

Член-корреспондент АН СССР И. Л. КНУНЯНЦ и Р. Н. СТЕРЛИН

О РЕАКЦИЯХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ С ФОСФОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ

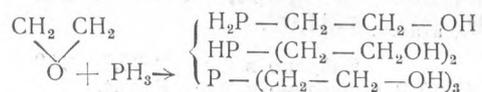
В предыдущем сообщении одним из нас был описан новый метод образования фторуглеродной связи (¹), найденный в реакции безводного фтористого водорода с алифатическими окисями. Эта реакция позволила пересмотреть круг некоторых других веществ, реакции окисей с которыми ранее считались неосуществимыми. Наиболее интересными из таких веществ являются гидриды элементов 5-й группы, реакцию которых с алифатическими окисями до сих пор осуществить не удавалось.

Фосфористый водород не реагирует с окисями в обычных условиях — как без растворителя, так и в присутствии различных минеральных и органических растворителей. Это находит естественное объяснение в крайне слабой диссоциации фосфористого водорода.

Таким образом, реакция между фосфористым водородом и алифатическими окисями могла бы быть осуществлена либо применением жестких условий, либо путем подбора хорошо диссоциированного производного фосфористого водорода, поляризация которого находилась бы в соответствии с внутренним строением окиси, результирующая структура которой представляет собой суперпозицию трех состояний, многие из которых имеют электронное уплотнение у кислорода.

Теоретически удовлетворяет этим условиям раствор фосфида натрия, содержащий положительные ионы натрия и отрицательные — фосфидной группы. Естественно, что подобного рода раствор мог быть создан только в жидком аммиаке, в котором, как известно, хорошо растворим фосфид натрия и с которым, как показали наши опыты, окиси не реагируют, очевидно, вследствие крайне низкой диссоциации жидкого аммиака.

Опыт подтвердил справедливость постановки задачи. Нагревание под давлением окиси этилена и окиси пропилена с фосфористым водородом в присутствии серного эфира при температуре 100° привело к образованию смеси моно-, ди- и три-алканолфосфинов

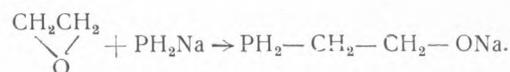


причем в преобладающем количестве образуются первичный и третичный фосфины.

Однако выходы этих соединений невелики; они не превышают 10—12% теоретически возможных, а эксперимент достаточно труден.

В соответствии с теорией алкилирование фосфида натрия в жидком аммиаке окисью этилена идет необычайно гладко. Прибавление окиси этилена к раствору фосфида натрия в жидком аммиаке при —50—60°

приводит к образованию натриевого производного β -оксиэтилфосфина, которое получается после испарения аммиака в виде белого кристаллического порошка



Свободный β -оксиэтилфосфин получается разложением водой полученного натриевого производного с выходом до 70% теории. Полученные алканол- β -фосфины представляют собой бесцветные жидкости, обладающие интересными химическими особенностями. Из таковых наиболее примечательным является разрыв углерод-фосфорной связи при попытке замены гидроксильных групп на галогид обычными методами; при этом главными продуктами реакции являются фосфористый водород и алкилен-галогениды.

Опыты ацетилирования и бензоилирования, которые удалось четко осуществить лишь с натриевым производным алканол- β -фосфина, приводят к *o*-ацильным производным. *o*-ацильные производные являются еще более неустойчивыми по отношению к кислороду воздуха, нежели исходный этанол-фосфин. Так, *o*-ацетилфосфиноэтанол на воздухе загорается.

Температуры кипения полученных алканолфосфинов много ниже соответствующих производных азота; это лишний раз подтверждает наличие сильной водородной связи в этаноламинах.

Экспериментальная часть

1. β -этанолфосфины (окись этилена и фосфористый водород).

В стальной баллон емкостью 750 мл загружалось 100 мл сухого эфира, 60 г окиси этилена и 25 г жидкого фосфористого водорода. Баллон прогревался на кипящей водяной бане в течение 20 час. и затем охлаждался льдом. Избыточное давление спускалось.

Реакционная масса, полученная из 2,0 кг окиси этилена и 1 кг фосфористого водорода, просушивалась прокаленным сернокислым магнием, эфир отгонялся, и оставшееся масло подвергалось многократной фракционированной перегонке, в результате которой были выделены:

1) β -оксиэтилфосфин (52,5 г), т. кип. 139—140°, т. к. 71—73°/45 мм — бесцветная жидкость с характерным запахом фосфинов; слегка дымит на воздухе и очень быстро окисляется. Хорошо растворяется в воде, пиридине, ограниченно — в эфире, бензоле. $d_{20}=1,0040$; $\gamma_D=1,4950$; $M_{R \text{ выч.}}=23,075$; $M_{R \text{ найден.}}=22,66$.

	Найдено в %:	P 39,2;	39,7;	C 31,11
Для C ₂ H ₇ OP	вычислено в %:	P 39,7		C 30,8

2) $\beta\beta'$ -диоксидиэтилфосфин (2,1 г), т. кип. 158—160° — бесцветная жидкость с характерным запахом, хорошо растворимая в воде, пиридине, ограниченно — в эфире, бензоле. $d_{20}=1,035$; $\gamma_D=1,4892$; $M_{R \text{ выч.}}=33,85$; $M_{R \text{ найден.}}=34,02$.

