

ГИЛЬМ КАМАЙ

**ДЕЙСТВИЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА НА ЭФИРЫ
ФОСФОРИСТОЙ И ФЕНИЛФОСФИНИСТОЙ КИСЛОТ**

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 15 IV 1946)

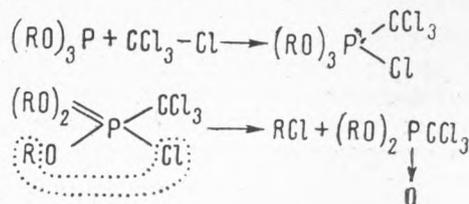
В химической литературе имеется очень мало сведений о действии полигалоидных производных жирных углеводородов на эфиры фосфористой кислоты; они полностью исчерпываются небольшим числом работ (1-4). К тому же эти работы касаются вопроса взаимодействия лишь хлористого и бромистого этилена и пропилена на средние эфиры и соли кислых эфиров фосфористой кислоты. Данные о действии на эфиры фосфористой кислоты много хлорированных парафинов в литературе совершенно отсутствуют. Поэтому мне казалось не лишним интереса произвести исследование в этом направлении.

В качестве первых объектов мною были избраны простейшие представители этого ряда: хлороформ и четыреххлористый углерод.

В поставленных опытах по реакции взаимодействия этилового и *n*-пропилового эфиров фосфористой кислоты с хлороформом при разных температурных условиях никаких определенных продуктов реакции обнаружить не удалось.

Серия же опытов по взаимодействию четыреххлористого углерода с эфирами фосфористой и фенилфосфинистой кислот привела к очень интересным результатам. Эфиры фосфористой кислоты при небольшом нагревании, а эфиры фенилфосфинистой кислоты даже при комнатной температуре вступают в реакцию с четыреххлористым углеродом и дают: первые — эфиры трихлорметилфосфиновой кислоты (табл. 1), а вторые — эфиры фенилтрихлорметилфосфиновой кислоты (табл. 2).

На основании полученных опытных данных явствует, что четыреххлористый углерод с эфирами фосфористой кислоты реагирует подобно моногалоидалкилам. Реакция взаимодействия четыреххлористого углерода, вероятно, идет по схеме, данной в свое время А. Е. Арбузовым:



Выделенные эфиры трихлорметилфосфиновой кислоты представляют легкоподвижные бесцветные жидкости с характерным приятным запахом. При долгом стоянии на свету они постепенно темнеют.

Интересно отметить, что эфиры фенилфосфинистой кислоты исключительно легко реагируют с четыреххлористым углеродом. Реакция

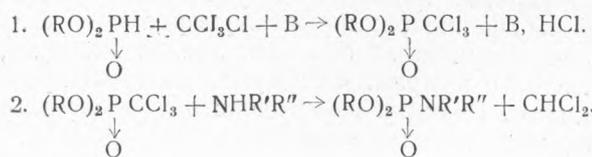
идет на холоду. Так, например, первые представители эфиров фенилфосфинистой кислоты вступают в реакцию настолько энергично, что их приходится временами охлаждать.

Уже когда мною была закончена эта часть исследования, мне стало известно, что английские химики Ф. Р. Ээтон, Х. Т. Оупншо и

Таблица I

Формула	Т. кип. при 7-10 мм, °С	d_0^0	n_D	Анализ на фосфор		Анализ на хлор	
				вычислено	найдено	вычислено	найдено
$\text{CCl}_3\text{POCH}_3$	110-112	1,4840	1,4580	13,64	13,32	—	—
$\text{CCl}_3\text{POC}_2\text{H}_5$	122-123	1,3829	1,4585	12,15	11,92	41,63	41,33
$\text{CCl}_3\text{POC}_3\text{H}_7$	135-138	1,1719	1,4552	11,11	11,06	—	—
$\text{CCl}_3\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ и	145-145	1,2603	1,4582	10,95	10,82	—	—
$\text{CCl}_3\text{P}(\text{CC}_3\text{H}_7)_2$ изо	127-130	1,2350	1,4478	10,95	10,73	—	—
$\text{CCl}_3\text{P}(\text{CC}_4\text{H}_9)_2$ и	145-146	1,1814	1,4521	9,96	9,81	—	—
$\text{CCl}_3\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ изо	144-145	1,2114	1,4487	9,96	10,18	34,00	33,98

А. Р. Тодд (5) открыли новый метод фосфирования аминов, действуя на диалкилфосфористые кислоты четыреххлористым углеродом и соответствующим амином по следующей схеме:



Из приведенной схемы видно, что промежуточными продуктами реакции являются эфиры трихлорметилфосфиновой кислоты. Однако авторам не удалось выделить эти эфиры. Не удалась также их попытка получения этих эфиров и путем непосредственного действия четыреххлористого углерода на триэтилфосфит.

Как видно, мои результаты исследования в этом направлении показывают, что реакция взаимодействия триэтилфосфита и других аналогичных эфиров фосфористой кислоты с четыреххлористым углеродом протекает при повышенной температуре с образованием алкильных эфиров трихлорметилфосфиновой кислоты.

Поставленные мною дополнительные опыты по действию аминов (анилина, амиламина) непосредственно на эфиры трихлорметилфосфи-

новой кислоты привели к диалкиламинофосфатам, т. е. к тем же конечным продуктам, которые были получены английскими химиками.

Таким образом, на основании моих последних экспериментов можно считать подтвержденную предложенную ими схему взаимодействия четыреххлористого углерода с диалкилфосфористыми кислотами.

Таблица 2

Формула	Т. пл., °С	Т. кип. при 1 мм, °С	d_0^0	n_D	Анализ на фосфор		Анализ на хлор	
					вычислено	найдено	вычислено	найдено
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{POCH}_3 \\ \diagup \\ \text{CCl}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	108	—	—	—	11,35	11,45	38,90	38,76
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{PCC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CCl}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	79	147—148	—	—	10,79	11,02	37,00	36,84
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{PCC}_2\text{H}_5 \text{ и} \\ \diagup \\ \text{CCl}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	—	150—152	1,3078	1,4945	10,29	10,12	—	—
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{POC}_4\text{H}_9 \text{ изо} \\ \diagup \\ \text{CCl}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	—	155—156	1,2861	1,4993	9,84	10,07	33,72	33,65

Выражаю признательность О. Н. Белороссовой и Л. П. Егоровой за помощь при выполнении экспериментальной части данной работы.

Химический институт Казанского
филиала Академии Наук СССР

Поступило
15 IV 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Е. Арбузов и Н. П. Кушкова, ЖОХ, 6, 283 (1936). ² P. Nylen, Ber., 59, 1126 (1926); J. Chem. Soc., 101 (1912). ³ Л. Н. Парфентьев и М. Шафиев, Тр. Узбекск. гос. ун-та, 87 (1939). ⁴ Gennady M. Kosolapoff, J. Am. Soc., 66, 109, 1511 (1944). ⁵ F. R. Atherton, H. T. Openshaw and A. R. Todd, J. Chem. Soc., 660 (1945).