

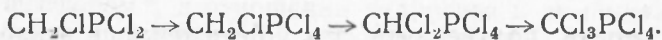
А. Я. ЯКУБОВИЧ и В. А. ГИНСБУРГ

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИХЛОРМЕТИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

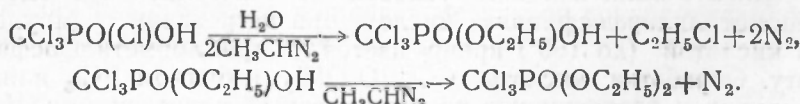
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 10 XI 1951)

Из трихлорметильных производных фосфора до последнего времени были известны лишь эфиры трихлорметил- и трихлорметилфенилфосфиновых кислот, полученные Г. Камаем⁽¹⁾ с помощью четыреххлористого углерода по реакции Арбузова. При изучении свойств полученного нами ранее хлорметилдихлорфосфина⁽²⁾ мы нашли другой метод синтеза трихлорметилфосфиновых производных, который позволил получить различные соединения этого ряда и изучить некоторые особенности их химического поведения.

Как оказалось, хлорметилдихлорфосфин, образующий при действии на него молярного количества хлора нормальный тетрахлорид $\text{ClCH}_2\text{PCl}_4$, с избытком хлора легко и количественно галоидируется дальше в метильный радикал по схеме:



Аналогично, но медленнее протекает бромирование. Возникающие при этом дихлорметил-, трихлорметил- и (в случае бромирования) хлорбромметилтетрагалогениды фосфора были использованы для дальнейших превращений. При гидролизе $\text{CHCl}_2\text{PCl}_4$ и $\text{CHClBrPCl}_2\text{Br}_2$, протекающем с обычной легкостью, образуются соответствующие кислоты. Трихлорметилтетрахлорид фосфора, так же как и образующийся из него при обработке сернистым ангидридом оксихлорид $\text{CCl}_3\text{POCl}_2$, в холодной воде или 0,5 N водной щелочи растворяется весьма медленно. При растворении CCl_3PCl_4 или $\text{CCl}_3\text{POCl}_2$ в горячей воде после удаления избытка ее в вакууме количественно образуется кристаллическая одноосновная кислота состава $\text{CCl}_3\text{PO}(\text{Cl})\text{OH}$, вполне устойчивая к гидролизу. С анилином полученное соединение образует не аниlid, а моноанилиновую соль $\text{CCl}_3\text{PO}(\text{Cl})\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. В избытке влажного эфирного раствора диазоэтана, в зависимости от соотношения компонентов, возникает кислый или средний этиловый эфир трихлорметилфосфиновой кислоты:



Этот же средний эфир* может быть получен по реакции



* Диэтиловый эфир трихлорметилфосфиновой кислоты впервые описан Г. Камаем⁽¹⁾.

С целью получения трихлорметилфосфиновой кислоты было изучено омыление ее эфиров в разных условиях. Оказалось, что в щелочной среде (баритовая вода) диэтиловый эфир трихлорметилфосфиновой кислоты претерпевает расщепление по месту С—Р-связи с образованием хлороформа:



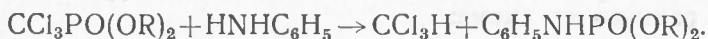
Омыление эфира в 15% соляной кислоте при комнатной температуре даже в течение 2—3 месяцев приводит к возникновению описанного выше кислого эфира $\text{CCl}_3\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{OH}$.

Свободная трихлорметилфосфиновая кислота (в виде моногидрата*) образуется с почти количественным выходом при омылении ее эфиров (для сравнения омылялись также и эфиры, полученные по методу Камая) при 3—4-часовом нагревании с 15% соляной кислотой при 140—150° и последующем упаривании раствора в вакууме при 50°.

По данным Камая, при омылении эфиров трихлорметилфосфиновой кислоты исходная кислота не получается. Реакция сопровождается полным разрушением эфира и образованием фосфористой кислоты. Эти утверждения, как показывают наши данные, ошибочны.

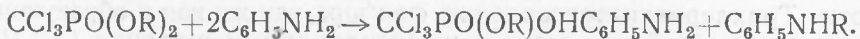
Трихлорметилфосфиновая кислота — двухосновная; азотнокислое серебро осаждает трудно растворимую в воде дисеребряную соль ее, обладающую свойством взрывоподобно разлагаться при легком нагревании. При обработке кислоты диазоалифатическими соединениями получаются соответствующие эфиры.

