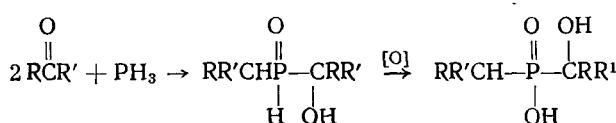


где X = H, Cl, а при окислении выделены (в виде анилиновых солей) фосфиновые кислоты:

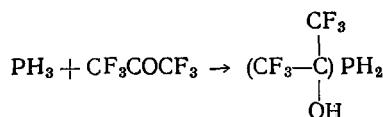


Таким образом, фосфинкетонные конденсации являются удобным методом получения алкилфосфиновых кислот, в которых фосфор связан со вторичным атомом углерода.

Вторичные оксиалкилфосфиноксиды были выделены в виде кристаллических веществ из реакций циклогексанона, циклопентанона, ацетона, ацетофенона с фосфористым водородом. При окислении их азотной кислотой или перекисью водорода получены соответствующие фосфиновые кислоты:

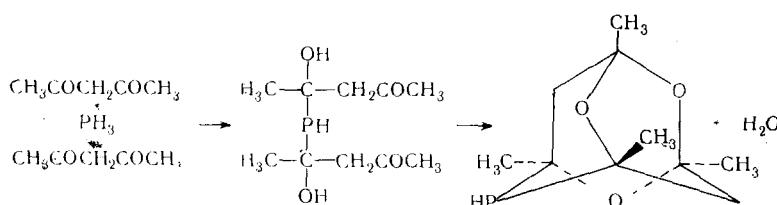


Гексафторацетон взаимодействует с фосфористым водородом при нагревании в автоклаве с образованием только 1-оксигексафторизопропилфосфина^{40, 41}:

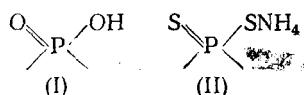


Дикетоны также легко реагируют с фосфористым водородом, но с образованием гетероциклических систем⁴². Эта реакция изучена на примере взаимодействия фосфористого водорода с 2,4-пентадионом в растворе соляной кислоты. При этом был выделен кристаллический 1,3,5,7-тетра-

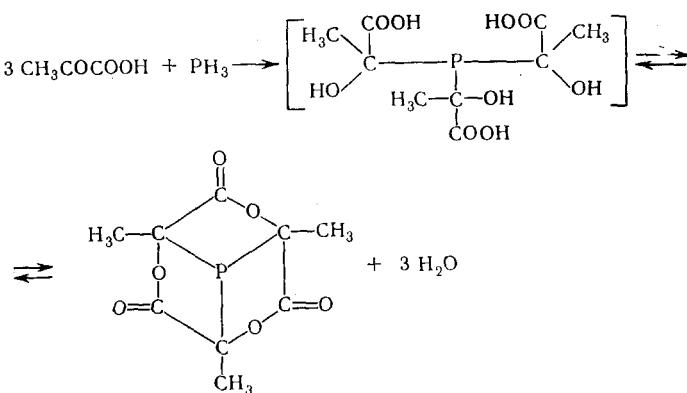
метил-2,4,8-триокса-6-фосфаадамантан, который, очевидно, образуется через промежуточный вторичный фосфин:



Химические свойства полученного соединения типичны для вторичных фосфинов. При его окислении перекисью водорода получается фосфиновая кислота (I), а при обработке серой и гидроокисью аммония — аммониевая соль дитиоfosфиновой кислоты (II):



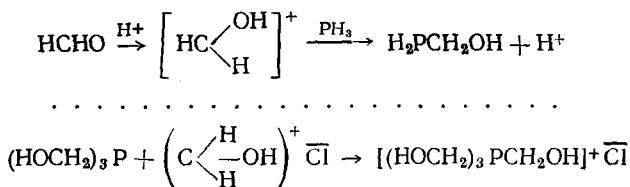
Фосфористый водород в присутствии хлористого водорода в эфире реагирует и с пировиноградной кислотой (в молярных соотношениях 1 : 3), образуя почти с количественным выходом соединение $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6\text{P}$ предположительно с внутримолекулярной этерификацией карбоксильных и гидроксильных групп, входящих в состав неустойчивого промежуточного третичного фосфина по схеме³³:



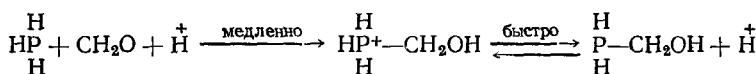
Строение продукта, таким образом, отвечает трициклической системе, в которой три пятичлененных цикла сконденсированы посредством атома фосфора. ИК спектр этого соединения имеет наиболее интенсивные полосы поглощения около 1784 cm^{-1} , что соответствует валентным колебаниям карбонильной эфирной группы и не имеет полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям COOH - и OH -группы. Рассмотренная реакция носит общий характер. Она изучена на ряде других кислот формулы RCOCO_2H , где R = алкил $\text{C}_1\text{--C}_6$ ⁴³.

Реакции альдегидов и кетонов с фосфористым водородом протекают в зависимости от исходных реагентов, катализаторов и растворителей с образованием различных продуктов. Однако общепризнанно, что при любых конечных продуктах эти реакции по механизму — на первых стадиях конденсации с фосфористым водородом — имеют большое сходство. По поводу механизма этой реакции имеется несколько суждений, которые иногда отличаются только в деталях. По одному из них при взаи-

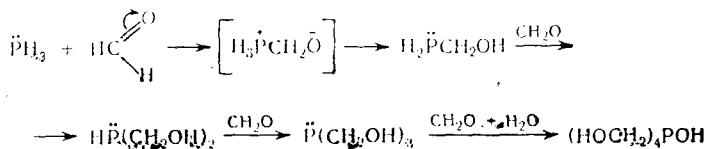
модействии фосфористого водорода с формальдегидом, катализируемым протоном, вначале образуется «формальдегид-катион», который далее реагирует с PH_3 , давая оксиметилфосфин и протон; последний вновь вступает в реакцию с формальдегидом с образованием формальдегид-катаиона, который реагирует с оксиметилфосфином до ди- и триоксиметилфосфинов и в конечном счете солей или оснований тетраоксиметилфосфония⁴⁴:



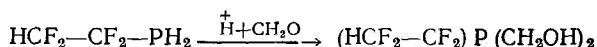
Кроме рассмотренного бимолекулярного механизма, предложен trimолекулярный механизм реакции, по которому вначале образуется monoоксиалкилфосфониевая соль, которая с потерей протона переходит в monoоксиалкилфосфин и далее в ди- и тризамещенные фосфины и соли или основания фосфония:



В тех случаях, когда конденсации протекают в отсутствие катализаторов, предполагают образование промежуточного комплекса фосфин-формальдегида, который и превращается в оксиметилфосфин и далее — по аналогичной схеме — реагирует с формальдегидом, образуя ди-, триоксиметилфосфин и тетраоксиметилфосфонийгидроксид^{13, 15}:

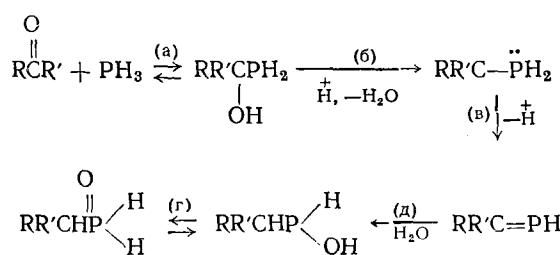


Способность фосфористого водорода метил- и диметилфосфинов присоединяться к формальдегиду обусловлена нуклеофильностью первых и полярностью $\text{C}=\text{O}$ -связи второго. Активность фосфинов находится в соответствии с их нуклеофильностью¹⁵ в ряду $\text{PH}_3 < \text{CH}_3\text{PH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{PH}$; и в случае значительного ее снижения⁴⁵⁻⁴⁹ фосфины не реагируют с формальдегидом в отсутствие катализаторов. Например, 1,1,2,2-тетрафторэтилфосфин, обладающий слабой электронодонорной способностью, образует с формальдегидом 1,1,2,2-тетрафторэтил-ди(оксиметил)фосфин только в присутствии соляной кислоты¹³:



Исследованию механизма реакций фосфористого водорода и алкилфосфинов с формальдегидом посвящено несколько работ; изучены кинетика и вычислены энергии активации реакций⁵⁰.

