

Академик А. Е. АРБУЗОВ и М. М. АЗАНОВСКАЯ

ДЕЙСТВИЕ ХЛОРИСТОГО АЦЕТИЛА НА ДИЭТИЛФОСФОРИСТЫЙ НАТРИЙ И КАЛИЙ

Реакция изомеризации средних эфиров фосфористой кислоты под действием галоидных алкилов в эфиры алкилфосфиновых кислот, открытая в 1905 г. А. Е. Арбузовым (1), при дальнейшем ее развитии позволила получать большое количество различных соединений, где имеется связь углерода с фосфором.

Так, в 1914 г. А. Е. Арбузовым и А. А. Дуниным (2) при действии хлоруксусного эфира на триэтилфосфит был получен этиловый эфир фосфонуксусной кислоты — первый представитель фосфон-замещенных жирных кислот.

При действии хлоругольного эфира на триэтилфосфит ими был получен эфир фосфонмуравьиной кислоты — первый представитель класса, где с фосфором непосредственно связана карбонильная группа.

Это соединение было получено также П. Ниленом (3) при действии хлоругольного эфира на диэтилфосфористый натрий. В этой же работе Нилен указал, что хлорангидриды кислот — хлористый ацетил и бензоил — действуют на диэтилфосфористый натрий аномально и не образуют ожидаемых эфиров α -кетифосфиновых кислот.

В 1930 г. А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов, а позднее Ю. А. Арбузов*, действуя хлористым ацетилом на диэтилфосфористый натрий, выделили из продуктов реакции вещество с устойчивой т. кип. 159—160,5° при 3,5 мм, $d_0^{40}=1,1723$. Анализ приводил к элементарной формуле $C_6H_{13}O_4P$.

В 1945 г. М. И. Кабачник и П. А. Российская (4) при действии хлорангидридов кислот на средние эфиры фосфористой кислоты получили эфиры α -кетифосфиновых кислот и изучили их некоторые свойства.

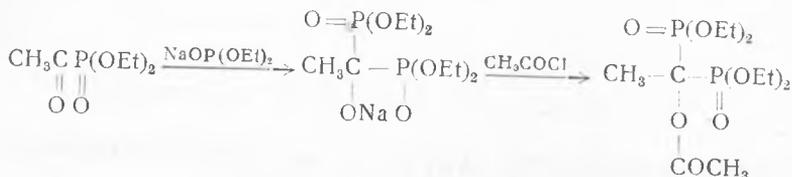
В настоящем сообщении приводятся результаты более подробного изучения реакции хлористого ацетила с Na- и K-солями диэтилфосфористой кислоты.

Нами подтверждены прежние наблюдения А. Е., Б. А. и Ю. А. Арбузовых, что при действии хлористого ацетила на диэтилфосфористый натрий главным продуктом реакции получается вещество с т. кип. 159—160,5° при $p=3,5$ мм и $d_0^{40}=1,1723$. Вещество это не содержит активной карбонильной группы, так как не реагирует с динитрофенилгидразином. Состав его соответствует прежде найденной эмпирической формуле $C_6H_{13}O_4P$, но определение молекулярного веса по Раути (5) показало, что эту формулу надо удвоить ($M=330$), т. е. полученное вещество соответствует удвоенной формуле эфира ацетофосфиновой кислоты.

* Неопубликовано.

При замене натрия калием получено то же самое соединеиен ($M=344$). Среди других продуктов реакции в небольшом количестве обнаружен нормальный продукт, т. е. этиловый эфир ацетофосфиновой кислоты (получен 1,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 133,5—134°).

Наличие нормального продукта реакции эфира ацетофосфиновой кислоты навело нас на мысль, что этот нормальный продукт является промежуточным продуктом сложной реакции, которую предварительно можно представить следующей схемой:



т. е. диэтилфосфористый натрий присоединяется по карбонильной связи и далее реагирует с хлористым ацетилом. Конечный продукт реакции, как видно из схемы, не содержит активной карбонильной группы. Возможно предположить и другие аналогичные схемы. Предложенную схему мы подтвердили действием диэтилфосфористого натрия на отдельно приготовленный эфир ацетофосфиновой кислоты с последующим действием в том же реакционном сосуде на полученный продукт хлористым ацетилом. В результате всех указанных операций мы получили то же самое вещество, которое получается при непосредственным действием хлористого ацетила на диэтилфосфористый натрий (или калий).

Необходимый для опытов этиловый эфир ацетофосфиновой кислоты мы получали действием хлористого ацетила на триэтилфосфит, причем, в противоположность сообщению М. И. Кабачника и П. А. Российской (4), ацетофосфиновый эфир мы без всякого труда получали с выходом не 11%, а 60% теории и даже более.

Экспериментальная часть

Получение этилового эфира ацетофосфиновой кислоты. К 10,5 г триэтилфосфита (6), помещенного в колбу Клейзена, при встряхивании прибавлялось 5,2 г хлористого ацетила. Реакция идет спокойно с легким разогреванием и вскипанием образующегося хлористого этила. По окончании реакции остаток хлористого этила отсасывается в вакууме. После двух перегонки получено 7 г вещества с т. кип. 104—105,5° ($p=12,5$ мм); $n_D^{20}=1,4207$, $d_4^{20}=1,0978$. Выход 61,9% теории.

Получение 1,4-динитрофенилгидразона. К эфирному раствору 0,9 г эфира ацетофосфиновой кислоты прибавлен 1 г 1,4-динитрофенилгидразина. Реакция шла с разогреванием, вскоре начали выпадать желтые игольчатые кристаллы. Кристаллы отфильтровывались, растворялись в горячем бензоле и осторожно высаживались лигроном.

