

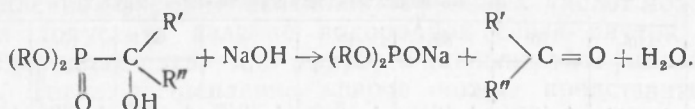
В. С. АБРАМОВ, Л. П. СЕМЕНОВА и Л. Г. СЕМЕНОВА

**О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ ЭФИРОВ  
α-ОКСИАЛКИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ**

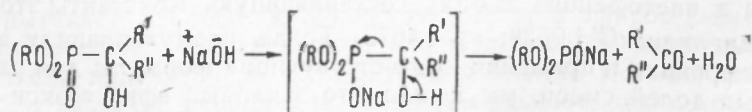
(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 10 III 1952)

Нами найден новый метод получения эфиров α-оксиалкилфосфиновых кислот (1). Метод прост и заключается в действии диалкилфосфористых кислот на различные альдегиды и кетоны. Реакция протекает в присутствии незначительных количеств свежеприготовленных алкоголятов щелочных металлов. Реакция имеет цепной механизм и протекает с выделением тепла. Выхода эфиров для простых с алифатическими радикалами диалкилфосфористых кислот в реакциях с простыми альдегидами и кетонами очень хорошие, в некоторых случаях почти количественные. Такой простой и удобный метод получения эфиров α-оксиалкилфосфиновых кислот делает их доступными для исследования. Нами изучены некоторые свойства эфиров α-оксиалкилфосфиновых кислот, которые оказались отличными от свойств эфиров алкилфосфиновых кислот.

Эфиры алкилфосфиновых кислот показывают весьма большую прочность С—Р-связи, которая не разрывается при реакциях омыления их кислотой или щелочью. В результате омыления образуются соответствующие алкилфосфиновые кислоты. Эфиры α-оксиалкилфосфиновых кислот, в противоположность эфирам алкилфосфиновых кислот, при действии на них растворов щелочей количественно распадаются на исходные продукты с разрывом С—Р-связи по реакции:

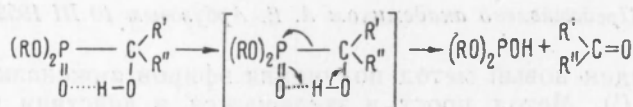


Легкая расщепляемость С—Р-связи, очевидно, обуславливается наличием гидроксильной группы в α-положении к фосфору. Разрыв С—Р-связи в эфирах α-оксиалкилфосфиновых кислот можно представить следующим образом: ион натрия, присоединяясь к кислороду фосфора, делает возможным разрыв С—Р-связи с присоединением электронов этой связи к фосфору; недостающую пару электронов углерод получает от водорода гидроксильной группы. Образуются: соль диалкилфосфористой кислоты, альдегид или кетон и ион водорода. Ион водорода с ионом гидроксила дают воду.



Метилловый и этиловый эфиры  $\alpha$ -оксибензилфосфиновой кислоты при приливании раствора щелочи к ним расщепляются на бензальдегид и, соответственно, диметилфосфористую и диэтилфосфористую кислоты при комнатной температуре. Бензальдегид определяется по запаху тотчас же. При стоянии бензальдегид окислился и был идентифицирован через бензойную кислоту.

При разгонке эфиров  $\alpha$ -оксиалкилфосфиновых кислот наблюдается частичное разложение их. Разложение легко наблюдать при повторных разгонках чистых эфиров  $\alpha$ -оксиалкилфосфиновых кислот, при которых каждый раз вновь отгоняются продукты, по константам соответствующие исходным веществам. Из этих наблюдений можно сделать допущение о существовании термического равновесия между эфиром  $\alpha$ -оксиалкилфосфиновой кислоты и исходными веществами. При разгонке равновесие сдвинуто в сторону образования исходных веществ, которые удаляются.