В соответствии с данными Камая трихлорметилфосфиновые эфиры реагируют с анилином по схеме:

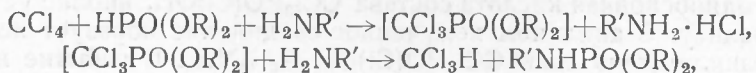


Мы не смогли подтвердить это. Метилловый и этиловый эфиры трихлорметилфосфиновой кислоты при нагревании с анилином в кипящем толуоле вели себя одинаково, образуя при этом не фосфамиды, а анилиновые соли кислых эфиров трихлорметилфосфиновой кислоты.

Таким образом, рассматриваемая реакция состоит, очевидно, в алкилировании анилина по схеме



В связи с этим становится ясным, что предложенная ранее Тоддом и Асертоном⁽³⁾ схема реакции фосфорилирования аминов при взаимодействии их с диалкилфосфитами в присутствии CCl_4 :

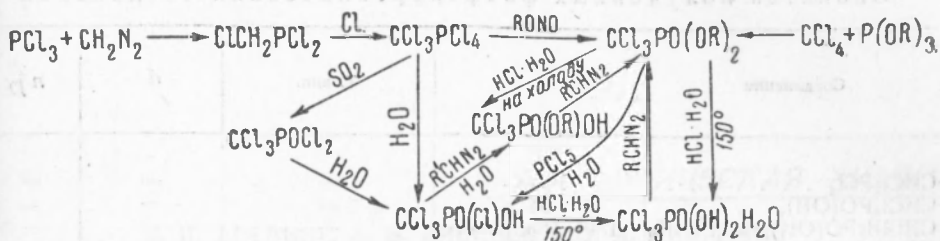


по крайней мере для случая анилина, экспериментально опровергается.

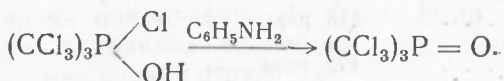
Для установления взаимосвязи между кислотами $\text{CCl}_3\text{PO}(\text{OH})_2$ и $\text{CCl}_3\text{PO}(\text{Cl})\text{OH}$ были найдены условия их взаимных переходов. Так, трихлорметилхлорфосфиновая кислота при нагревании в ампуле с соляной кислотой (до 150°) превращается в трихлорметилфосфиновую кислоту. Обработка кислоты $\text{CCl}_3\text{PO}(\text{OH})_2$ избытком PCl_5 или SOCl_2 не приводит к превращению ее в ожидаемый хлорангидрид. Нагревание эфира $\text{CCl}_3\text{PO}(\text{OR})_2$ с соответствующим количеством пятихлористого фосфора при 150° превращает эфир в хлорангидрид, который после гидролиза дает трихлорметилхлорфосфиновую кислоту. Некото-

* Попытки удалить гидратную воду при нагревании вещества или длительной осушке его над P_2O_5 приводят к ангидризации кислоты.

рые взаимные превращения трихлорметильных производных фосфора представляются схемой:



Из других трихлорметильных производных фосфора нами были получены производные три(трихлорметил)фосфина. Так, при обработке три(хлорметил)фосфиноксида пятихлористым фосфором был получен перхлорид состава $(\text{CCl}_3)_3\text{PCl}_2$. Это вещество при кипячении с водной щелочью отщепляет лишь один атом хлора, переходя в оксихлорид $(\text{CCl}_3)_3\text{P(Cl)OH}$. Обработка последнего в растворе анилином привела к отщеплению хлористого водорода



Таким образом, введение к атому фосфора трихлорметильных групп приводит к ряду особенностей в поведении этого типа фосфорорганических веществ. Важнейшими из них являются:

а) резкое понижение реакционной способности атома хлора, соединенного с фосфором*, в отношении гидролиза и аммонолиза;

б) появление специфической реакционной способности связи $\text{C}-\text{P}$ по отношению к щелочам, выражающейся в том, что группировка CCl_3-P ведет себя подобно группировкам CCl_3-C и CCl_3-Si , способным, как известно, в ряде случаев легко отщеплять хлороформ под воздействием щелочи;

в) введение галоидов в метильную группу метилфосфиновой кислоты усиливает кислые свойства ее, так что, например, трихлорметилфосфиновая кислота становится способной образовывать дианилиновую соль;

г) наличие у атома фосфора группы CCl_3 способствует устойчивости необычной группировки атомов $\text{P} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{array}$, содержащей одновременно

гидроксил и атом хлора у одного и того же атома фосфора.