	Найдено в %:	P 25,0;	24,9
Для C ₄ H ₁₁ O ₂ P	вычислено в %:	P 25,4.	

3) $\beta\beta'\beta''$ -триокситриэтилфосфин (44,9 г), т. кип. 183—185° — бесцветная жидкость с таким же характерным запахом; хорошо растворима в воде, пиридине; ограниченно — в эфире. $d_{20}=1,053$; $\gamma_D=1,4780$; $M_{R \text{ выч.}}=44,67$; $M_{R \text{ найден.}}=44,64$.

	Найдено в %:	P 18,8;	18,7;	C 40,55
Для C ₆ H ₁₅ O ₃ P	вычислено в %:	P 18,67;		C 43,3

2. *o*-ацетилфосфиноэтанол. К 2,36 г эмульгированного Na, находящегося под эфиром, при охлаждении и энергичном перемешивании добавлялось 8,5 г β -этанолфосфина в 10 мл абсолютного эфира.

Тотчас наблюдалось образование белого осадка алкаголята и выделение водорода. Реакция заканчивается через 20—30 час. К выпавшему осадку алкаголята при охлаждении и перемешивании медленно прибавлялось 8,5 ацетилхлорида в 10 мл абсолютного эфира и реакционная масса нагревалась на водяной бане 3 часа. Эфир отгонялся и оставшаяся аморфная масса перегонялась в вакууме при 69 мм, получено продукта с т. кип. $73^{\circ}/69$ мм 6,5 г, что составляет 55% теории.

o-ацетилфосфиноэтанол представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом; на воздухе загорается. Т. кип. $37-38^{\circ}/9-10$ мм; $d_{20}=1,0250$; $\eta_D=1,4620$; $M_{R \text{ выч. }}=32,42$; $M_{R \text{ найден. }}=32,239$.

Найдено в %: P 23,7; 23,4.
Для $C_4H_9O_2P$ вычислено в %: P 25,8.

Полученные результаты объясняются чрезвычайно быстрой окисляемостью продукта.

3. *o*-бензоилфосфиноэтанол, полученный в условиях, аналогичных условиям получения *o*-ацетилфосфиноэтанола, представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом, легко окисляющуюся на воздухе. Т. кип. $142-144^{\circ}/20$ мм.

Найдено в %: P 16,9; 16,6.
Для $C_4H_{11}O_2P$ вычислено в %: P 17,03.

4. β -оксиэтилфосфиновая кислота. К 5 мл 30% перекиси водорода при охлаждении и перемешивании медленно прибавлялось 0,6 г β -этанолфосфина. Реакционная масса упаривалась до сиропообразной консистенции; полученный сироп растворялся в воде, строго нейтрализовался аммиаком и обрабатывался раствором азотнокислого серебра (до полноты осаждения).

Выпавший светложелтый осадок быстро отфильтровывался, тщательно промывался водой, спиртом, эфиром и сушился в вакуумэксикаторе над P_2O_5 .

Серебряная соль β -оксиэтилфосфиновой кислоты представляет собой светложелтый порошок, очень быстро темнеющий на воздухе.

Найдено в %: Ag 63,0
Для $C_2H_5O_4P$ вычислено в %: Ag 63,5

5. β -оксипропилфосфины (окись пропилена и фосфористый водород). Реакция проводилась аналогично расщеплению окиси этилена. В результате многократных фракционированных перегонок образовавшегося конденсата получены:

1) β -оксипропилфосфин — бесцветная жидкость с характерным запахом; т. кип. $37-39^{\circ}/2$ мм; $d_{20}=0,9764$; $\eta_D=1,4863$; $M_{R \text{ выч. }}=27,3$; $M_{R \text{ найден. }}=27,07$.

Найдено в %: P 34,1; 32,6.
Для C_3H_7OP вычислено в %: P 33,69.

2) $\beta\beta'\beta''$ -триокситрипропилфосфин — бесцветная жидкость с характерным запахом фосфинов. Т. кип. $65^{\circ}/5$ мм; $d_{20}=1,035$; $\eta_D=1,4620$; $M_{R \text{ выч. }}=58,43$; $M_{R \text{ найден. }}=56,41$.

Найдено в %: P 15,17; 15,5.
Для $C_9H_{11}O_3P$ вычислено в %: P 14,91.

6. β -оксиэтилфосфин (окись этилена и фосфид натрия в жидком аммиаке).

В раствор 5 г металлического натрия в 100 мл жидкого аммиака медленно пропускался сухой фосфористый водород до окончательного исчезновения синего окрашивания. К полученному раствору фосфида натрия при энергичном перемешивании медленно добавлялось 10 г окиси этилена. Тотчас наблюдалось выделение белого осадка. Аммиак испарен и осадок обработан 17 мл воды. Верхний слой отделялся, дважды сушился прокаленным сернокислым магнием и перегонялся в вакууме, т. кип. $70-73^{\circ}/45$ мм. Выход достигает 70% теории.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
12 IX 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Л. Кнунянц, ДАН, 55, № 3 (1947).