

ХИМИЯ

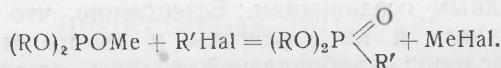
В. С. АБРАМОВ

О ВЗАЙМОДЕЙСТВИИ ДИАЛКИЛФОСФОРИСТЫХ
КИСЛОТ С АЛЬДЕГИДАМИ И КЕТОНАМИ (НОВЫЙ МЕТОД
СИНТЕЗА ЭФИРОВ α -ОКСИАЛКИЛФОСФИНОВЫХ
КИСЛОТ)

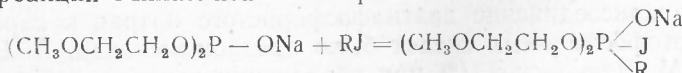
(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 19 V 1950)

α -оксиалкилфосфиновые кислоты и их производные до сих пор изучены мало. α -оксиалкилфосфиновые кислоты были синтезированы (¹⁻⁴) действием треххлористого фосфора или фосфористой кислоты на соответствующие альдегиды с последующим гидролизом продуктов в различных условиях. Оксиметилфосфиновая кислота получена А. Е. Арбузовым и Н. П. Кушковой (⁵) при обмыливании эфира иодметилфосфиновой кислоты, ранее синтезированной Пэджэм (²). Эфиры α -оксиалкилфосфиновых кислот впервые были получены Мари (³) из серебряных солей кислот и иодистых алкилов. Метиловый и этиловый эфиры α -оксибензолфосфиновой кислоты получены М. И. Кабачником и П. А. Российской (⁶) при восстановлении эфиров α -кетофосфиновых кислот амальгамой натрия в водно-спиртовой уксуснокислой среде.

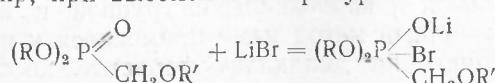
Эфиры алкилфосфиновых кислот можно получать различными методами (⁷). Одним из распространенных методов их получения является реакция Михаэлиса — Бекера (⁸) — действие галоидных алкилов на соли щелочных металлов диалкилфосфористых кислот:



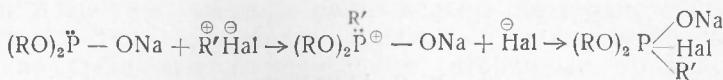
Механизм этой реакции рассматривался или как реакция обмена металла на углеводородный радикал, если принимать строение соли по пятивалентному фосфору, или как реакция присоединения галоидного алкила к фосфору с последующим отщеплением галоидного металла, если принимать строение соли по трехвалентному фосфору. Наиболее вероятным механизмом этой реакции, по нашему, является присоединение галоидного алкила к солям фосфористой кислоты. Подтверждением этому служит, как показано нами, образование продуктов присоединения иодистых соединений к ди- β -метоксиэтилфосфористому натрию при обычной реакции Михаэлиса — Бекера



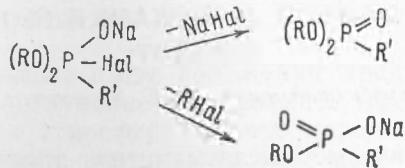
и образование продуктов присоединения галоидных солей лития (LiBr, LiJ) к эфирным аллоксимильтфосфиновой кислоты при действии галоидного лития на эфир, при высокой температуре:



Дальнейшим развитием идей, введенных в область фосфорорганических соединений акад. А. Е. Арбузовым и успешно разрабатываемых казанской школой химиков под его руководством, является толкование реакции действия галоидных соединений на соли диалкилфосфористых кислот как присоединение катионоидного атома углерода галоидного алкила к фосфору, несущему уединенную пару электронов, что напишется схемой:

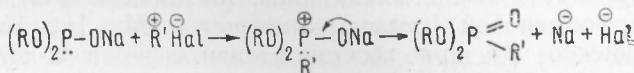


с последующим отщеплением или галоидного натрия или галоидного алкила:



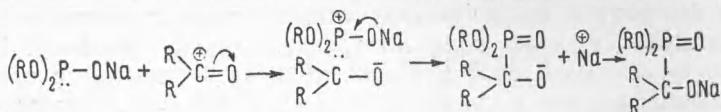
Направление отщепления зависит от природы радикала, связанного с фосфором, главным образом, а также от природы галоида и эфирных радикалов (внутримолекулярные причины) и от условий проведения опыта.