Ряд перечисленных особенностей указывает на некоторую общность в химическом поведении трихлорметилфосфиновых производных и соединений типа «хлорангидрида Бойда» (4, 5). Очевидно, что наличие трех отрицательных атомов хлора в метильном радикале в ряду фосфорорганических веществ сообщает метильной группе в какой-то мере характер тритильного остатка.

Поступило
26 X 1951

* Наличие в соединении $\text{CCl}_3\text{PO(Cl)OH}$ связи $\text{P}-\text{Cl}$ подтверждено оптическим исследованием этого вещества. Заснятые С. С. Дубовым инфракрасный спектр и спектр комбинационного рассеяния подтвердили наличие в исследуемом веществе связей: $\text{P}=\text{O}$ 1261 cm^{-1} ; $\text{C}-\text{Cl}$ 1529 cm^{-1} ; $\text{O}-\text{H}$ 3400 cm^{-1} ; $\text{P}-\text{Cl}$ 487 cm^{-1} .

Свойства полученных фосфорорганических соединений

Соединение	Т. пл. в °	Т. кип.	d	n_D^{20}
$\text{CHCl}_2\text{PCl}_4$	Разл.	—	—	—
$\text{CHCl}_2\text{PO}(\text{OH})_2$	54	—	—	—
$\text{CHClBrPO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	180—185, разл.	—	—	—
CCl_3PCl_4	125, разл.	—	—	—
$\text{CCl}_3\text{POCl}_2$	155	—	—	—
$\text{CCl}_3\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2^*$	37	109—109,5/9 мм	$d_0^{50} = 1,4830$	1,4620
$\text{CCl}_3\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2^{**}$	—	122—123/13 мм	$d_0^{14} = 1,3710$	1,4620
$\text{CCl}_3\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	87	—	—	—
$\text{CC}_3\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Выше 220	—	—	—
$\text{CCl}_3\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Выше 220	—	—	—
$\text{CCl}_3\text{PO}(\text{OAg})_2$	Взрывает	—	—	—
$\text{CCl}_3\text{PO}(\text{Cl})\text{NHC}_6\text{H}_5$	113	—	—	—
$\text{CCl}_3\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$	172	—	—	—
$\text{CCl}_3\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{OH} \cdot$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	176, разл.	—	—	—
$\text{CCl}_3\text{PO}(\text{OCH}_3)\text{OH} \cdot$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	172, разл.	—	—	—
$\text{CCl}_3\text{PO}(\text{Cl})\text{OH}$	79	—	—	—
$\text{CCl}_3\text{PO}(\text{Cl})\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	191, разл.	—	—	—
$(\text{CCl}_3)_3\text{PCl}_2$	190, разл.	—	—	—
$(\text{CCl}_3)_3\text{P}(\text{Cl})\text{OH}$	203	—	—	—
$(\text{CCl}_3)_3\text{P} = \text{O}$	53	—	—	—

* Описан Камаем как жидкость с т. кип. $121^\circ/12$ мм; $d_0^{15} = 1,4594$; $n_D^{14} = 1,4580$.

** Описан Камаем с т. кип. $122-123/12$ мм; $d_0^{14} = 1,3664$; $n_D^{14} = 1,4585$.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Камай, ЖОХ, **16**, 1521 (1946); ДАН, **55**, 223 (1947); **66**, 389 (1949). ² А. Я. Якубович, В. А. Гинсбург и С. П. Макаров, ДАН, **71**, 303 (1950); А. Я. Якубович и В. А. Гинсбург, Сообщ. Всесоюз. хим. менделеевск. об-ва, в. 1, 12 (1950). ³ A. Todd and F. Atherton, Journ. Chem. Soc., **1945**, 660; **1947**, 674. ⁴ А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов, ЖРХО, **61**, 222 (1929). ⁵ А. Е. Арбузов и К. В. Никаноров, ЖОХ, **27**, 2129.