

ГИЛЬМ КАМАЙ

О ДЕЙСТВИИ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА НА ЭФИРЫ ПАРА-АНИЗИЛФОСФИНИСТОЙ И ДИФЕНИЛФОСФИНИСТОЙ КИСЛОТ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 7 III 1949)

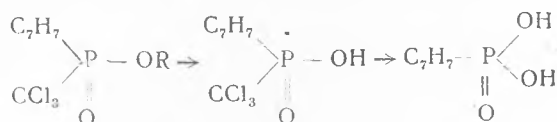
В работе (1) мною впервые изучалось действие четыреххлористого углерода на алкильные эфиры фосфористой и фенилфосфинистой кислот. В результате проведенных многочисленных опытов было установлено, что эфиры фосфористой кислоты при небольшом нагревании, а эфиры фенилфосфинистой кислоты даже при комнатной температуре вступают в реакцию с четыреххлористым углеродом, причем первые дают эфиры трихлорметилфосфиновой кислоты, а вторые — эфиры фенилтрихлорметилфосфиновой кислоты.

В 1948 г. мною совместно с З. Л. Хисамовой была изучена реакция взаимодействия четыреххлористого углерода с эфирами *n*-толилфосфинистой кислоты. Исследование в этом направлении показало, что алкильные эфиры *n*-толилфосфинистой кислоты сравнительно легко вступают в реакцию с четыреххлористым углеродом с образованием эфиров трихлорметил-*n*-толилфосфиновой кислоты.

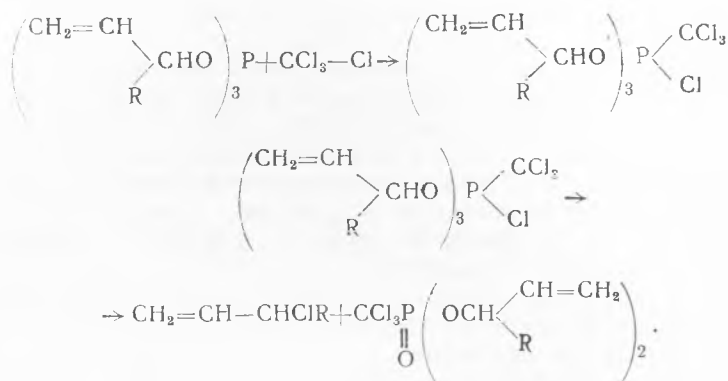
В результате данной работы были впервые синтезированы и изучены следующие эфиры:

		Т. кип при 2—4 мм в °С	d_4^{20}	n_D^{20}
1.	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CCl}_3 \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{— OCH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	128—130	1,2328	1,5312
2.	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CCl}_3 \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{— OC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	157—158	1,3260	1,5423
3.	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CCl}_3 \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{— OC}_3\text{H}_7 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	168—170	1,3094	1,5370
4.	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CCl}_3 \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{— OC}_4\text{H}_9 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	180—181	1,2303	1,5267
5.	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CCl}_3 \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{— OC}_4\text{H}_9, \text{ изо} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	178—180	1,2661	1,5294

Полученные эфиры — бесцветные жидкости с характерным приятным запахом, перегоняющиеся без разложения под высоким вакуумом. При омылении этих эфиров соляной кислотой удалось выделить хорошо кристаллизующуюся *n*-толилтрихлорметилфосфиновую кислоту, которая при продолжительном нагревании в водном растворе переходит в *n*-толилфосфиновую кислоту, вероятно, по следующей схеме:



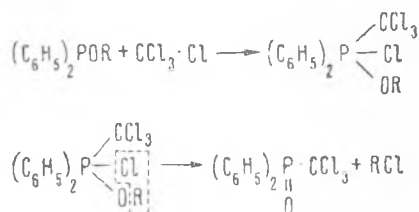
Далее мною совместно с Н. А. Чадаевой изучалось действие четыреххлористого углерода на $\alpha\alpha'\alpha''$ -тривинилтриалкиловые эфиры фосфористой кислоты. Опыты показали, что вышеуказанные эфиры также реагируют при продолжительном нагревании с четыреххлористым углеродом с выделением соответствующих 3-хлоралкиленов и образованием, по всей вероятности, $\alpha\alpha'$ -дивинилдиалкиловых эфиров трихлорметилфосфиновой кислоты по схеме:



В настоящей работе изучалось действие четыреххлористого углерода на следующие эфиры с трехвалентным фосфором: диэтиловый эфир *n*-анизилфосфинистой кислоты, этиловый эфир дифенилфосфинистой кислоты, изопропиловый эфир дифенилфосфинистой кислоты, дифениловый эфир этилфосфинистой кислоты, дифениловый эфир фенилфосфинистой кислоты и трифенилфосфит.

Опыты показали, что этиловый эфир *n*-анизилфосфинистой кислоты при продолжительном нагревании реагирует с четыреххлористым углеродом с образованием этилового эфира *n*-анизилтрихлорметилфосфиновой кислоты.

