

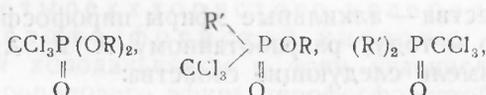
ГИЛЬМ КАМАЙ

О ДЕЙСТВИИ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА НА АЛКИЛЬНЫЕ ЭФИРЫ ПИРОФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 9 XI 1949)

В 1945 г. мною (1) впервые было установлено, что четыреххлористый углерод реагирует с алкильными эфирами фосфористой кислоты и не является индифферентным растворителем для аналогичных веществ.

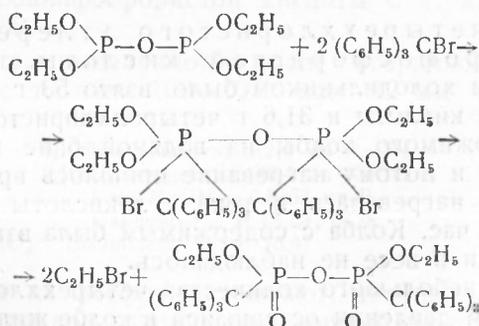
В результате проведенных систематических исследований в этом направлении были синтезированы новые представители эфиров трихлорметилфосфиновых кислот и окиси диарилтрихлорметилфосфина следующих общих видов:



где R = CH₃, C₂H₅, C₃H₅, C₃H₇, C₄H₉ и R' = C₆H₅, nCH₃C₆H₄, nCH₃OC₆H₄.

В настоящей небольшой работе изучалось действие четыреххлористого углерода на этиловый, *n*-пропиловый и *n*-бутиловый эфиры пиррофосфористой кислоты.

В 1930 г. А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов (2) изучали реакцию взаимодействия трифенилбромметана на этиловый эфир пиррофосфористой кислоты, причем этиловый эфир пиррофосфористой кислоты, как производное двух трехвалентных атомов фосфора, претерпевал сложное превращение с трифенилбромметаном по схеме:

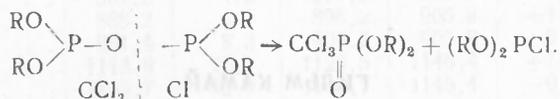


Аналогичные превращения различных эфиров пиррофосфористой кислоты с другими галоидалкилами были изучены в лаборатории А. Е. Арбузова.

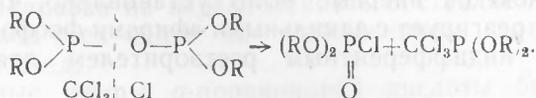
Мне казалось небезынтересным изучение реакции взаимодействия четыреххлористого углерода с некоторыми алкильными эфирами

пирофосфористой кислоты и с этой целью были предприняты опыты, кратко описанные в экспериментальной части.

Приведенные опыты показали, что четыреххлористый углерод при нагревании реагирует в равномолекулярном соотношении с алкильными эфирами пирофосфористой кислоты с разрывом связи по кислородному мостику между атомами фосфора и с образованием соответствующих эфиров трихлорметилфосфиновой кислоты и хлорангидридов диалкилфосфористой кислоты по схеме:



Кроме этих двух веществ, из реакционной смеси был выделен соответствующий хлорангидрид диалкилфосфорной кислоты. Образование последнего, повидимому, происходит не вследствие окисления, так как операция от начала до конца производилась в атмосфере инертного газа, а вследствие иного течения реакции:



Экспериментальная часть

Исходные вещества — алкильные эфиры пирофосфористой кислоты были получены по методу, разработанному А. Е. Арбузовым и его учениками (3), и имели следующие свойства:

| | Т. кип. | n_D^{20} |
|---|--------------------|------------|
| $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagup \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{P} \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagdown \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{P} \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ | 106—107° при 11 мм | 1,4338 |
| $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \diagup \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{P} \diagdown \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \diagdown \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{P} \diagdown \text{OC}_3\text{H}_7 \end{array}$ | 147—148° при 7 мм | 1,4395 |
| $\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \diagup \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{P} \diagdown \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \diagdown \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{P} \diagdown \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$ | 183—185° при 11 мм | 1,4448 |

Действие четыреххлористого углерода на этиловый эфир пирофосфористой кислоты. В круглодонную колбу с обратным холодильником было взято 53 г этилового эфира пирофосфористой кислоты и 31,6 г четыреххлористого углерода. При нагревании содержимого колбы на водяной бане началась реакция выделения тепла, и потому нагревание пришлось временно прервать. Под конец смесь нагревалась в токе углекислоты на водяной бане в продолжение 2 час. Колба с содержимым была взвешена до и после нагревания, убыли в весе не наблюдалось.

После отгона небольшого количества четыреххлористого углерода при обыкновенном давлении оставшаяся в колбе жидкость была перегнана под вакуумом.

Получены следующие фракции при 16 мм:

| | | |
|-----------------|----------|--------|
| I фракция | 50—75° | 16,8 г |
| II | 83—98° | 12,9 » |
| III | 100—135° | 20,4 » |
| Остаток в колбе | | 11,7 » |

При повторной перегонке из первой фракции выделено вещество с т. кип. 49—51° при 14 мм. По данным анализа на фосфор, рефракции и удельному весу это вещество оказалось хлорангидридом диэтилфосфористой кислоты.