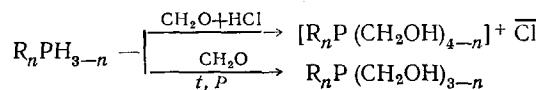
Механизм реакции фосфористого водорода, сопровождающейся переходом кислорода от C к P , выражают следующей схемой³⁷:



Вначале фосфористый водород присоединяется к кетону так же как к алифатическим альдегидам (а). В сильноокислой среде образуется карбоний-ион, который стабилизируется в промежуточное соединение с двойной связью С—Р (в), при гидратации которого (д) и получается первичный фосфиноксид (г).

Приводятся данные, что реакции, связанные с переходом кислорода от атома Р к С, аналогичны аллильным перегруппировкам и представляют общее явление для ряда α -замещенных производных трехвалентного фосфора⁵¹.

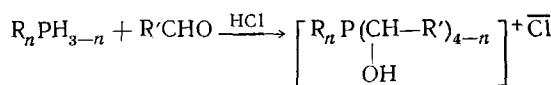
Первичные и вторичные фосфины подобно фосфористому водороду реагируют с водными растворами формальдегида в присутствии эквимолярного количества соляной кислоты с образованием солей четвертичных фосфониевых оснований^{37, 52-56}, а с параформом при нагревании (65—100°) под давлением с образованием оксиметилфосфинов^{13, 52, 57-61}.



где $n = 1, 2$, R = алкил, арил.

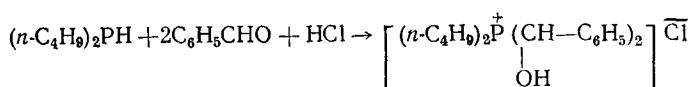
По сравнению с солями четвертичных алкилоксиметиламмониевых оснований, которые разлагаются водой до хлоргидратов аминов и формальдегида, оксиметилфосфоневые соли гидролитически более устойчивы⁵².

На конденсацию первичных и вторичных фосфинов с альдегидами и кетонами большое влияние оказывает строение обоих компонентов. Изучение реакций алифатических альдегидов с фосфинами (пропил-, фенил- и дифенилфосфины) показало, что в присутствии эквимолекулярного количества соляной кислоты образуются фосфонийхлориды ^{33, 37, 55, 62, 63.}

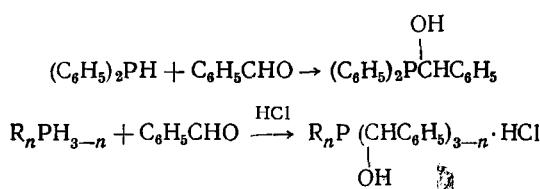


где $n=1, 2$; R = алкил, арил, R' = алкил.

Дибутилфосфин с бензальдегидом образует также четвертичную фосфониевую соль³³:

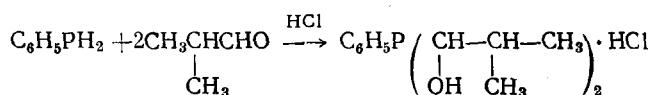


В отношении ароматических альдегидов известно, что бензальдегид конденсируется в присутствии следов соляной кислоты с дифенил-, дициклогексил- и изобутилфосфинами, образуя третичные фосфины^{37,55 64,65} или их хлоргидраты³⁷

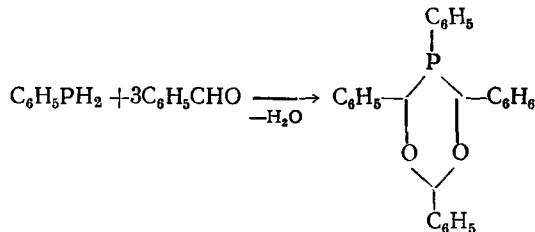


где $n=1,2$; R = изо- C_4H_9 , цикло- C_6H_{11} .

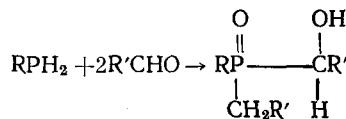
Фенилфосфин с изобутиловым альдегидом образует хлоргидрат третичного фосфина даже в избытке HCl при 20° ³⁷:



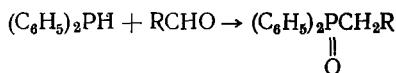
Фенилфосфин с бензальдегидом в присутствии небольшого количества HCl в ацетонитриле или метаноле дает циклический продукт с выходом 59%³⁷:



Первичные фосфины реагируют с ароматическими альдегидами, а вторичные (дифенилфосфин) с алифатическими и ароматическими альдегидами в сильнокислой среде при кипячении с образованием фосфиноксидов³⁷:

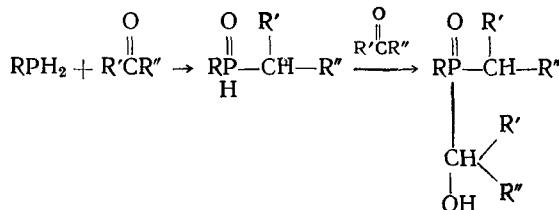


где R = алкил, циклоалкил, арил; R' = арил, нафтил.

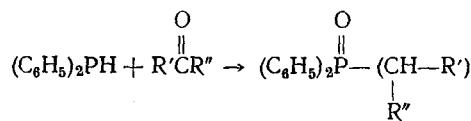


где R = алкил, арил, нафтил.

Первичные и вторичные ароматические фосфины реагируют с кетонами в сильнокислой среде при повышенной температуре с образованием соответствующих третичных фосфиноксидов *³⁷:

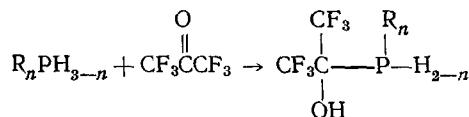


* В случае первичных фосфинов реакция проходит с присоединением одной или двух молекул кетона, в зависимости от строения исходного фосфина и кетона.



где R =алкил, арил, циклоалкил, R' , R'' =алкил, арил или $R'+R''=$ циклоалкил, 1-индолил.

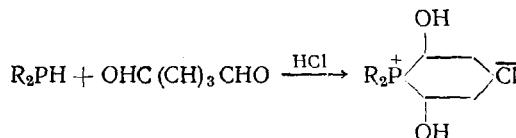
Фторзамещенные кетоны образуются с первичными и вторичными фосфинами соответствующие 1-оксиалкилфосфины^{40, 41}:



где $n=1, 2$, $R=CH_3$.

Некоторые первичные фосфины (изобутил-, октил-, фенилфосфины), обработанные 2,4-пентадионом, дают кристаллические полициклические третичные фосфины⁴².

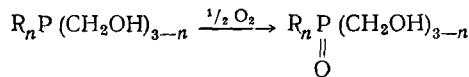
Циклическая фосфониевая соль получается из диальдегида и вторичного фосфина⁶⁶:



Таким образом, реакции фосфористого водорода и фосфинов с альдегидами и кетонами можно разделить на две группы: реакции, протекающие по типу нормального карбонильного присоединения с образованием фосфинов, их солей и четвертичных фосфониевых оснований, а также реакции, сопровождающиеся переходом кислорода от атома углерода к фосфору в первоначально образовавшихся оксиметилфосфинах, и приводящие к синтезу третичных фосфиноксидов.

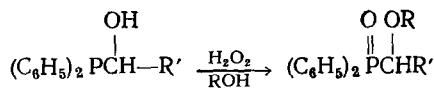
III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИМЕТИЛФОСФОНИИГАЛОГЕНИДОВ, ОКСИМЕТИЛФОСФИНОВ И ОКСИДОВ

Триоксиметилфосфин и замещенные оксиметилфосфины, как и другие соединения с трехвалентным атомом фосфора, легко окисляются, присоединяют серу и образуют четвертичные фосфониевые соединения, т. е. химические свойства оксиметилфосфинов, как и других фосфинов, определяются наличием в их составе координационно-ненасыщенного атома фосфора. Так, при окислении кислородом^{52, 64, 67}, перекисью водорода^{13, 15, 37, 68-71}, азотной кислотой⁶⁷, надуксусной кислотой⁵²,permanganатом калия⁶⁷, окислами азота они превращаются в фосфиноксиды*:



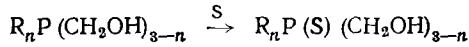
* Триоксиметилфосфиноксид может применяться как исходный продукт при различных синтезах, в пропитках текстиля и дерева с целью придания им огнестойкости.