Далее интересно отметить, что алкильные эфиры дифенилфосфинистой кислоты весьма энергично вступают в реакцию с четыреххлористым углеродом с образованием окиси дифенилтрихлорметилфосфина. Реакция протекает, вероятно, по следующей схеме:



По скорости реакции взаимодействия четыреххлористого углерода с алкильными эфирами фосфористой, фенилфосфинистой и дифенил-

фосфинистой кислот, алкильные эфиры дифенилфосфинистой кислоты могут быть поставлены первыми, т. е. по мере приближения эфиров к фосфинам возрастает, в данном случае, и скорость реакции взаимодействия с четыреххлористым углеродом.

В качестве объектов изучения действия четыреххлористого углерода были синтезированы следующие фениловые эфиры трехвалентного фосфора:

	Т. кип.	d	n_D
$(C_6H_5O)_3P$	218—219°/11 мм	1,2079	1,5921
$(C_6H_5O)_2PC_2H_5$	223—225°/11 мм	1,1923	1,5912
$(C_6H_5O)_2PC_6H_5$	220°/8 мм	1,1649	1,6101

Многочисленные опыты по реакции взаимодействия вышеуказанных эфиров с четыреххлористым углеродом, проведенные при продолжительном нагревании их как в открытом сосуде, так и в запаянных трубках при 150—160°, показали, что четыреххлористый углерод не вступает с ними в реакцию.

Экспериментальная часть

При взаимодействии 9 г абсолютного спирта, 23,2 г диметилфенила и 20 г *n*-анизилдихлорфосфина (с т. кип. 93—95° при 12 мм) в среде абсолютного эфира был синтезирован этиловый эфир *n*-анизилфосфинистой кислоты. Т. кип. 136—138° при 13 мм.

0,1239 г вещества; 29,7 мл NaOH

1 мл NaOH: 0,5649 мг P

Найдено %: P 13,54

$C_{11}H_{17}O_3P$. Вычислено %: P 13,60

$d_4^{20} = 1,0529$; $d_4^{16} = 1,0433$; $n_D^{16} = 1,4986$.

Действие четыреххлористого углерода на этиловый эфир *n*-анизилфосфинистой кислоты. 10 г этилового эфира *n*-анизилфосфинистой кислоты и 6,7 г четыреххлористого углерода кипятилось в колбе с обратным холодильником в течение 5 час., после чего содержимое колбы было подвергнуто фракционированной перегонке. Т. кип. главной фракции 145—147° при 4 мм.

0,1035 г вещества; 18,2 мл NaOH

Найдено %: P 9,93

$C_{10}H_{12}Cl_2O_3P$. Вычислено %: P 9,77

Эфир представляет собой жидкость без цвета и без запаха; $d_4^{20} = 1,2815$; $d_4^{16} = 1,2650$; $n_D^{16} = 1,5068$.

Действие четыреххлористого углерода на этиловый эфир дифенилфосфинистой кислоты. Этиловый эфир дифенилфосфинистой кислоты был синтезирован из дифенилхлорфосфина и этилового спирта в присутствии диметиланилина. Т. кип. 176—177° при 13 мм.

В колбу с обратным холодильником было взято 5 г этилового эфира дифенилфосфинистой кислоты, растворенного в 30 мл абсолютного этилового эфира, к этой смеси прибавлено по каплям 4,5 г четыреххлористого углерода. Реакция шла с выделением тепла. После удаления легко летучих веществ оставшаяся масса закристаллизовалась. Т. пл. кристаллов после перекристаллизации из спирта 138—139°.

0,0986 г вещества; 0,1311 г AgCl

0,1103 г вещества; 19,5 мл NaOH

Найдено %: Cl 32,89; P 9,65

$C_{13}H_{10}Cl_3OP$. Вычислено %: Cl 33,19; P 9,63

Действие четыреххлористого углерода на изо-пропиловый эфир дифенилфосфинистой кислоты. Из 4 г изопропилового эфира дифенилфосфинистой кислоты (с т. кип. 168—169° при 12 мм) и 3,8 г четыреххлористого углерода по выше-указанному способу была синтезирована окись дифенилтрихлорметил-фосфина с т. пл. 138—139°.

0,1213 г вещества; 21,2 мл NaOH
Найдено %: P 9,87
 $C_{13}H_{10}Cl_3OP$. Вычислено %: P 9,68

Опыт с фениловым эфиром фосфористой кислоты. 10,1 г трифенилфосфита с т. кип. 218—219° при 11 мм и 6 г четырех-хлористого углерода запаивалось в трубке из тугоплавкого стекла. Трубка нагревалась в течение 6 час. до 160°. При вскрытии трубки давления не наблюдалось. При перегонке получены обратно исходные вещества.

Опыты с фениловыми эфирами этилфосфинистой и фенилфосфи-нистой кислот привели также к аналогичным результатам.

На основании проведенных многочисленных экспериментов можно сделать следующий вывод: четыреххлористый углерод с фениловыми эфирами фосфористой кислоты при указанных выше условиях не реагирует.

Химический институт им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала
Академии наук СССР

Поступило
18 II 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Гильм Камай, ДАН, 55, 228 (1947); ЖОХ, 16, 1521 (1946); ЖОХ, 18, 440 (1948).