

Б. П. ЛУГОВКИН и член-корреспондент АН СССР Б. А. АРБУЗОВ

**СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ
И ИХ ЭФИРОВ**

А. Е. Арбузовым было показано (1), что при действии галоидных алкилов на полные эфиры фосфористой кислоты получаются эфиры соответствующих радикалу галоидопроизводного фосфиновых кислот. Таким образом при действии хлористого бензила на триэтилфосфит А. Е. Арбузовым совместно с Л. К. Кожевниковой был получен этиловый эфир бензилфосфиновой кислоты.

Косолаповым (2) было получено несколько эфиров замещенных бензилфосфиновых кислот действием дибутилфосфористого натрия на хлористый бензил и его замещенные производные.

Так как реакцией хлорметилирования могут быть легко получены самые разнообразные замещенные в бензольном ядре бензильные производные, то реакцией с полными эфирами фосфористой кислоты или диалкилфосфористым натрием можно синтезировать эфиры соответствующих замещенных бензилфосфиновых кислот. Таким путем действием триэтилфосфита на замещенные производные хлористого бензила нами были синтезированы недоступные ранее эфиры бензилфосфиновой кислоты, содержащей в фенильном радикале алкильные группы, галоиды, оксигруппу, нитрогруппу и альдегидную группу, а из дихлорметильных производных — эфиры соответствующих дифосфиновых кислот.

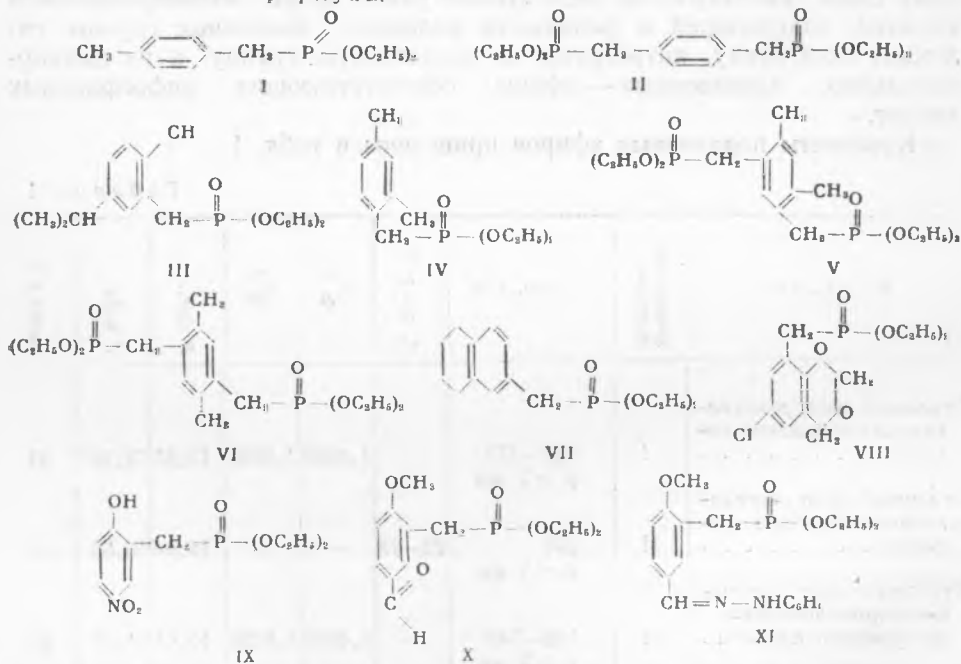
Константы полученных эфиров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	Химическая формула	Т. кип. в °С	Т. пл. в °С	n_D^{20}	d_{20}^{20}	P выч.	P найл.	Выход в %
Этиловый эфир <i>p</i> -метилбензилфосфиновой кислоты	I	160—133 $p = 2$ мм	—	1,4958	1,0832	12,81	12,28*	81
Этиловый эфир <i>p</i> -ксилилендифосфиновой кислоты	II	204 $p = 2$ мм	72—73	—	—	16,04	15,52	43
Этиловый эфир 2-метил-5-изопропилбензилфосфиновой кислоты	III	146—148 $p = 2$ мм	—	1,4940	1,0420	10,91	11,27	61
Этиловый эфир 2, 4-диметилбензилфосфиновой кислоты	IV	130—132 $p = 2$ мм	—	1,4990	1,0708	12,11	11,82	91