После многократной перегонки в колбе Арбузова с трехшариковым дефлегматором из второй фракции собрана фракция с т. кип. в пределах 1 градуса 88—89° при 15 мм.

0,1057 г вещества; 33,1 мл NaOH

0,1064 г вещества; 33,4 мл NaOH

1 мл NaOH—0,5686 мг P

Найдено %: P 17,81, 17,85

$C_4H_{10}ClO_3P$. Вычислено %: P 17,98

Таким образом, по результатам анализа полученное вещество является хлорангидридом диэтилфосфорной кислоты.

При повторной перегонке из третьей фракции выделено вещество в количестве 7,9 г с т. кип. 122—123,5° при 12 мм.

0,1056 г вещества; 22,8 мл NaOH

0,1086 г вещества; 23,5 мл NaOH

Найдено %: P 12,27, 12,30

$C_5H_{10}Cl_3O_3P$. Вычислено %: P 12,15

$d_0^{20} = 1,3851$, $d_D^{20} = 1,3616$, $n_D^{20} = 1,4589$

По данным исследования, вещество является идентичным ранее полученному препарату (1), т. е. этиловому эфиру трихлорметилфосфиновой кислоты.

Действие четыреххлористого углерода на *n*-пропиловый эфир пиррофосфористой кислоты. В круглодонной колбе с обратным холодильником в токе углекислоты нагревалась смесь из 31 г *n*-пропилового эфира пиррофосфористой кислоты и 18 г четыреххлористого углерода в продолжение 3 час. После отгонки небольшого количества четыреххлористого углерода оставшаяся жидкость подвергалась фракционной перегонке в вакууме.

В результате разгонки получены следующие фракции:

| | | | |
|-----------|------------|--------------|--------|
| I фракция | 67—75° | при 13—14 мм | 8,2 г |
| II | » 75—130° | » 12 » | 6,3 » |
| III | » 130—145° | » 12 » | 10,1 » |

При вторичной перегонке из первой фракции был выделен чистый хлорангидрид дипропилфосфористой кислоты с т. кип. 68—70° при 12 мм и $n_D^{20} = 1,4409$.

Анализ продукта, выделенного после вторичной перегонки из второй фракции, с т. кип. 106—107° при 12 мм дал следующий результат:

0,1169 г вещества; 32,9 мл NaOH

0,1085 г вещества; 30,4 мл NaOH

1 мл NaOH—0,5453 мг P

Найдено %: P 15,34, 15,28

$C_6H_{14}ClO_3P$. Вычислено %: P 15,47

Данные анализа на фосфор указывают, что выделенное вещество является хлорангидридом дипропилфосфорной кислоты.

При фракционной перегонке из третьей фракции выделено вещество с т. кип. 144—145° при 12 мм.

0,1186 г вещества; 24,1 мл NaOH

0,1001 г вещества; 20,2 мл NaOH

Найдено %: P 11,08, 11,01

$C_8H_{14}Cl_3O_3P$. Вычислено %: P 10,95

Полученное вещество оказалось *n*-пропиловым эфиром трихлорметилфосфиновой кислоты.

$$d_0^0 = 1,2625, \quad d_0^{20} = 1,2454, \quad n_D^{20} = 1,4591.$$

Действие четыреххлористого углерода на *n*-бутиловый эфир пирофосфористой кислоты. Смесь из 30 г *n*-бутилового эфира пирофосфористой кислоты и 25 г четыреххлористого углерода нагревалась в колбе с обратным холодильником на водяной бане около 4 час.

После отгонки четыреххлористого углерода в количестве 6,1 г оставшаяся жидкость перегонялась в вакууме; при этом были получены следующие три фракции:

| | | |
|-----------|---------|-----------------|
| I фракция | 85—110° | при 15 мм |
| II | » | 110—150° » 15 » |
| III | » | 150—161° » 15 » |

По физико-химическим свойствам первая фракция напоминала хлорангидрид дибутилфосфористой кислоты.

Из третьей фракции при вторичной перегонке выделено вещество с т. кип. 151—152° при 10 мм с $n_D^{20} = 1,4523$.

0,1047 г вещества; 18,85 мл NaOH

1 мл NaOH—0,5642 мг P

Найдено %: P 10,16

$C_8H_{18}Cl_3O_3P$. Вычислено %: P 9,96

$$d_0^0 = 1,1812, \quad d_0^{20} = 1,1658$$

По данным анализа, анализируемое вещество вполне аналогично ранее описанному нашему препарату — *n*-бутиловому эфиру трихлорметилфосфиновой кислоты.

Выражаю большую признательность О. Н. Белороссовой за помощь при выполнении экспериментальной части данной работы.

Химический институт им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала
Академии наук СССР

Поступило
2 XI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Гильм Камай, ДАН, 55, 228 (1947); 64, 389 (1949); ЖОХ, 16, 1521 (1946); 18, 449 (1948). ² А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов, ЖОХ, 2, 348 (1932). ³ А. Е. Арбузов и А. И. Разумов, ЖОХ, 7, 1762 (1937); А. Е. Арбузов и В. С. Абрамов, Изв. Казанск. хим.-технолог. ин-та, 1, 28 (1935).