где $n=0, 1, 2$; R=алкил, арил, фторзамещенный алкил, циклоалкил. При окислении в спирте образуются α -алкоксифосфиноксиды³⁷:



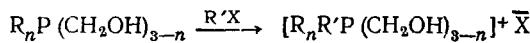
где R=алкил, арил; R'=нафтил.

Триоксиметилфосфин и замещенные оксиметилфосфины с серой образуют фосфинсульфиды^{52, 72, 73}:



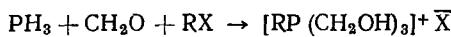
где $n=0, 1, 2$; R=алкил, арил.

При взаимодействии триоксиметилфосфина и замещенных оксиметилфосфинов с галоидными алкилами, эфирами *p*-толуолсульфокислоты и алкил-, арилфосфоновых кислот образуются четвертичные фосфониевые соли^{16, 17, 56, 63, 74-78}:

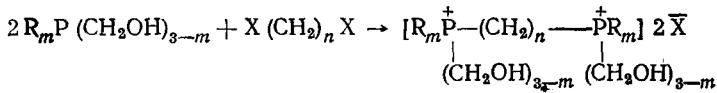


где $n=0, 1, 2$; R=алкил, арил, X=галоид, анион соответствующей кислоты.

Триоксиметилфосфин легко алкилируется и в процессе образования. Так, при взаимодействии фосфористого водорода с формальдегидом в присутствии катализатора (соли металлов II—VII групп) и алкилирующих реагентов образуются соли алкил(арил)-триоксиметилфосфонийгалогенидов⁷⁹⁻⁸¹:

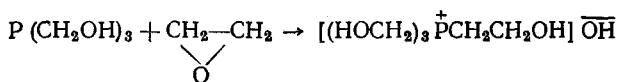


Триоксиметилфосфин, диалкил-, диарилоксиметилфосфины с дигалоидалканами как в растворителе, так и в отсутствие его с количественным выходом образуют также четвертичные фосфониевые соли^{75, 82}:

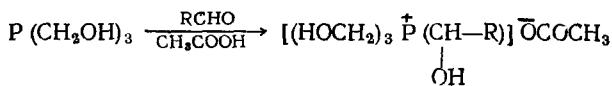


где $n=1, 2, 3, 4$; m=0,2; R=алкил, арил; X=Bг, I.

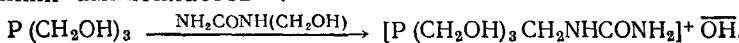
Четвертичные фосфониевые соединения получаются также при взаимодействии триоксиметилфосфина с окисями алкиленов⁸³⁻⁸⁵ при 50—100° в воде или смешивающихся с водой органических растворителях (диметилформамид, ацетонитрил, низшие спирты, кетоны); в присутствии минеральных или органических кислот получаются четвертичные фосфониевые соли, в отсутствие их — гидроокиси четвертичного фосфония:



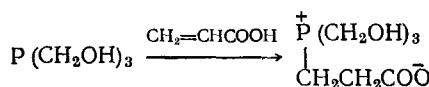
Основания и соли четвертичного фосфония образуются при действии альдегидов на триоксиметилфосфин в присутствии воды, минеральных или органических кислот. В реакции изучены предельные и непредельные алифатические и ароматические альдегиды и их различные производные¹⁰:



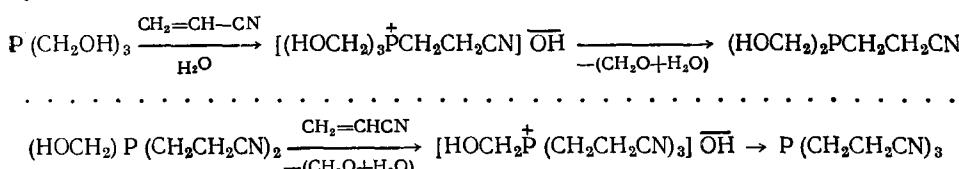
Триоксиметилфосфин реагирует с метиольными производными мочевины с образованием четвертичных фосфониевых соединений, которые рекомендуются в качестве промежуточных продуктов при получении огнестойких аминопластов⁸⁶:



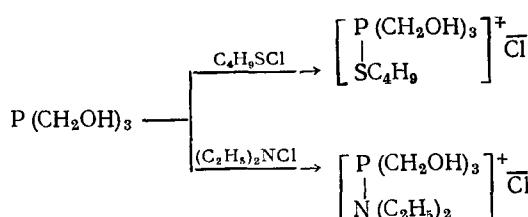
При действии на триоксиметилфосфин алифатических α , β -ненасыщенных кислот, их эфиров и амидов в присутствии воды и кислот в среде водорастворимых органических растворителей образуются фосфорные аналоги бетаинов⁸⁷.



При обработке триоксиметилфосфина нитрилами α,β -ненасыщенных карбоновых кислот образуются неустойчивые фосфониевые соли, которые способны отщеплять оксиметильные группы. Так, при реакции триоксиметилфосфина с тремя молями акрилонитрила образуется три-(β -цианэтил)-фосфин⁸⁸:

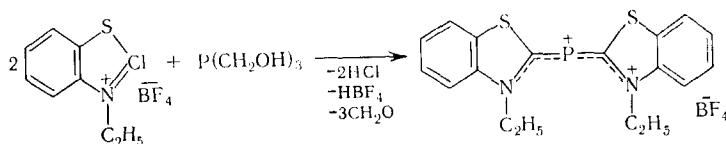


Триоксиметилфосфин взаимодействует с бутилсульфенхлоридом и диэтилхлорамином с образованием солей четвертичных фосфониевых оснований⁸⁹:



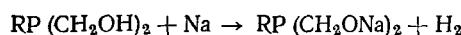
Четвертичные фосфониевые соли рекомендуются для использования в качестве добавок к смазочным маслам и пропиткам для придания тканям огнестойкости⁷⁵, а также как пестициды иfungициды^{21, 23}.

При использовании триоксиметилфосфина получены новые окрашенные вещества — фосфаметинцианины с 3-валентным фосфором с координационным числом 2. Так, из фторбората 2-хлор-N- этил-бензтиазола и триоксиметилфосфина в присутствии этилдиизопропиламина с выходом 45% образуется фосфаметинцианин⁹⁰:



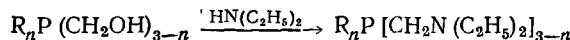
Аналогично получены и другие симметричные и несимметричные фосфаметинцианины.

Подобно спиртам оксиметилфосфины способны образовывать алкоголяты при действии на них металлического натрия¹⁷:



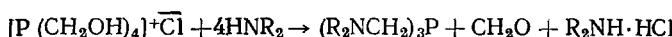
где R = алкил.

Оксиметилфосфины с диэтиламином образуют α -аминометилфосфины⁸⁹, которые вступают в реакцию с соединениями, содержащими подвижный водород⁹⁰:

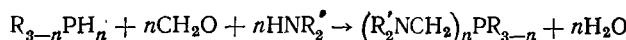


где n = 0, 1, 2; R = алкил.

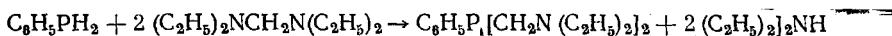
Подобного типа соединения получаются также при действии вторичных аминов на тетраоксиметилфосфонийхлорид⁹¹:



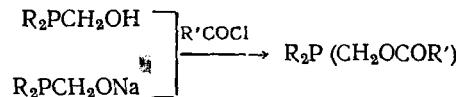
где R = алкил, аллил или R₂N-морфолил, при взаимодействии фосфористого водорода и фосфинов с формальдегидом в присутствии вторичных аминов⁹² или амидов⁹³:



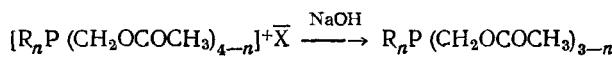
где n = 0, 1, 2; R, R' = алкил, а также при действии на первичные фосфины тетраэтилметилендиамина⁸⁹:



Сложные эфиры оксиметилфосфинов образуются при действии ацилирующих средств на оксиметилфосфины или их Na-соли^{17, 68}:

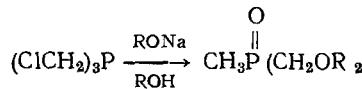


Кроме того, указанные соединения получают при щелочном разложении соответствующих ацилированных солей четвертичных фосфониевых оснований^{94, 95}:

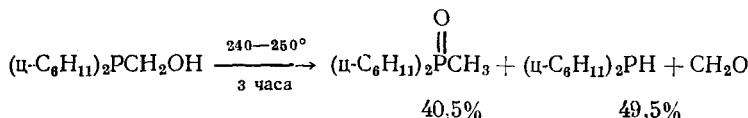


где n = 0, 1, 2; R = алкил.

