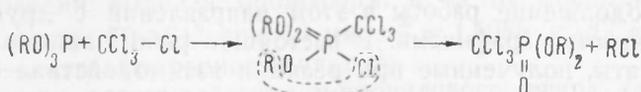


ГИЛЬМ КАМАЙ

О ДЕЙСТВИИ ГАЛОФОРМОВ НА АЛКИЛЬНЫЕ ЭФИРЫ  
ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 1 VI 1951)

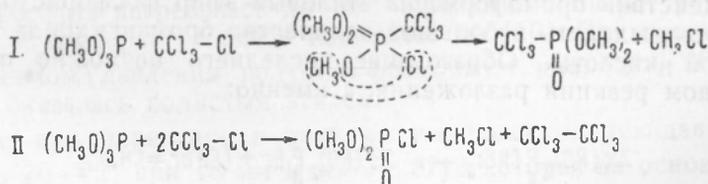
В 1945 г. мною <sup>(1)</sup> впервые установлено, что четыреххлористый углерод не является индифферентным растворителем для алкильных эфиров фосфористой кислоты и реагирует с ними аналогично галонд-алкилам по общеизвестной арбузовской схеме:



Дальнейшими исследованиями <sup>(2)</sup> было доказано, что алкильные эфиры арилфосфинистой, диарилфосфинистой, пиррофосфористой и субфосфорной кислот, т. е. все эфиры, содержащие трехвалентный атом фосфора, сравнительно легко вступают в реакцию взаимодействия с четыреххлористым углеродом.

Далее интересно отметить, что алкильные эфиры фосфористой, арилфосфинистой и диарилфосфинистой кислот реагирует с четыреххлористым углеродом в основном по вышеприведенной схеме.

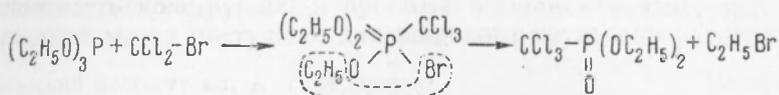
Однако исключение составляет метиловый эфир фосфористой кислоты, который вступает в реакцию с четыреххлористым углеродом двояко:



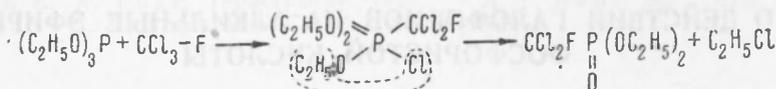
В первом уравнении в реакции участвует молекула метилового эфира фосфористой кислоты и молекула четыреххлористого углерода, в результате образуются продукты реакции: хлористый метил и метиловый эфир трихлорметилфосфиновой кислоты. Во втором уравнении реакция взаимодействия протекает между одной молекулой триметилфосфита и двумя молекулами четыреххлористого углерода с образованием хлорангидрида диметилфосфорной кислоты хлористого метила и гексахлорэтана.

В нашей лаборатории также была изучена реакция взаимодействия этилового эфира фосфористой кислоты с четырехбромистым углеродом, трихлорбромметаном и трихлорфторметаном. Наиболее энергич-

но реагирует четырехбромистый углерод с количественным выделением бромистого этила. Трихлорбромметан вступает с этиловым эфиром фосфористой кислоты в реакцию по схеме:

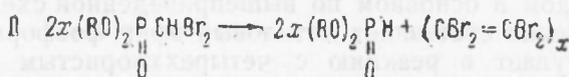
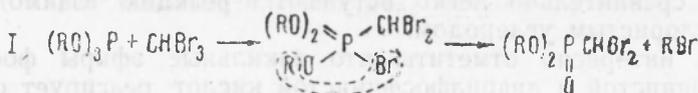


Реакция между трихлорформом и этиловым эфиром фосфористой кислоты идет только при нагревании в запаянной трубке с выделением хлористого этила по уравнению:

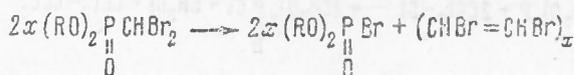


Проведенные опыты по реакции взаимодействия этилового и *n*-пропилового эфиров фосфористой кислоты с хлороформом при разных температурных условиях не привели к выделению определенных продуктов реакции.

В развитие указанных исследований представлялось весьма интересным продолжение работы в этом направлении с другими многохлорированными парафинами. В настоящей работе описываются вкратце результаты, полученные при реакции взаимодействия бромформа, иодоформа, хлорпикрина и перхлорметилмеркаптана с алкильными эфирами фосфористой кислоты. В результате проведенных опытов установлено, что бромформ реагирует с алкильными эфирами фосфористой кислоты в основном с выделением бромистых алкилов и диалкилфосфористых кислот по следующей вероятной схеме:



При действии бромформа на этиловый эфир фосфористой кислоты удалось выделить небольшое количество бромангидрида диалкилфосфорной кислоты. Образование последнего возможно объяснить иным ходом реакции разложения, а именно:



Иодоформ с алкильными эфирами фосфористой кислоты реагирует при нагревании аналогично бромформу, главным образом, с образованием иодалкилов и диалкилфосфористых кислот.