Нами проведено исследование свойств этилового эфира  $\alpha$ -окси- $\alpha$ -метилбензилфосфиновой кислоты, в частности отношение его к нагреванию. Этот эфир представляет собой сиропообразную жидкость с константами:  $t$ . кип.  $151^\circ$  при 10 мм;  $d_4^{20}$  1,1224;  $n_D^{20}$  1,4860.

Мы считали, что если при нагревании будет происходить расщепление эфира на исходные вещества, то будут изменяться и свойства. С появлением исходных веществ должны уменьшаться удельный вес и коэффициент преломления, так как удельный вес и рефракция смеси диэтилфосфористой кислоты и ацетофенона меньше, чем эфира  $\alpha$ -окси- $\alpha$ -метилбензилфосфиновой кислоты.

Нагревая этиловый эфир  $\alpha$ -окси- $\alpha$ -метилбензилфосфиновой кислоты, мы получили следующие изменения рефракции и удельного веса его в зависимости от температуры и времени (см. табл. 1).

Таблица 1

Константы эфира	Нагревание								
	при $100^\circ$			при $150^\circ$			при кипении		
	Продолжительность нагревания в минутах								
	10	20	30	10	20	30	10	20	30
$n_D^{20}$ 1,4860	1,4851	1,4850	1,4844	1,4842	1,4840	1,4822	1,4798	1,4765	1,4750
$d_4^{20}$ 1,1224	1,0905	1,0895	1,0883	1,0754	1,0603	1,0594	1,0592	1,0580	1,0565

Как вытекает из табл. 1, при нагревании происходит разложение этилового эфира  $\alpha$ -окси- $\alpha$ -метилбензилфосфиновой кислоты. Образуется смесь из компонентов: этилового эфира  $\alpha$ -окси- $\alpha$ -метилбензилфосфиновой кислоты, диэтилфосфористой кислоты и ацетофенона. По полученным данным можно произвести количественный расчет состава компонентов и определить степень разложения эфира. Для производства расчета мы приняли равномолекулярную смесь диэтилфосфористой кислоты и ацетофенона за одну составляющую. Константы этой смеси мы определили:  $d_4^{20}$  1,0538;  $n_D^{20}$  1,4675. Тогда, следуя правилу аддитивности рефракции и применяя соответствующие формулы для расчета <sup>(2)</sup> молярных долей смеси, мы нашли, что этиловый эфир  $\alpha$ -окси- $\alpha$ -метилбензилфосфиновой кислоты разлагается на исходные вещества при

нагревании почти нацело. Динамика разложения эфира представлена в табл. 2.

Таблица 2

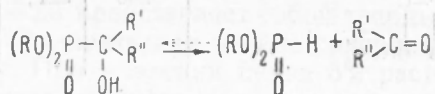
	Т-ра нагревания в°								
	при 100°			при 150°			до кипения		
	Продолжительность нагревания в минутах								
	10	20	30	10	20	30	10	20	30
Колич. разложившегося эфира в мол.	0,0921	0,0925	0,233	0,319	0,527	0,536	0,570	0,580	0,778

Для сравнения с полученными результатами и доказательства динамики разложения эфира нами произведено исследование физических свойств смесей этилового эфира  $\alpha$ -окси- $\alpha$ -метилбензилфосфиновой кислоты, ацетофенона и диэтилфосфористой кислоты в различных молярных отношениях. Определены для каждой смеси коэффициент преломления и удельный вес. Результаты определений сведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, намечается явная тенденция к уменьшению коэффициента преломления и удельного веса с уменьшением количества в смеси этилового эфира  $\alpha$ -окси- $\alpha$ -метилбензилфосфиновой кислоты, т. е. та же закономерность, что наблюдалось нами при нагревании эфира. Более высокие удельные веса смесей в табл. 3 надо, очевидно, объяснить более высокой чистотой эфира.