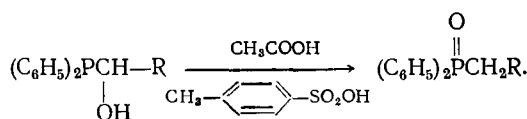
Неизвестны случаи получения простых эфиров оксиметилфосфинов непосредственно из оксиметилфосфинов. Алкоголиз трихлорметилфосфина приводит к образованию оксида метилди-(алоксиметил) фосфина^{51, 96}:



Оксиметилфосфины при нагревании изомеризуются. Так, из дициклотексилоксиметилфосфина был получен метилдициклогексилфосфин-оксид⁵²:



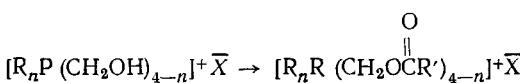
а из 1-оксиалкилдифенилфосфинов при кипячении в уксусной кислоте в присутствии *p*-толуолсульфокислоты — алкилфосфиноксиды⁶²:



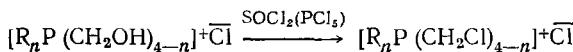
где R=H, алкил, фенил.

Химические свойства солей и оснований оксиметилфосфония, в отличие от оксиметилфосфинов, определяются только оксиметильными группами.

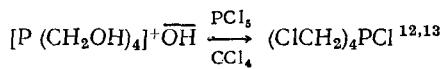
Оксиметильные группы солей четвертичных фосфониевых оснований можно ацилировать хлорангидридами^{94, 95} или ангидридами кислот⁵²:



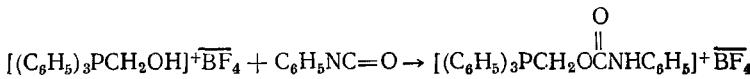
где n=0, 1, 2, 3; R и R'=алкил, арил, превращать в хлорметильные группы действием пятихлористого фосфора^{2, 97} или тионилхлорида^{52, 54, 63, 97}:



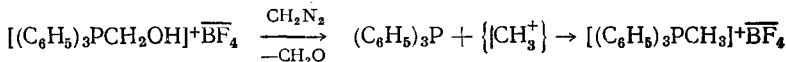
где n=0, 1, 2; R=алкил, арил или



Трифенилоксиметилфосфонийфторборат с фенилизоцианатом образует соответствующий фенилуретан⁵²:



а с диазометаном — метилтрифенилфосфонийфторборат⁵²:

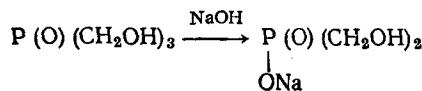


Интересным свойством оксиметилфосфонийгалогенидов является их склонность к расщеплению на третичные фосфины и фосфиноксиды. Например, при обработке тетраоксиметилфосфонийхлорида избытком водных щелочей образуется окись третичного фосфина, водород и альдегид:

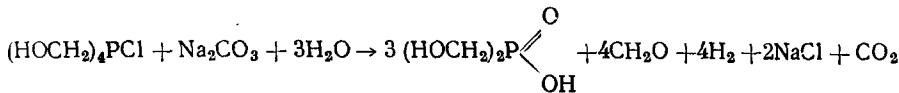


Триоксиметилфосфиноксид впервые был выделен Гофманом в виде трибензоата. В дальнейшем было установлено, что в чистом виде с выходом 80% можно получать триоксиметилфосфиноксид из тетраоксиметилфосфонийхлорида действием карбоната бария^{98, 99}. Однако выделение триоксиметилфосфиноксида из водного раствора, содержащего хлорид металла, весьма затруднительно вследствие его хорошей растворимости в воде и низкой — в органических растворителях. Хорошие результаты получены при продолжительной экстракции триоксиметилфосфиноксида спиртом из концентрированных растворов. Триоксиметилфосфиноксид получается также и при действии карбоната свинца в *n*-пропиловом спирте на тетраоксиметилфосфонийхлорид¹⁰⁰.

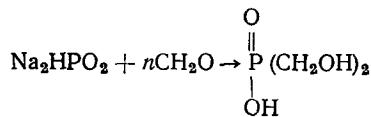
При обработке триоксиметилфосфиноксида щелочами в более жестких условиях отщепляется молекула водорода и образуются соли вторичных фосфиновых кислот:



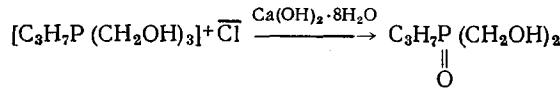
Бис-(оксиметил)-фосфиновую кислоту можно получать из тетраоксиметилфосфонийхлорида кипячением последнего со щелочью или с карбонатом натрия ⁹⁸:



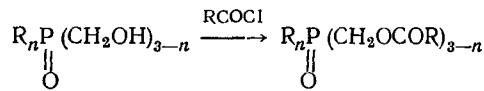
или при нагревании гипофосфита натрия с параформом и последующем подкислении продукта реакции кислотой ¹⁰¹:



Алкилтриоксиметилфосфонийгалогениды разлагаются избытком водных щелочей с образованием третичных окисей фосфинов. Так, при обработке пропилтриоксиметилфосфонийхлорида октагидратом гидроксида бария при 60° получается пропилдиоксиметилфосфиноксид ⁶³:

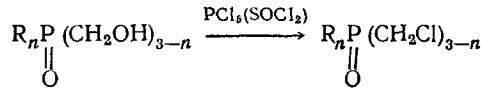


Оксиметилфосфиноксиды можно ацилировать этиловыми эфирами ⁶⁸ и хлорангидридами карбоновых кислот ^{2, 63, 68, 102-104}, причем в реакцию могут вступать одна, две и три оксиметильные группы:



где $n=0, 1, 2$; R=алкил, арил.

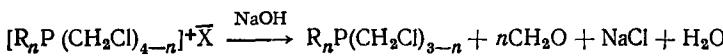
Реакцией оксиметилфосфиноксидов с тионилхлоридом ^{52, 63} и пятихлористым фосфором ⁷⁰ получают хлорметилфосфиноксиды:



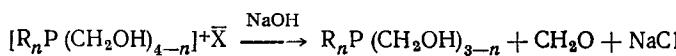
где $n=0, 1, 2$; R=алкил, арил.

Тетраоксиметилфосфонийхлорид и алкил(арил)оксиметилфосфоний-галогениды разлагаются рассчитанными количествами щелочи ^{53, 62, 68}, спиртовой щелочью ^{53, 68}, этилатом натрия ⁵³ до третичных оксиметилфосфинов *.

* Аналогично при действии щелочей на хлорметилфосфонийгалогениды образуются хлорметилфосфины ^{2, 52, 54, 70, 105}.



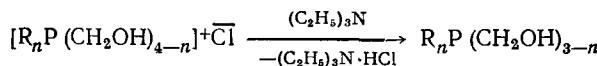
где $n=0, 1, 2$, R=алкил, арил, X=Cl, BF₄. Однако возможны и побочные реакции, значительно снижающие выход третичных фосфинов. Например при кипячении тетрахлорме-



$n=0, 1, 2$; R =алкил, арил.

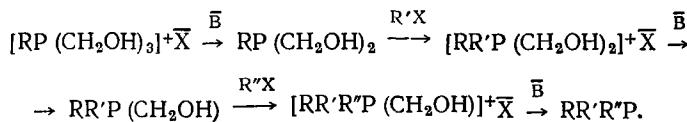
Разложение ди(1-оксиметил)дифенилфосфонийхлоридов водными щелочами сопровождается побочными реакциями, снижающими выход 1-оксиалкилдифенилфосфинов⁶¹.

