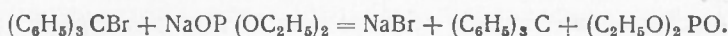


Академик А. Е. АРБУЗОВ и Ф. Г. ВАЛИТОВА

ИЗУЧЕНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЮЩЕЙ ЧАСТИ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ  
ПОЛУЧЕНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ПО МЕТОДУ  
А. Е. и Б. А. АРБУЗОВЫХ

В 1929 г. А. Е. Арбузовым и Б. А. Арбузовым<sup>(1)</sup> описан простой метод получения свободных радикалов триарилметилового ряда. Реакцию получения свободных радикалов можно изобразить схемой:



По этой схеме наряду со свободным радикалом (гексафенилэтаном) должен образоваться радикал диэтилфосфон или, вероятнее, его димер, т. е. этиловый эфир субфосфорной кислоты.

Авторы нового метода получения свободных радикалов пытались безуспешно выделить фосфорсодержащую часть реакции предварительным удалением свободного радикала, в данном примере трифенилметила, в виде его перекиси.

В настоящей работе сделана новая, как нам кажется, успешная, попытка выяснить судьбу фосфорной части этой замечательной реакции.

Поставленные нами опыты непосредственной очистки из продуктов реакции фосфорной части в глубоком вакууме в токе сухого лишенного следов кислорода азота всегда сопровождалась обильным выделением в колбе бесцветных кристаллов, оказавшихся трифенилметаном.

Из более легко кипящих фракций нам удалось после нескольких перегонок в вакууме ( $p = 2$  мм) выделить небольшую фракцию с т. кип.  $115-119^\circ$ . Исследование этой фракции показало, что ее с большой степенью вероятности можно признать предполагаемым несколько загрязненным этиловым эфиром субфосфорной кислоты.

Следующие косвенные доказательства могут служить подтверждением наших предположений.

1. При действии на полученную фракцию однобромистой меди легко с разогреванием идет реакция с получением кристаллических продуктов с т. пл.  $134,5^\circ$ . Эта цифра близка к температуре плавления комплекса, непосредственно полученного действием однобромистой меди на этиловый эфир пиродифосфористой кислоты ( $135-136^\circ$ )<sup>(2)</sup>. Образование комплекса можно объяснить диспропорционированием во время реакции эфира субфосфорной кислоты на этиловые эфиры пиродифосфористой и пиродифосфорной кислот<sup>(3)</sup>.

2. Предполагая, что наша фракция с т. кип.  $115-119^\circ$  при  $p = 2$  мм представляет слегка загрязненный эфир субфосфорной кислоты, мы при действии на нее бромистым бензилом после омыления продуктов



кристаллов органического происхождения маслянистая жидкость после удаления растворителя подвергалась перегонке в сильном вакууме ( $p = 2$  мм). После двух перегонки получена фракция предполагаемого эфира субфосфорной кислоты с т. кип.  $115-119^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4505$  в количестве 2,5 г. Константы эти очень близки к константам чистого препарата субфосфорного эфира: т. кип.  $116-117^\circ$  ( $p = 2$  мм);  $n_D^{20} = 1,4284$ .

Вышеописанным способом было приготовлено еще около 5 г предполагаемого эфира субфосфорной кислоты.

С ним были проделаны следующие опыты.

Опыт 2. Действие однобромистой меди. К 0,6 г предполагаемого эфира в маленькой колбочке было прибавлено 0,31 г однобромистой меди, которая почти вся растворилась с повышением температуры до  $50^\circ$ . После дополнительного небольшого подогревания содержимое колбочки через полчаса закристаллизовалось. После перекристаллизации из безводного спирта получены хорошо образованные кристаллы с т. пл.  $134,5^\circ$ , т. е. вещество, соответствующее соединению однобромистой меди с эфиром пирофосфористой кислоты.

Опыт 3. Действие бромистого бензила. К 2 г продукта с т. кип.  $115-119^\circ$  было прибавлено в маленькой колбочке 1,24 г свежеперегнанного бромистого бензила; при нагревании колбочки до  $150-155^\circ$  в приемник, охлаждаемый снегом с солью, отогналось 0,5 г подвижной жидкости, оказавшейся бромистым этилом. Оставшееся в колбочке густое темножелтого цвета масло было перенесено в трубку; трубка запаивалась с 10 мл 10% соляной кислоты и нагревалась при температуре  $200^\circ$  в течение 3 час. Маслянистый продукт омыления выпаривался на водяной бане с многократным добавлением воды для удаления хлороводорода. Оставшееся масло на третий день стояния закристаллизовалось в салоподобную массу. После нескольких перекристаллизаций из горячей воды вещество кристаллизовалось в виде чешуйчатых жирных наощупь кристаллов с т. пл.  $164^\circ$ , т. е. т. пл. бензилфосфиновой кислоты.

Опыт, повторенный с чистым субфосфорным эфиром, дал тождественные результаты (смешанная проба).

Опыт 4. Действие трифенилбромметана на чистый эфир субфосфорной кислоты. К 2 г отдельно приготовленного этилового эфира субфосфорной кислоты с т. кип.  $111,5^\circ$  при  $p = 2$  мм, помещенного в колбочку, добавлено 2,3 г трифенилбромметана с т. пл.  $152^\circ$ ; при нагревании колбочки на масляной бане при  $130-135^\circ$  началась реакция с выделением бромистого этила. В отгоне всего получено 0,4 г бромистого этила. Оставшийся в колбочке продукт омылялся в запаянной трубке с 10 мл соляной кислоты при температуре  $190-200^\circ$  в течение 3 час. При остывании в трубке появились пучки волосовидных длинных кристаллов. Отфильтрованные и дважды перекристаллизованные из абсолютного спирта кристаллы после выветривания кристаллизационного спирта стойко плавилась при  $278-279^\circ$ , т. е. обладали т. пл. трифенилметилфосфиновой кислоты.

Опыт 5. Действие трифенилбромметана на предполагаемый эфир субфосфорной кислоты. К 2 г фракции с т. кип.  $115-119^\circ$  при  $p = 2$  мм было прибавлено 2,3 г трифенилбромметана. В остальном опыт проводился по предыдущему. После обычных операций получена трифенилметилфосфиновая кислота с т. пл.  $278-279^\circ$  (смешанная проба).

Опыт 6. Наконец, мы провели опыт омыления продуктов действия эквивалентного количества трифенилбромметана на диэтилфосфористый натрий непосредственно после окончания реакции. В этом случае нам не удалось обнаружить даже следов трифенилметилфосфиновой кислоты.

## Выводы

1. При действии трифенилбромметана на диэтилфосфористый натрий в числе продуктов реакции доказано присутствие эфира субфосфорной кислоты превращением последнего при действии бромистого бензила и трифенилбромметана в бензилфосфиную и трифенилметилфосфиную кислоты.

2. Получено также кристаллическое соединение однобромистой меди с этиловым эфиром пиродифосфористой кислоты как результат действия медной соли на эфиры субфосфорной кислоты.

Поступило  
7 II 1952

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов, ЖРФХО, **61**, 1923 (1929). <sup>2</sup> А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов, ЖОХ, **2**, 348 (1932). <sup>3</sup> А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов, ЖОХ, **2**, 364 (1932). <sup>4</sup> Letts u. Blake, Ber., **24**, 367 (1891). <sup>5</sup> А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов, ЖОХ, **2**, 352 (1932).