Дважды перекристаллизованный гидразон стойко плавился при 133,5—134°. Кристаллы хорошо растворимы в бензоле, слабо в эфире, нерастворимы в лигроине. Выход 0,9 г, или 50% теории.

I. 0,0654 г вещества дали 9,02 мл (22°, 753,5 мм).

II. 0,0525 г " " 7,28 мл (23°, 751 мм).

Найдено %: I. N 15,81; II. N 15,78

Для $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{P}$ вычислено %: N 15,55.

Действие хлористого ацетила на диэтилфосфористый натрий. Из 80 г диэтилфосфористой кислоты и 13,5 г металлического натрия был приготовлен в эфирном растворе диэтилфосфористый натрий (7). К нему прибавлялось по каплям 45,5 г хлористого ацетила.

С самого начала реакции начинает образовываться объемистый белый осадок, после приливания второй половины хлористого ацетила реакционная масса приобретает красно-коричневую окраску. Реакция идет с разогреванием и колба охлаждается холодной водой. На следующий день осадок отфильтровывается и после отгонки эфира остаток фракционируется в вакууме.

Главная фракция бесцветная, без запаха, растворимая в воде жидкость с т. кип. 159,5—160,5° при $p=3,5$ мм; $n_D^{20}=1,4317$, $d_4^{20}=1,1748$, $d_4^{20}=1,1562$.

Вещество не реагирует с динитрофенилгидразином. С одноклалонидными солями меди и бромом также не реагирует (пробы на трехвалентный фосфор), $M=330$ (по Расту). Выход 22,5%.

Действие хлористого ацетила на диэтилфосфористый калий. Аналогично вышеописанному опыту, из 27,5 г диэтилфосфористой кислоты, 7,8 г металлического калия и 15,6 г хлористого ацетила получено 6,5 г бесцветной жидкости с т. кип. 158,5—160° при $p=2,5$ мм, $M=344$ (по Расту). Выход 18,4%.

Эта фракция как по внешнему виду, так и по свойствам идентична с веществом, полученным при действии хлористого ацетила на диэтилфосфористый натрий.

В этом опыте легкие фракции с т. кип. 90—140°, $p=2,5$ мм, обрабатывались 1,4-динитрофенилгидразином. После обычных операций получены желтые кристаллы гидразона с т. пл. 132,5—134°. Смешанная проба с 1,4-динитрофенилгидразоном этилового эфира ацетофосфиновой кислоты депрессии не дала.

Взаимодействие эфира ацетофосфиновой кислоты с диэтилфосфористым натрием и хлористым ацетилом. К 21,2 г диэтилфосфористого натрия в эфирном растворе медленно прибавлено 23,8 г этилового эфира ацетофосфиновой кислоты. Реакция шла с разогреванием и эфир вскипал. По окончании реакции в тот же реакционный сосуд по каплям прибавлялся хлористый ацетил в количестве 10,4 г. Реакция также сопровождалась небольшим разогреванием. После отгонки эфира и включения вакуума была получена фракция с т. кип. 148—163° при $p=4,5$ мм. Из этой фракции после нескольких перегонки была выделена фракция с т. кип. 160,5—162° при $p=3$ мм, $n_D^{20}=1,4305$, $d_4^{20}=1,1522$, $M=369$, в количестве 10,9 г. Выход 23,4% теории.

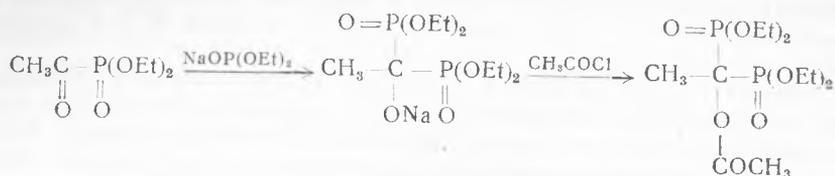
Вещество по всем свойствам идентично с полученным непосредственным действием хлористого ацетила на диэтилфосфористый натрий.

Выводы

1. При действии хлористого ацетила на диэтилфосфористый натрий или калий получается аномальный продукт с т. кип. 159,5—160,5° при $p=3,5$ мм и удвоенным молекулярным весом ($M=330, 344$) по сравнению с этиловым эфиром ацетофосфиновой кислоты.

2. При реакции эфира ацетофосфиновой кислоты с диэтилфосфористым натрием и последующим действием на продукт реакции хлористого ацетила получается то же самое высококипящее вещество.

3. Предложена схема образования продукта реакции с удвоенным молекулярным весом, не содержащего активной карбонильной группы:



Научно-исследовательский химический институт
Казанского государственного
университета им. В. И. Ленина

Поступило
31 X 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных. Диссертация, 117, 1905. ² А. Е. Арбузов и А. А. Дунин, ЖРФХО, **46**, 295 (1914). ³ P. Nylén, Ber., **57**, 1023 (1924). ⁴ М. И. Кабачник и П. А. Российская, Изв. АН СССР, ОХН, **4**, 369 (1945). ⁵ K. Rast, Ber., **55**, 1051, 3727 (1922); Z. Physiol., **126**, 112 (1923). ⁶ T. Miłobendzki Sachnowski, Chem. Polska, **15**, 34 (1917); Никаноров, Видоизменение метода по А. Е. Арбузову и Никанорову, Диссертация, Казань, 1941. ⁷ А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов, ЖРФХО, **61**, 1923 (1929); Ber., **62**, 187 (1929).