При действии третичных аминов на оксиметилфосфонийгалогениды также отщепляется формальдегид и с хорошими выходами образуются третичные фосфины^{73, 76}:

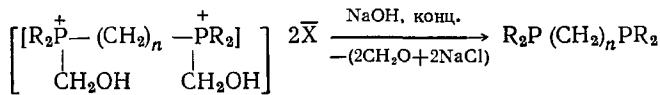


где $n=0, 1, 2$; R =алкил, арил.

Алкилированием оксиметилфосфинов и деалкилированием оксиметилфосфонийгалогенидов были получены третичные оксиметилфосфины и фосфины, не содержащие оксиметильных групп^{52, 62, 73, 76}, диалкиламиды ди(оксиметил)-фосфинистой кислоты⁸⁹:



где R =алкил, аралкил, диалкиламиногруппа, $\bar{B}=NaOH, (C_2H_5)_3N$, а также дифосфины^{82, 107}:



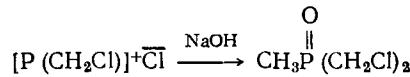
Малопригодными для разложения дифосфониевых солей оказались третичные амины.

Окислением алкилендифосфинов могут быть получены алкилендифосфиноксиды*.

IV. ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАОКСИМЕТИЛФОСФОНИИХЛОРИДА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

В отличие от фосфорсодержащих инсектицидов пластикаторов, присадок к смазочным маслам и т. д. фосфорорганические полимеры до настоящего времени не нашли широкого применения. Однако на основании имеющихся данных можно заключить, что некоторые из них, обладающие специфическими свойствами, могут представлять практический интерес. Так, большое внимание уделяется изысканию фосфорсодержащих полимеров, пригодных для поверхностных покрытий ме-

тилфосфоний хлорида образуется метилди-(хлорметил) фосфиноксид¹⁰⁸:

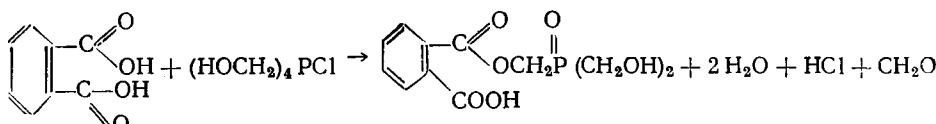


* Как известно, алкилендифосфиноксиды являются эффективными экстрагентами, пригодными для извлечения и разделения редкоземельных элементов^{108–110}. Однако они до сих пор являются сравнительно труднодоступными соединениями^{107, 111–123}.

таллов и пропитки различных материалов с целью придания им в одних случаях коррозийной устойчивости, а в других — огнестойкости.

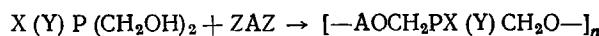
Такие полимеры можно получать на основе тетраоксиметилфосфонийхлорида *, триоксиметилфосфиноксида, бис-(оксиметил)-фосфиновой кислоты, алкил-, арилдиоксиметилфосфинов и соответствующих фосфиноксидов. Эти вещества за счет оксиметильных групп проявляют свойства спиртов и альдегидов (в частности формальдегида). Поэтому в одном случае их можно применять в качестве гликолей при изготовлении полиэфиров (полиэтерификацией их двухосновными кислотами, переэтерификацией сложных эфиров или алкоголизом амидов кислот фосфора) и в другом — в качестве фосфорной компоненты для получения высокополимерных соединений конденсацией с азотсодержащими соединениями и фенолами.

Тетраоксиметилфосфонийхлорид и бис-(оксиметил)-фосфиновая кислота взаимодействуют с многоосновными карбоновыми кислотами и их ангидридами с образованием фосфорсодержащих полимеров, подобных алкидным смолам ^{99, 128–131}. Реакция протекает через стадию образования мономерных веществ следующего строения:



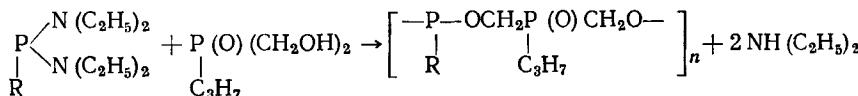
С двухосновными кислотами в конечном итоге образуются плавкие прозрачные смолы, по-видимому, линейного строения, обладающие самогасимостью. Например, с себациновой кислотой получен эластичный каучукоподобный полимер, хорошо совмещающийся с полиэтиленом и придающий ему свойства самогасимости: с лимонной, янтарной, фталевой, адипиновой кислотами — вязкие жидкости или хрупкие твердые тела. Эти смолы можно применять для создания антикоррозийных плёнок на металлических поверхностях.

Фосфорсодержащие эфиры получают поликонденсацией диалкилоксиметилфосфинов, соответствующих оксидов и сульфидов с дикарбоновыми кислотами, их эфирами, ангидридами, или хлорангидридами ^{132, 133}:



В данную реакцию вовлекались и фосфорсодержащие карбоновые кислоты ¹³⁴.

Алкоголизом тетраэтилдиамида метил(фенил)-фосфинистых кислот пропилди(оксиметил)-фосфиноксидом были получены полимеры следующего типа ¹³⁴:



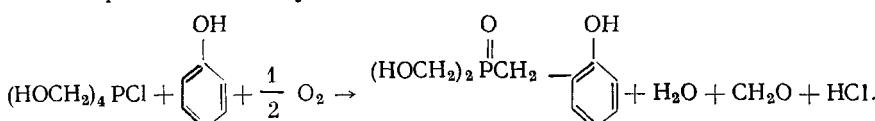
где R = алкил, арил.

Полимеры являются полутвердыми смелообразными веществами (особенно из тетраэтилдиамида фенилфосфинистой кислоты) с молекулярным весом до 18 000. Низкие температуры размягчения (30—50°),

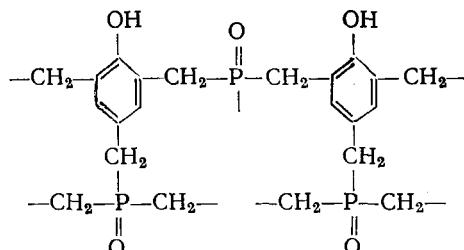
* При нагревании тетраоксиметилфосфонийхлорида при 150—200° образуются жидкие полимеры, которые можно использовать для импрегнирования целлюлозных материалов с целью придания им негорючести ¹²⁷.

по-видимому, обусловлены высоким содержанием фосфора в молекуле полимера.

Тетраоксиметилфосфонийхлорид, триоксиметилфосфиноксид¹³⁵ и алкилди-(оксиметил)-фосфины реагируют за счет своих гидроксильных групп с фенолами с выделением воды и образованием фосфорсодержащих полимеров линейного и сетчатого строения (напротив, оксиметил- и бис-оксиметилфосфиновые кислоты при нагревании с фенолом образуют не фосфорсодержащие полимеры, а феноло-формальдегидные смолы¹³⁶). В реакцию вступают фенолы, содержащие атомы водорода в положениях 2, 4 или 6. Заместители в фенолах оказывают такое же влияние на реакцию конденсации, как и в случае взаимодействия фенолов с формальдегидом. В то время как реакция формальдегида с фенолами протекает через образование промежуточного полуацетала¹³⁷, конденсации тетраоксиметилфосфонийхлорида, триоксиметилфосфиноксида и алкилди(оксиметил)-фосфинов с фенолами, очевидно, протекают непосредственно по орто- и пара-положениям фенолов и, следовательно, минуют стадию образования полуацетала^{131, 138–143}:



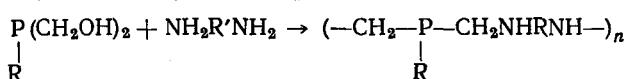
Образующиеся вначале линейные продукты поликонденсации превращаются в смолы сложного пространственного строения только при наличии у применяемых фенолов трех активных центров (фенол, резорцин, флороглюцин)^{18, 140}:

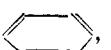
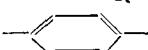
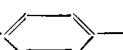
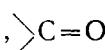


Если же пара-положение или одно из орто-положений фенола занято заместителем, то образуются плавкие растворимые смолы линейного строения (*o*-бромфенол, гидрохинон, пиррогалол, пирокатехин)^{140, 144}.

