

Член-корреспондент АН СССР Б. А. АРБУЗОВ и В. С. ВИНОГРАДОВА

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСШИХ ДИАЛКИЛФОСФОРИСТЫХ КИСЛОТ  
РЕАКЦИЕЙ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ**

При изучении строения органических веществ физическими методами для получения эфиров кислот с высшими радикалами мы неоднократно пользовались реакцией переэтерификации (1-3). Реакция переэтерификации была применена нами и для получения высших диалкилфосфористых кислот из диэтилфосфористой кислоты.

Недавно Г. Косолапов (4) опубликовал краткое сообщение, в котором приводит получение смешанных эфиров диалкилфосфористых кислот реакцией переэтерификации.

Косолапов проводит реакцию переэтерификации без катализатора. Мы пользуемся в качестве катализатора каплей концентрированной фосфорной кислоты.

Реакция переэтерификации проводилась нами следующим образом: к диэтилфосфористой кислоте прибавлялся соответствующий спирт (2 мол. + небольшой избыток). При нагревании отгонялся этиловый спирт. После отгонки требуемого количества спирта производилась перегонка в вакууме. Таким образом были получены следующие диалкилфосфористые кислоты (см. табл. 1).

Таблица 1

Кислота	Т. кип. в °/мм рт. ст.	$d_0^{20}$	$n_D^{20}$	Р в %	
				выч.	найд.
Дигексилфосфористая (1)	138,5—139/2	—	1,4332	—	—
Диоктилфосфористая (1)	191—192/4,5	0,9263	1,4410	—	—
Динонилфосфористая . .	174,5—175,5/0,04	0,9212	1,4458	9,26	9,38; 9,58
Дидецилфосфористая . .	190—191/0,04	0,9157	1,4502	8,54	8,63; 8,55
Дицетилфосфористая . .	т. пл. 51—52	—	—	5,84	5,84
Ди-β-фенилэтилфосфористая . . . . .	183,5—185,5/0,05	1,1333	1,5465	10,69	10,25
Гексилэтилфосфористая	104—105/3,5	0,9883	1,4268	15,97	16,09; 15,94
Октилэтилфосфористая .	126—128,5/4,5	0,9779	1,4312	13,89	14,22

Гексилэтилфосфористая и октилэтилфосфористая кислоты были получены при переэтерификации диэтилфосфористой кислоты 1 мол. спирта. Косолапову не удалось получить этилдецилфосфористой кислоты. Гексилэтилфосфористая и октилэтилфосфористая кислоты получают с трудом, так как каждая новая перегонка сопровождается, очевидно, перераспределением радикалов.

Реакция переэтерификации диэтилфосфористой кислоты идет также со следующими спиртами: этиленгликолем, циклогексанолом, бензиловым

спиртом, октанолом-2. Однако при перегонке происходит разложение или уплотнение, и выделить соответствующие диалкилфосфористые кислоты не удалось.

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

Поступило  
4 I 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. С. Виноградова, Уч. зап. Казанск. гос. ун-та, **110**, кн. 9, 67, 73 (1950).  
<sup>2</sup> Б. А. Арбузов и Е. К. Юлдашева, ДАН, **70**, 231 (1950). <sup>3</sup> Б. А. Арбузов и Т. Г. Шавша, ДАН, **68**, 859 (1949). <sup>4</sup> Г. Косолапов, Journ. Am. Chem. Soc., **73**, 4989 (1951).