Образование эфиров алкилфосфиновых кислот можно объяснить и иным механизмом течения реакции:



ион натрия и ион галоида дают галоидный натрий.

Из такого толкования механизма реакции вытекает, что с солями диалкилфосфористых кислот могут реагировать не только галоидные соединения, но и другие вещества, молекулы которых поляризуются аналогично галоидным соединениям. Естественно, что такую аналогию можно распространить и на альдегиды и кетоны, молекулы которых поляризуются. Кислород карбонильной группы оттягивает электроны углерод-кислородной связи и делает углерод карбонильной группы катионоидным, способным к взаимодействию с уединенной парой электронов фосфора солей диалкилфосфористых кислот.

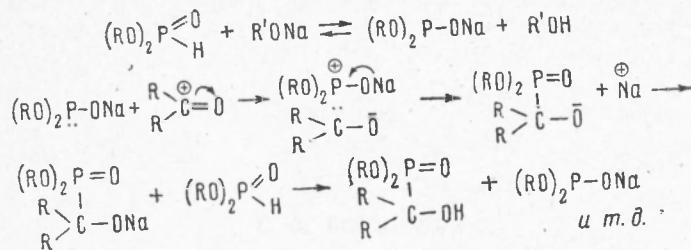


При обработке получающегося соединения подкисленной водой образуется эфир α -оксиалкилфосфиновой кислоты.

Впервые присоединение диэтилфосфористого натрия к карбонильной группе α -кетофосфиновых кислот было предложено акад. А. Е. Арбузовым и М. М. Азановской (9) при объяснении реакции действия хлористого ацетила на диэтилфосфористый натрий.

Б. А. Арбузов и А. Н. Пудовик (10) показали, что диалкилфосфористые кислоты присоединяются к этиленовой связи, активированной нитрильной, карбонильной и карбоксильной группой в присутствии алкоголя натрия. Указанный метод нами применялся к реакциям действия альдегидов и кетонов на диалкилфосфористые кислоты. Алкоголями

щелочных металлов, энолизируя диалкилфосфористую кислоту, делают возможным протекание этой реакции. Практически в опытах обычно бралось несколько капель метилата лития или натрия. Реакция напишется схемой:



Протекающая цепная реакция идет быстро, с большим выделением тепла и в большинстве случаев с очень хорошим выходом. Полнота протекания реакции зависит от радикалов карбонильной группы: если радикалы усиливают эффект поляризации молекулы, то реакция идет энергично и почти с количественным выходом (например, с бензойным альдегидом), если же радикалы уменьшают эффект поляризации молекулы, то реакция идет умеренно и выход соответственно понижается. Нами получены метиловые, этиловые и изопропиловые эфиры α -окси-метил-, этил-, изопропил-, бутил-, бензил-, циклопентил-, циклогексил- и других фосфиновых кислот, всего более тридцати новых веществ. Полученные продукты по физическим свойствам — вещества кристаллические с хорошо образованной кристаллической формой или густые, сиропообразные жидкости.

Эфиры α -оксиалкилфосфиновых кислот могут быть подвергнуты дальнейшим превращениям: отщепление воды дает непредельные алкилфосфиновые кислоты, а замена атома водорода в гидроксильной группе на углеводородный радикал — эфиры α -алкоксиалкилфосфиновых кислот.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступило
19 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Fossek, Monat., 7, 20 (1886). ² H. J. Page, Journ. Chem. Soc., 101, 423 (1912). ³ Marie, C. R., 135, 1118 (1902). ⁴ J. B. Conant and A. D. Macdonald, Journ. Am. Chem. Soc., 42, 2337 (1920). ⁵ А. Е. Арбузов и Н. П. Кушкова, ЖОХ, 6, 283 (1935). ⁶ М. И. Кабачник и П. А. Российская, Изв. АН СССР, ОХН, 364 (1945). ⁷ А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, Диссертация, 1905. ⁸ Mieschaelis и Becke, Begr., 30, 1003 (1897). ⁹ А. Е. Арбузов и М. М. Азановская, ДАН, 58, 1961 (1947). ¹⁰ Б. А. Арбузов и А. Н. Пудовик, ДАН, 73, № 3 (1950).