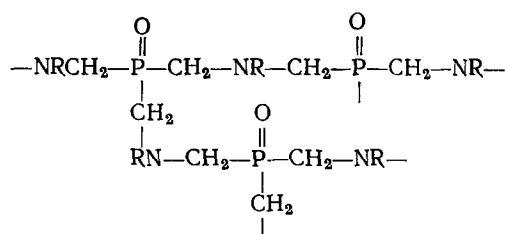
Более подробно изучены свойства полимеров, полученных на основе алкилди(оксиметил)-фосфинов. Эти полимеры обладают ионообменными свойствами в щелочных растворах. Так, например, полимер, приготовленный из пропилди(окси)метилфосфина и фенола при молярном соотношении их 1 : 1, имеет ионообменную емкость, равную 0,7 мг·экв/г.

Тетраоксиметилфосфонийхлорид, триоксиметилфосфиноксид, алкилди(оксиметил)фосфины также легко конденсируются с выделением воды с различными азотсодержащими веществами^{3, 131, 134, 138, 142–158}. При этом линейные полиаминометиленфосфины образуются из алкилдиоксиметилфосфинов и диаминов (гексаметилендиамин, *p*-фенилендиамин, бензидин, мочевина) по следующей схеме:



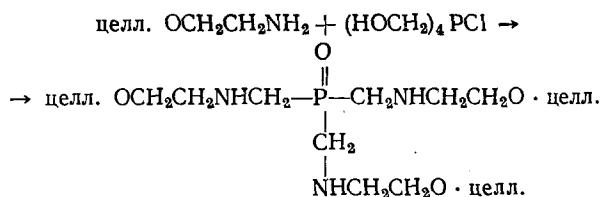
где R = алкил; R' = (CH₂)₆,  —  —,  —, 

Полученные полимеры ($M = 42\ 900—54\ 000$) являются твердыми, большей частью аморфными порошками, не растворимыми ни в кислотах, ни в щелочах. Тетраоксиметилфосфонийхлорид, триоксиметилфосфиноксид образуют с аминами (гидразин, гидроксиламин, цетиламин и др.) вначале линейные водорастворимые продукты $(HOCH_2)_2P(O)CH_2NHR$, которые отверждаются при стоянии на холду за несколько часов или при $100—150^\circ$ через несколько минут, давая сильно разветвленные полимеры следующего строения:



С аммиаком и меламином тетраоксиметилфосфонийхлорид, триоксиметилфосфиноксид, алкилди(оксиметил)fosфины образуют разветвленные полимеры в виде негорючих порошков, не растворимых в обычных растворителях.

Огнезащитное действие полимеров, полученных из тетраоксиметилфосфонийхлорида и аминов, впервые обнаружено при изучении свойств аминированного хлопка¹⁸. Тетраоксиметилфосфонийхлорид реагирует с аминогруппами аминированного хлопка с образованием огнестойкой модификации целлюлозы:

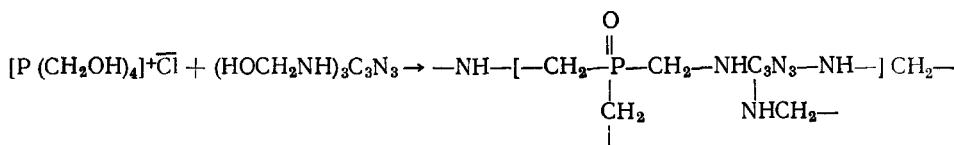


Введенный таким образом в целлюлозу фосфор прочно связан и не удаляется при кипячении в воде. Чтобы придать огнестойкость хлопку без его аминирования, тетраоксиметилфосфонийхлорид вовлекают в реакцию с аминами, например меламином, мочевиной, тиомочевиной, метиломеламином. При этом тетраоксиметилфосфонийхлорид конденсируется с указанными соединениями, образуя на волокне нерастворимую смолу. Дициандиамид, гуанидин, меламин и их метилольные производные образуют с тетраоксиметилфосфонийхлоридом трехмерные полимеры, не растворимые на холду, в воде, кислотах и щелочах. Лучшие результаты получают, когда тетраоксиметилфосфонийхлорид конденсируют на целлюлозных изделиях с метилольными производными меламина. Для придания хлопчатобумажным тканям негорючести предложены следующие рецептуры пропитки:

1. Тетраоксиметилфосфонийхлорид 1868 г, триэтаноламин 1338 г, вода 1800 г.

2. Триметиломеламин 1060 г, мочевина 1114 г, вода 5062 г. Перед употреблением оба раствора тщательно перемешивают и применяют для пропитки тканей. Основными компонентами описываемых рецептур яв-

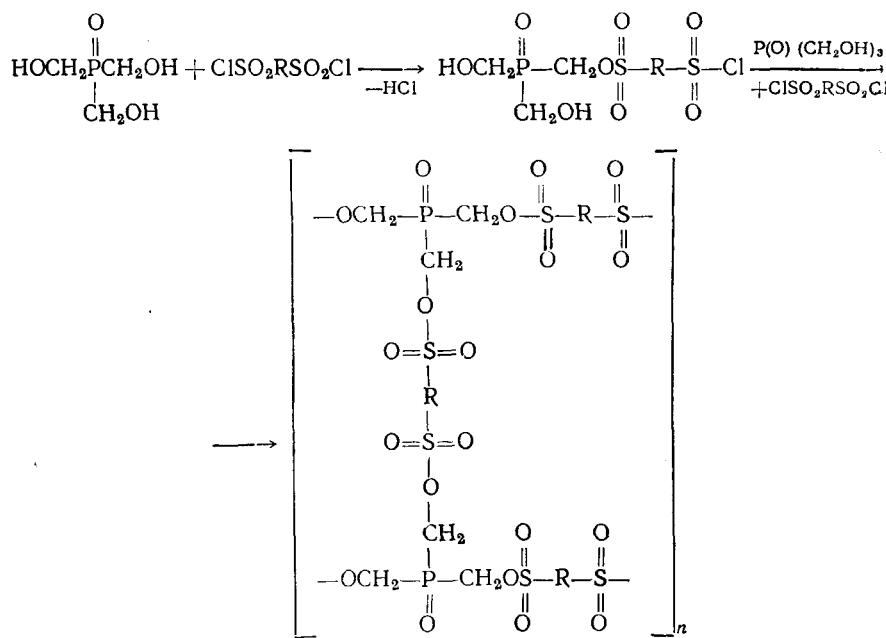
ляются тетраоксиметилfosфонийхлорид и trimетилолмеламин, при взаимодействии которых и образуется полимер¹⁸:



В результате пропитки и специальной обработки ткань приобретает привес $\sim 17\%$ и выдерживает стандартное испытание на огнестойкость. Пропитанная ткань сохраняет огнестойкость после 15 стирок и становится несминаемой и устойчивой к гниению.

Для покрытий и пропитки тканей, дерева с целью придания им огнезащитных свойств предлагается также использовать сополимеры, получаемые поликонденсацией тетраоксиметилфосфонийхлорида с фенолами и азотистыми соединениями^{145, 159}.

Фосфорсодержащие полисульфонаты получают взаимодействием ароматических дисульфохлоридов с тетраоксиметилфосфонийхлоридом, триоксиметилфосфиноксидом и триоксиметилфосфином¹⁶⁰:



Тетраоксиметилфосфонийхлорид и триоксиметилфосфиноксид находят также применение в качестве добавок к другим полимерам с целью придания им различных ценных свойств, например для получения эпоксидных смол с повышенной теплостойкостью¹⁶¹, в качестве модификатора в эпоксидных смолах¹⁶², ингибиторов изменения цвета в пленкообразующих композициях¹⁶² и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., **43**, 1684 (1921).
 2. A. Hoffmann, Там же, **52**, 2995 (1930).
 3. W. A. Reeves, O. J. McMillon, J. D. Uthrie, Text. Res. J., **23**, 527 (1953).

