

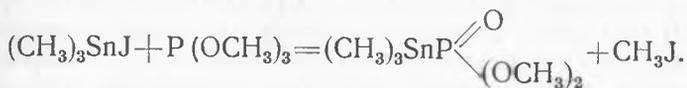
Член-корреспондент АН СССР Б. А. АРБУЗОВ и А. Н. ПУДОВИК

СИНТЕЗ ЭФИРОВ ФОСФОНТРИАЛКИЛОЛОВА

В 1905 г. А. Е. Арбузовым (1) было показано, что при действии на полные эфиры фосфористой кислоты галоидных алкилов происходит образование эфиров алкилфосфиновых кислот. До сих пор не было попыток применить указанную реакцию к металл-органическим соединениям, содержащим галоид при металле. Вместе с тем можно было ожидать в этом случае образования соединений с непосредственной связью фосфора с металлом. Так как подобные соединения неизвестны, то доказательство их существования и изучение их свойств представляет значительный интерес.

При взаимодействии триалкиловогалогенидов с триалкилфосфитами нами были впервые получены эфиры фосфонтриалкилолова.

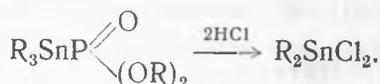
При взаимодействии триметилиодолова с триметилфосфитом при 105° происходит реакция, приводящая к получению диметилового эфира фосфонтриметилолова с выходом 95% теории:



Аналогичным образом при 150° протекает реакция между триэтилфосфитом и триэтилиодоловом.

Диметилловый эфир фосфонтриметилолова представляет твердое кристаллическое вещество с т. пл. 95°; диэтиловый эфир фосфонтриэтилолова — густую жидкость, перегоняющуюся с большими потерями при 210—220°/2,5 мм.

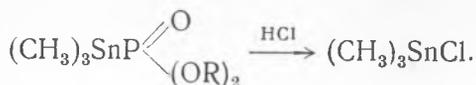
Изучение химических свойств полученного нового типа органических производных фосфора показало, что связь Р—Sn непрочна и легко рвется при действии кислот. При омылении полученных эфиров 20% соляной кислотой при 100—150° происходит образование диалкилди-хлоролова:



В случае диметилового эфира фосфонтриметилолова было получено диметилдихлоролово с т. пл. 107°, в случае этилового эфира фосфонтриэтилолова фосфонтриэтилолова диэтилдихлоролово с т. пл. 74—75°.

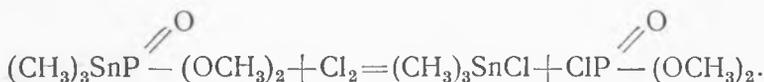
Связь Р—Sn разрывается даже при действии 5% соляной кислоты при комнатной температуре.

В случае диметилового эфира фосфонтриметилолова было получено в указанных условиях триметилхлоролово с т. пл. 41—42°:



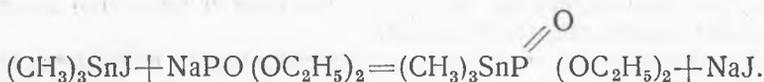
В отсутствие минеральных кислот эфиры фосфонтриалкилолова водой не омыляются даже при длительном кипячении. При омылении эфира фосфонтриметилолова водным раствором едкого кали была получена гидроокись триметилолова с т. пл. 118°.

Галоиды легко разрывают связь P—Sn. Хлор в хлороформенном растворе при комнатной температуре вызывает образование триметилхлоролова:



Хлористый ацетил при комнатной температуре действует на диметилловый эфир фосфонтриметилолова с образованием триметилхлоролова. При действии его на этильное соединение было получено триэтилхлоролово. Реакцией А. Е. Арбузова удалось получить лишь алкильные фосфороловянные соединения. При взаимодействии трифенилбромолова с триэтилфосфитом происходит лишь диспропорционирование трифенилбромолова с образованием тетрафенилолова с т. пл. 222°.

Совершенно отличные от приведенных выше данных результаты были получены при действии на триметилиодолово диэтилфосфористого натрия. В этом случае следовало ожидать образования диэтилового эфира фосфонтриметилолова по уравнению:



В результате взаимодействия была получена маслянистая жидкость, по свойствам напоминающая триметилолово. При стоянии в течение уток это масло выделило кристаллы с т. пл. 145—155°, по свойствам отвечающие продукту $[(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}]_2 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$, полученному Краусом и Харада (2) при действии триметилолова на триметилиодолово.

Очевидно, реакция между триметилиодоловом и диэтилфосфористым натрием идет с образованием свободного радикала триметилолова, подобно тому как трифенилбромметан с диэтилфосфористым натрием дает трифенилметил (3):



Триметилолово с триметилиодоловом дает соединение Крауса и Харада.

Химический институт
Казанского филиала
Академии Наук СССР

Поступило
14 V 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты, Н. Александрия, 1905
2 С. А. Kraws and T. Harada, J. Am. Chem. Soc., 47, 2416 (1925).
3 А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов, ЖРФХО, 61, 1923 (1929).