При исследованиях мы неоднократно получали этиловый эфир  $\alpha$ -окси- $\alpha$ -метилфосфиновой кислоты, который в других работах нами охарактеризован как сиропобразная жидкость. В одном из последних опытов, где были взяты особо чистые, свежеперегнанные диэтилфосфористая кислота и ацетофенон, реакция прошла количественно и содержимое реакционной колбы закристаллизовалось в сплошную кристаллическую массу. Этиловый эфир  $\alpha$ -окси- $\alpha$ -метилфосфиновой кислоты, перекристаллизованный из эфира, имеет т. плав. 71—72°.

Расщепление эфиров  $\alpha$ -оксиалкилфосфиновых кислот можно объяснить, если допустить наличие водородной связи внутри молекулы эфира. Водородная связь для эфиров  $\alpha$ -оксиалкилфосфиновых кислот возможна. Тогда расщепление эфиров можно представить схемой:



Водородные связи для эфиров  $\alpha$ -оксиалкилфосфиновых кислот возможны и между различными молекулами эфира с образованием димерных, а может быть, и тримерных форм. Образование димерных форм для других фосфорорганических соединений показано А. Е. Арбузовым с сотр. (3).

Как вытекает из табл. 4, молекулярные веса эфиров  $\alpha$ -оксиалкилфосфиновых кислот, определенные в бензольном растворе, выше, чем теоретически подсчитанные. Это дает возможность считать, что эфиры в растворе частично ассоциированы, и тем больше, чем выше концентрация, а следовательно, ассоциированы и в жидком состоянии.

## Молярные отношения

Этиловый эфир фосфиновой кислоты									
0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	
Ацетофеноны									
0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	
Диэтилфосфористая кислота									
0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	
$n_D^{20}$	1,4860	1,4842	1,4827	1,4810	1,4792	1,4775	1,4757	1,4740	1,4720
$d_4^{20}$	1,1045	1,1004	1,0967	1,0919	1,0867	1,0814	1,0764	1,0712	1,0659

Нами определены молекулярные веса некоторых эфиров  $\alpha$ -оксиалкилфосфиновых кислот методом криоскопии в бензоле и диоксане. Результаты определений сведены в табл. 4.

Таблица 4

Вещество	Молекулярный вес				
	вычисл.	найденный			
		в бензоле		в диоксане	
		с 1 нав.	с 2 нав.	с 1 нав.	с 2 нав.
$\begin{array}{c} (C_2H_5O)_2P-CH-C_6H_5 \\ \parallel \quad   \\ O \quad OH \end{array}$	244	370,6	499,3	271,5	258,8
$\begin{array}{c} (C_2H_5O)_2P-C \begin{array}{l} \nearrow CH_2CH_2 \\ \searrow CH_2-CH_2 \end{array} \\ \parallel \quad   \\ O \quad OH \end{array}$	236	266,2	428,7	238,5	266,7
$\begin{array}{c} \text{изо-}(C_2H_5O)_2P-C \begin{array}{l} \nearrow C_2H_5 \\ \searrow CH_3 \end{array} \\ \parallel \quad   \\ O \quad OH \end{array}$	238	334,0	348,9	253,2	257,0
$\begin{array}{c} \text{изо-}(C_4H_9O)_2P-C \begin{array}{l} \nearrow C_2H_5 \\ \searrow CH_3 \end{array} \\ \parallel \quad   \\ O \quad OH \end{array}$	266	321,4	347,2	198,0	263,8

Молекулярные веса эфиров  $\alpha$ -оксиалкилфосфиновых кислот, определенные в растворе диоксана, близки к теоретически подсчитанным, следовательно, в растворе диоксана они находятся в молекулярном состоянии.

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

Поступило  
28 II 1952

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. С. Абрамов, ДАН, 73, № 3 (1950). <sup>2</sup> А. Вайсбергер, Физические методы органической химии, 1, 1950, стр. 494. <sup>3</sup> А. Е. Арбузов, М. И. Батуев и В. С. Виноградова, ДАН, 54, 603 (1946). <sup>4</sup> Т. Г. Шавша, Уч. зап. КГУ, 110, кн. 9, 83 (1950).