4. W. A. Reeves, F. F. Flynn, J. D. Uthrie, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3923 (1955).
5. Ам. пат. 2743299 1956; С. А., **51**, 458h (1957).
6. Франц. пат. 1011978 (1952); С. А., **51**, 14785 (1957).
7. Ам. пат. 2912466 (1959); С. А., **54**, 2169h (1960).
8. Пат. ФРГ 1041957 (1959); РЖХим., **1961**, 7Л101.
9. Пат. ФРГ 1035135 (1959); РЖХим., **1960**, 10600П.
10. Пат. ФРГ 1041958 (1959); РЖХим., **1960**, 58119П.
11. Швейц. пат. 382161 (1966).
12. Е. И. Гринштейн, А. Б. Брукер, Х. З. Равер, Авт. свид. СССР 143395 (1963); РЖХим., **1964**, 16Н53П.
13. Х. Р. Равер, А. Б. Брукер, Л. З. Соборовский, ЖОХ, **32**, 588 (1962).
14. Е. И. Гринштейн, А. Б. Брукер, Л. З. Соборовский, Авт. свид. СССР 138617 (1961); РЖХим., **1962**, 6Л114.
15. Е. И. Гринштейн, А. Б. Брукер, Л. З. Соборовский, ДАН, **139**, 1359 (1961).
16. А. Б. Брукер, Д. З. Соборовский, Х. З. Равер, Авт. свид. СССР 150835 (1961); Бюл. изобр., **1962**, № 20, 21.
17. Е. И. Гринштейн, А. Б. Брукер, Л. З. Соборовский, ЖОХ, **36**, 302 (1966).
18. М. Г. Воронков, Н. Н. Горяев, М. Ф. Шманина, Б. И. Ионин и др., *Пламезащитные пропитки текстильных тканей*, Ленинград, 1961, стр. 43.
19. J. Messinger, C. Engels, *Chem. Ber.*, **21**, 326, 2919 (1888).
20. Sh. A. Buckler, V. P. Wystrach, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 168 (1961).
21. Ам. пат. 3013085 (1961); РЖХим., **1963**, 11Н317П.
22. Sh. A. Buckler, V. P. Wystrach, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6454 (1958).
23. Пат. ФРГ 1147943 (1964).
24. Ам. пат. 2984683 (1961); РЖХим., **1962**, 11Л98.
25. Ам. пат. 3079427 (1963); РЖХим., **1965**, 11Н442П.
26. Пат. ФРГ 1075610 (1960); РЖХим., **1961**, 21Л183.
27. Ам. пат. 2999882 (1961); РЖХим., **1963**, 1Н67.
28. V. Ettel, J. Nogak, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **26**, 2087 (1961).
29. J. Nogak, *Chem. listy*, **55**, 1278 (1961).
30. Ам. пат. 3054718 (1962); РЖХим., **1964**, 8Н433П.
31. V. Ettel, J. Nogak, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **25**, 2191 (1960).
32. V. Ettel, J. Nogak, *Tam же*, **26**, 1949 (1961).
33. Sh. A. Buckler, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4215 (1960).
34. Ам. пат. 3005020 (1961); РЖХим., **1962**, 24Л128.
35. Ам. пат. 2927945 (1959); С. А., **54**, 15316 (1960).
36. J. Nogak, V. Ettel, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **26**, 2401 (1961).
37. M. Epstein, Sh. A. Buckler, *Tetrahedron*, **18**, 1211, 1231 (1962).
38. Sh. A. Buckler, M. Epstein, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2076 (1960).
39. Ам. пат. 3005029 (1961); РЖХим., **1962**, 24Л96.
40. Е. И. Гринштейн, А. Б. Брукер, Л. З. Соборовский, Авт. свид. СССР 170498 (1964); Бюл. изобр., **1965**, № 9, 22; РЖХим., **1966**, 14Н99П.
41. А. Б. Брукер, Е. Л. Гринштейн, Л. З. Соборовский, ЖОХ, **36**, 1133 (1966).
42. M. Epstein, Sh. A. Buckler, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3279 (1961).
43. Ам. пат. 2845454 (1958); С. А., **53**, 3061a (1959).
44. M. L. Padock, B. A. Albright, *Chem. a. Ind.*, **29**, 900 (1955).
45. Е. И. Гринштейн, А. Б. Брукер, Л. З. Соборовский, Авт. свид. СССР 137916 (1960); Бюл. изобр., **1961**, № 9, 24.
46. R. J. Wagner, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3869 (1953).
47. H. J. Etmeleus, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2979.
48. W. A. Berg, H. C. Clarke, *Canad. J. Chem.*, **38**, 119 (1960).
49. Л. З. Соборовский, А. Б. Брукер, Х. Р. Равер, Авт. свид. СССР 140058 (1961); РЖХим., **1962**, 21Л49.
50. А. Б. Брукер, М. К. Барабаев, Е. Н. Гринштейн, Р. И. Новоселова, В. В. Прохорова, Л. З. Соборовский, ЖОХ, **33**, 1919 (1963).
51. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, ДАН, **143**, 592 (1962).
52. H. Hellmann, J. Bader, H. Burkner, O. Schumacher, *Lieb. Ann.*, **659**, 49 (1962).
53. M. Grayson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 79 (1963); Ам. пат. 3243450 (1966); С. А., **64**, 19678e (1966).
54. H. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **2**, 77 (1960).
55. К. А. Петров, В. А. Паршина, ЖОХ, **31**, 3417 (1961).
56. В. А. Паршина, Кандид. диссерт., ВАХЗ, М., 1966.
57. Х. Р. Равер, Г. И. Абрамцева, А. Б. Брукер, Л. З. Соборовский, Авт. свид. СССР 185916 (1965); Бюл. изобр., **1966**, № 18, 41.

58. Е. И. Гринштейн, А. Б. Брукер, Л. З. Соборовский, Авт. свид. СССР 138932 (1960); Бюл. изобр., 1961, № 12, 18.
59. Е. С. Гринштейн, Л. З. Соборовский, А. Б. Брукер, Авт. свид. СССР 138602 (1960); Бюл. изобр., 1961, № 11, 25.
60. Х. Р. Равер, Л. З. Соборовский, А. Б. Брукер. Авт. свид. СССР 148401 (1962); РЖХим., 1963, 5Н62П.
61. А. Б. Брукер, Е. С. Гринштейн, Л. З. Соборовский, Авт. свид. СССР 176296 (1964); РЖХим., 1967, 2Н122П.
62. S. Tippett, J. Chem. Soc., 1961, 2813.
63. К. А. Петров, В. А. Паршина, ЖОХ, 31, 3421 (1961); Е. Б. Тростянская, Е. С. Венковая, Ю. А. Михайлин, Авт. свид. СССР 192811 (1966); Бюл. изобр., 1967, № 6, 27.
64. L. Hogneg, P. Beck, V. Tosconos, Chem. Ber., 94, 1317 (1961).
65. Пат. ФРГ 1171917 (1965).
66. Sh. A. Buckler, M. Epstein, J. Org. Chem., 27, 1090 (1962).
67. Пат. ФРГ 1040549 (1959); РЖХим., 1961, 1Л125.
68. E. Steiniger, Chem. Ber., 95, 2541 (1962).
69. Х. Р. Равер, Л. З. Соборовский, А. Б. Брукер, Авт. свид. СССР 137917 (1961); РЖХим., 1962, 1Л102.
70. H. Hellmann, J. Bader, Tetrahedron Letters, 20, 724 (1961); РЖХим., 1962, 22Ж253.
71. Е. Л. Гринштейн, А. Б. Брукер, Л. З. Соборовский, Авт. свид. СССР 138618 (1960); Бюл. изобр. № 11, 27 (1961).
72. Пат. ФРГ 1056125 (1959); РЖХим., 1961, 1Л379.
73. К. А. Петров, В. А. Паршина, А. Ф. Мануилов, ЖОХ, 35, 2062 (1965) *.
74. Ам. пат. 2937207 (1960); С. А., 54, 22362а (1960).
75. Пат. ФРГ 1067811 (1960); РЖХим., 1961, 12Л92.
76. К. А. Петров, В. А. Паршина, М. Б. Лузанова, ЖОХ, 32, 553 (1962).
77. Пат. ФРГ 1203772 (1965); С. А., 64, 6693 (1966).
78. Л. П. Дивинская, В. Е. Лиманов и др., ЖОХ, 36, 1244 (1966).
79. Пат. ФРГ 1197450 (1966).
80. Франц. пат. 1405645 (1965); С. А., 64, 2127 (1966).
81. Бельг. пат. 651851 (1964); С. А., 64, 9766 (1966).
82. К. А. Петров, В. А. Паршина, А. Ф. Мануилов, ЖОХ, 35, 1602 (1965).
83. Е. Г. Гефтер, М. И. Кабачник, Усп. химии, 3, 285 (1962).
84. Пат. ФРГ 1042583 (1959); РЖХим., 1960, 81986П.
85. Ам. пат. 2830964 (1958); РЖХим., 1960, 59556П.
86. Пат. ФРГ 1067812 (1960); РЖХим., 1961, 13Л139.
87. Пат. ФРГ 1045401 (1959); РЖХим., 1960, 93717П; С. А., 55, 2484h (1961).
88. Пат. ФРГ 1082910 (1957).
89. К. А. Петров, В. А. Паршина, Б. А. Орлов, Г. М. Цыпина, ЖОХ, 32, 4017 (1962).
90. K. Dimroth, R. Hoffmann, Chem. Ber., 99, 1325 (1966).
91. Англ. пат. 842593 (1960); РЖХим., 1962, 4Л119; пат. ФРГ 1077214 (1960).
92. Англ. пат. 854182 (1960); РЖХим., 1961, 18Л92.
93. Англ. пат. 919267 (1963); РЖХим., 1964, 3Н110П.
94. М. И. Кабачник, А. В. Николаев, З. Н. Миронова, Е. И. Цветков, Авт. свид. СССР 184848 (1965); Бюл. изобр. № 16, 32 (1966).
95. М. И. Кабачник, А. В. Николаев, З. Н. Миронова, Е. И. Цветков, Авт. свид. СССР 184850 (1965); Бюл. изобр. № 16, 32 (1966).
96. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков и др., Авт. свид. СССР 189856 (1964); Бюл. изобр., № 1, 20 (1967).
97. H. Hellmann, O. Schmitzacher, Angew. Chem., 72, 211 (1960).
98. Е. В. Кузнецов, Р. К. Валитдинов, Ц. Л. Ройтбурд, Л. В. Захарова, Тр. Казан. хим. техн. ин-та, 1961, вып. 29, 20.
99. Ц. Л. Ройтбурд, Р. К. Валетдинов, Сб. Материалы 1-й конфер. молодых научн. сотр. г. Казани, 1959, секц. хим. Казань, 1960, стр. 91—97; РЖХим., 1962, 21Ж238.
100. N. Filipescu, L. M. Kindle, H. W. Podale, F. A. Serafin, Canad. J. Chem., 41, 821 (1963).
101. Б. Е. Иванов, Т. И. Карпова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1230; Авт. свид. СССР 159525 (1963); Бюл. изобр. № 1, 14 (1964).
102. Л. П. Журавлева, Г. Л. Бутова, А. В. Кирсанов, ЖОХ, 35, 996 (1965).
103. M. Anteunis, M. Verzele, G. Dacremont, Bull. Soc. Chem. Belges, 74, 622 (1965); С. А., 64, 6683 (1966).
104. D. F. Honston, J. Am. Chem. Soc., 68, 914 (1946).
105. Ludwig Maier, Prog. Inorg. chem., 5, 27 (1963).