Вещество	Химическая формула	Т. кип. в °С	Т. пл. в °С	n_D^{20}	d_{20}^{20}	P выч.	P найд.	Выход в %
Этиловый эфир 4, 6-диметилсилилен-1, 3-дифосфиновой кислоты .	V	192—194 $p = 2$ мм	—	1,4985	1,1383	15,27	14,89	74
Этиловый эфир 3, 6-диметилсилилен-1, 4-дифосфиновой кислоты .	VI	—	58—59	—	—	15,27	14,87	87
Этиловый эфир 3,4-тетраметилбензилфосфиновой кислоты	VII	165—167 $p = 3$ мм	—	1,5165	1,1063	11,0	10,46	68
6-хлор-8-диэтилфосфонметил-1,3-бенздиоксан	VIII	195—198 $p = 3$ мм	—	1,5230	1,2892	9,6	9,74	89
Этиловый эфир <i>o</i> -окси- <i>m</i> -нитробензилфосфиновой кислоты	IX	—	137	—	—	10,73	11,16	76
Этиловый эфир <i>o</i> -метокси- <i>m</i> -альдобензилфосфиновой кислоты . .	X	184—186 $p = 2$ мм	—	1,5280	1,1921	10,84	10,52	70
Фенилгидразон <i>o</i> -метокси- <i>m</i> -альдобензилфосфинового эфира . . .	XI	—	117	—	—	8,24	8,05	—

Химические формулы:

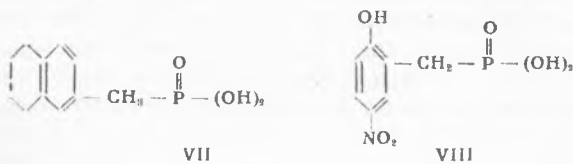
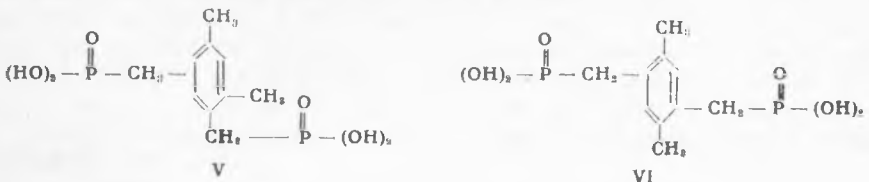
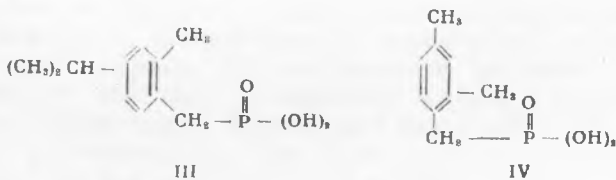
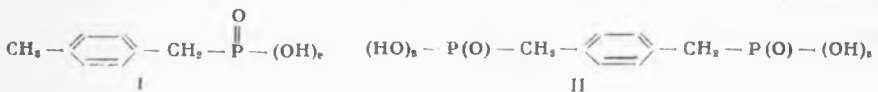


* Анализ полученных веществ по Нейману встречает затруднения вследствие трудной окисляемости их азотной кислотой, что и сказывается в ряде случаев на цифрах анализа.

Таблица 2

Кислота	Химическая формула	Т. пл. в °С	Р выч.	Р найд.	Выход в %
<i>p</i> -метилбензилфосфиновая	I	185—186	16,66	16,26	96
<i>p</i> -ксилилендифосфиновая	II	268—271	23,30	22,56	93
2-метил-5-изопропилбензилфосфиновая	III	175—177	13,60	13,93	95
2,4-диметилбензилфосфиновая	IV	184—186	15,50	15,34	85
4,6-диметилксилилен-1,3-дифосфиновая	V	от 264	21,08	20,63	92
3,6-диметилксилилен-1,4-дифосфиновая	VI	340—350	21,08	20,50	92
3,4-тетраметилбензилфосфиновая	VII	165—166	13,71	12,72	86
<i>o</i> -окси- <i>m</i> -нитробензилфосфиновая .	VIII	224—229	13,30	12,48	92

Химические формулы:



Омылением разбавленной соляной кислотой в запаянных трубках при 130—150° С в течение 5 час. эфиров фосфиновых кислот, перечисленных в табл. 1, были получены и соответствующие кислоты. Константы кислот приведены в табл. 2.

Реакции взаимодействия триэтилфосфита с бензильными производными проводились нагреванием при 150—200° в течение 1—2 час. до прекращения выделения хлористого этила. Полученные эфиры замещенной бензилфосфиновой кислоты не растворимы в воде. Эфиры дифосфиновых кислот растворимы в воде. Попытка получить эфир *p*-нитробензилфосфиновой кислоты действием *p*-нитробензилхлорида на

триэтилфосфит не дала положительного результата. Подобно реакции триэтилфосфита с нитробензолом и α -бромнитрометаном, а также с α -дибромфенилнитрометаном, в этом случае происходит окисление триэтилфосфита в триэтилфосфат (3).

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова
при Казанском государственном университете
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
17 XII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, СПб, 1905. ² G. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., 67, 2259 (1945). ³ А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов и Б. П. Луговкин, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 535 (1947).