Хлорпикрин энергично вступает в реакцию с триалкилфосфитами. Исследование продуктов реакции показало, что течение реакции очень сложно. В основном удалось выделить в чистом состоянии только хлорангидриды диалкилфосфорной кислоты.

Перхлорметилмеркаптан с алкильными эфирами фосфористой кислоты также реагирует весьма энергично. Определенных продуктов реакции взаимодействия в чистом состоянии выделить не удалось.

## Экспериментальная часть

Действием бромформа на алкильные эфиры фосфористой кислоты производилось обычным способом.

В круглодонную колбу с обратным холодильником и капельной воронкой взято 33,2 г этилового эфира фосфористой кислоты. Далее к нему при помешивании прибавлено 50,5 г бромформа, причем температура смеси поднялась до 45°. После истечения некоторого времени реакция стала идти энергично с выделением тепла, температура поднялась до 140°, и потому колбу с содержимым далее охлаждали снаружи. Смесь приобрела темный цвет. После перегонки при нормальном давлении из смеси была выделена I фракция, кипящая при 38—39° с  $d_0^{20} = 1,469$  в количестве 20,3 г. По своим свойствам эта фракция оказалась бромистым этилом. Оставшаяся в колбе темного цвета жидкость была перегнана под вакуумом сперва с водоструйным насосом при 12 мм. Собрана II фракция с т. кип. до 60° и III фракция с т. кип. 60—75°. Выше 75° началось разложение, и потому дальнейшая перегонка произведена при 2 мм. Выделена IV фракция с т. кип. 125—140°. При вторичной перегонке из IV фракции получено вещество с т. кип. 138—139° при 1 мм и  $n_D^{20} = 1,4319$ . Бесцветная жидкость. По данным анализа на фосфор она является бромангидридом диэтилфосфорной кислоты.

Из II фракции выделен бромформ, а из III фракции получено вещество с т. кип. 70—71° при 10 мм,  $n_D^{20} = 1,4085$  и  $d_0^{20} = 1,0721$ ; по константам — диэтилфосфористая кислота.

При реакции взаимодействия *n*-пропилового эфира фосфористой кислоты (33 г) и бромформа (40 г) выделен бромистый *n*-пропил с т. кип. 70°. Из высококипящих фракций выделить других продуктов реакции в чистом виде не удалось.

При реакции взаимодействия *n*-бутилового эфира фосфористой кислоты с бромформом был получен в чистом виде только бромистый *n*-бутил.

Реакция взаимодействия бромформа с триметилфосфитом протекает лишь при продолжительном нагревании с выделением бромистого метила. Из остающейся в колбе темной жидкости других продуктов реакции выделить не удалось.

Реакция взаимодействия иодоформа на триэтилфосфит. Опыт 1. В перегонной колбе смесь из 10 г иодоформа и 12,5 г триэтилфосфита нагревалась до 80°. При этой температуре началась реакция, и температура смеси поднялась до 110°. При перегонке при обыкновенном давлении получена фракция с т. кип. 72° и  $d_0^{20} = 1,9435$ , которая оказалась иодистым этилом.

Далее при перегонке в вакууме выделена следующая фракция с т. кип. 70—72° при 10 мм и  $d_0^{20} = 1,0712$ , которая на основе анализа принята за диэтилфосфористую кислоту, загрязненную немного иодоформом.

Опыт 2. В перегонную колбу взято 25 г триэтилфосфита и к нему прибавлено 19,5 г иодоформа. Реакция началась при нагревании и температура быстро поднялась до 140°. В результате разгонки получены иодистый этил и диэтилфосфористая кислота.

Действие хлорпикрина на триалкилфосфиты. В колбу с обратным холодильником было прилито 12,5 г триэтилфосфита, растворенного в 100 мл эфира, и к этой смеси прибавлено по каплям при наружном охлаждении 12,4 г хлорпикрина. Реакция шла с выделением тепла, и смесь сперва окрашивалась в желтоватый и под конец в яркочерный цвет.

В результате разгонки под вакуумом удалось выделить 8,9 г хлорангидрида диэтилфосфорной кислоты с т. кип.  $80-81^{\circ}$  при 8 мм.

В следующем опыте, т. е. при реакции взаимодействия хлорпикри-на с три-*n*-бутилфосфитом, были выделены: хлористый *n*-бутил и хлорангидрид ди-*n*-бутилфосфорной кислоты с т. кип.  $132-134^{\circ}$  при 15 мм,  $n_D^{20} = 1,1433$  и  $n_D^{20} = 1,4328$ .

Выражаю признательность Л. Королевой за помощь при выполнении экспериментальной части данной работы.

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

Поступило  
19 V 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Гильм Камай, ДАН, 55, 228 (1947); ЖОХ, 16, 1522 (1946). <sup>2</sup> Гильм Камай, ДАН, 66, 389 (1949); 70, 233 (1950).