* За время пребывания настоящего обзора в редакции опубликована работа Р. К. Валетдинова, Е. В. Кузнецова и др., ЖОХ, 37, 2269 (1967).

106. М. И. Кабачник, Е. И. Цветков, Авт. свид. СССР 170972 (1964), С. А., 63, 9991 (1965); Бюл. изобр. № 10, 28 (1965).
107. H. Schindlbauer, L. Golser, V. Hitzenauer, Chem. Ber., 97, 1150 (1964).
108. J. E. Mrochek, J. W. Olaughlin, H. Sakurai, C. V. Banks, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 955 (1963).
109. J. H. Siddall, J. Inorg. Там же, 25, 883 (1963).
110. K. E. Burke, Chem. Eng. News, 38, 57 (1960).
111. Ам. пат. 2642461 (1953); С. А., 48, 8814а (1954).
112. M. Kosolapoff, F. F. Struck, J. Chem. Soc., 1959, 3950.
113. J. J. Richard, K. E. Burke, J. W. Olaughlin, C. V. Banks, J. Am. Chem. Soc., 83, 1722 (1961).
114. K. Issleib, D. W. Müller, Chem. Ber., 92, 3175 (1959).
115. K. Issleib, D. Jacob, Там же, 94, 107 (1961).
116. K. Issleib, F. Krech, Там же, 94, 2656 (1961).
117. K. Issleib, G. Döll, Ztschr. anorg. Chem., 324, 259 (1953).
118. K. Issleib, K. Staudtke, Chem. Ber., 96, 279 (1963).
119. K. Issleib, G. Döll, Там же, 96, 1544 (1963).
120. K. Issleib, G. Döll, Там же, 94, 2664 (1961).
121. K. Issleib, S. Hausler, Там же, 94, 113 (1961).
122. K. Issleib, K. Krech, K. Grueger, Там же, 96, 2186 (1963).
123. A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc., 83, 2226 (1961).
124. G. W. Parshall, J. Inorg. Nucl. Chem., 13, 291 (1960).
125. G. M. Kosolapoff, R. F. Strucj, J. Chem. Soc., 1961, 2423.
126. K. Issleib, L. Baldau, Pharm. Zentralhalle, 99, 329 (1960).
127. Ам. пат. 3221057 (1965); РЖХим., 1967, 5C249П.
128. Англ. пат. 764314 (1956); С. А., 51, 9219б (1957).
129. Англ. пат. 754624 (1956); экспресс инф. Синтет. высоком. матер. 1959, 8.
130. Австр. пат. 200947 (1956); РЖХим., 1957, 32546П.
131. W. A. Reeves, J. D. Guthrie, Ind. Eng. Chem., 48, 64 (1956); Хим. и хим. технол., 3, 60 (1957).
132. Англ. пат. 1023387 (1966); РЖХим., 1967, 6C286П.
133. Пат. ФРГ 1194579 (1966); РЖХим., 1967, 6C287П.
134. К. А. Петров, В. А. Паршина, Пластмассы, 1963, № 11, 11.
135. Е. Б. Тростянская, Е. С. Венкова, Л. В. Аристовская, Высокомол. соед., 8, 1219 (1966).
136. Б. Е. Иванов, П. А. Валикова, Ж. прикл. хим., 11, 2500 (1964).
137. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Химия синтет. полимеров, ГХИ, 1960, стр. 373.
138. Е. Л. Гефтер, Фосфорорганические мономеры и полимеры, Изд. АН СССР, 1960 стр. 237.
139. Н. Магк, Kunststoffe, 44, 541 (1954).
140. Англ. пат. 775325 (1957); РЖХим., 1960, 75504П.
141. Англ. пат. 790641 (1958); С. А., 52, 15126h (1958).
142. Ам. пат. 2846413 (1958); РЖХим., 1960, 83162П.
143. Англ. пат. 882993 (1961); РЖХим., 1963, 2T244.
144. К. А. Петров, В. А. Паршина, Г. М. Петрова, Пластмассы, 1967, № 10, 26.
145. F. Tattersall, Rub. Plast. Age, 37, 98 (1956).
146. Ам. пат. 2809941 (1957), 2810701 (1957); С. А., 52, 2421, 10602 (1958).
147. J. D. Reid, Text. Res. J., 26, 136 (1956).
148. Ам. пат. 2668096 (1954); С. А., 48, 6710 (1954).
149. Англ. пат. 740269 (1955); С. А., 50, 17533 (1956).
150. Англ. пат. 764313 (1956); С. А., 51, 9216a (1957).
151. J. D. Uthrie, L. Drake, W. A. Reeves, Am. Dyest. Rep., 44, 328 (1955).
152. H. A. Schuyten, J. W. Weaver, J. D. Reid, Ind. Eng. Chem., 47, 1433 (1955).
153. W. A. Reeves, V. Z. Drake, K. H. Chance, J. D. Uthrie, Text. Res. J., 27, 260 (1957).
154. Франц. пат. 1109922 (1956); РЖХим., 1958, 45144П.
155. Англ. пат. 761985, экспресс информ., Синт. высокомол. соед., 5, 10 (1960).
156. Ам. пат. 2916473 (1959); РЖХим., 1961, 23П186.
157. Ам. пат. 2795569 (1957); С. А., 52, 796g (1958).
158. Пат. ФРГ 1045098 (1958); С. А., 55, 2187f (1961).
159. The Text. weekly, 53, 1618 (1954).
160. Е. В. Кузнецов, Д. А. Файзуллина, Р. П. Тюрикова, Высокомол. соед., 7, 761 (1965).
161. H. M. Kindle, L. P. Leekas, P. Pitt. Organo-phosphorus epoxides. «Tappi», 1961, 44, № 10, А 185; РЖХим., 1962, 21П15.
162. Ам. пат. 2889303 (1959); РЖХим., 1961, 12П136.