

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Б. А. АРБУЗОВ и Н. И. РИЗПОЛОЖЕНСКИЙ

ЭФИРЫ ДИЭТИЛФОСФИНИСТОЙ КИСЛОТЫ

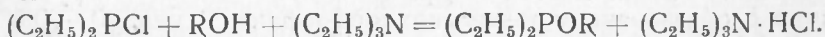
В прошлых сообщениях (1) нами приведены данные по синтезу и некоторым свойствам полных и кислых эфиров этилфосфинистой кислоты. В настоящем сообщении кратко описываются синтез и некоторые свойства эфиров диэтилфосфинистой кислоты.

Эфиры диалкилфосфинистых кислот, в том числе и некоторые эфиры диэтилфосфинистой кислоты, впервые были описаны В. М. Плещом (2), но после проведенного нами исследования имеются все основания считать, что вещества, описанные Плещом, не являются эфирами диэтилфосфинистой кислоты, ибо физические константы диэтилхлорфосфина (исходного соединения для синтеза эфиров диэтилфосфинистой кислоты), а равно и самих эфиров резко отличаются от полученных и проанализированных нами соединений (см. табл. 1).

В 1914 г. А. Е. Арбузов (3) наблюдал, что чем ближе фосфорсодержащие эфиры по своему строению приближаются к фосфинам, тем выше их реакционная способность. В нашем сообщении об эфирах этилфосфинистой кислоты (1) было показано, что эти эфиры обладают значительно большей реакционной способностью, чем эфиры фосфористой кислоты.

Основываясь на приведенном правиле А. Е. Арбузова и на примере эфиров дифенилфосфинистой кислоты, можно было предполагать, что эфиры диэтилфосфинистой кислоты будут обладать еще большей реакционной способностью.

Эфиры диэтилфосфинистой кислоты были получены нами действием соответствующих спиртов на диэтилхлорфосфин (4) в присутствии пиридина или триэтиламина в среде эфира и в атмосфере углекислого газа по схеме



Основные физические константы полученных эфиров приведены в табл. 2.

Эфиры диэтилфосфинистой кислоты — легкоподвижные, бесцветные жидкости с характерным неприятным запахом. Кислородом воздуха они весьма легко окисляются; например, даже дециловый эфир, налитый на фильтровальную бумагу, через 1—2 мин. в результате окисления начинает сильно дымить. Все операции с эфирами (синтез, перегонка и т. п.) проводились в атмосфере углекислого газа.

Таблица 1

По Плещу	Наши данные	Данные (4)
Диэтилхлорфосфин		
Т. кип. 60—70° при 15 мм	Т. кип. 63—64° при 150 мм или 129—131° при 760 мм	Т. кип. 131—132° при 760 мм
Этиловый эфир диэтилфосфинистой кислоты		
Т. кип. 80—85° при 15 мм	Т. кип. 71—72° при 105 мм, d_4^{20} 0,8496	

Формула	Т. кип. в °	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		P в %	
					выч.	найд.	выч.	найд.
$(C_2H_5)_2POC_2H_5$	71—72	105	0,8496	1,4328	41,14	41,03	23,1	22,9
$(C_2H_5)_2POC_3H_7-H$	87—89	80	0,8523	1,4365	45,76	45,50	20,98	20,9
$(C_2H_5)_2POC_3H_7-изо$	78—79	96	0,8395	1,4320	45,76	45,70	20,98	20,95
$(C_2H_5)_2POC_4H_9-H$	54—55	10	0,8516	1,4410	50,38	50,32	19,1	19,15
$(C_2H_5)_2POC_4H_9-изо$	80—82	42	0,8430	1,4381	50,38	50,55	19,40	19,25
$(C_2H_5)_2POC_6H_{13}-H$	88—89	9	0,8503	1,4448	59,61	59,55	16,25	16,15
$(C_2H_5)_2POC_7H_{15}-H$	70—71	2	0,8547	1,4495	64,23	64,18	15,11	15,16
$(C_2H_5)_2POC_8H_{17}-H$	82—83	1	0,8579	1,4520	68,85	68,65	14,16	14,22
$(C_2H_5)_2POC_9H_{19}-H$	94—96	2	0,8584	1,4525	73,46	73,18	13,29	13,2
$(C_2H_5)_2POC_{10}H_{21}-H$	103,5—105	1,5	0,8531	1,4531	78,08	78,09	12,57	12,65

Химические свойства эфиров диэтилфосфинистой кислоты изучены нами пока на примере *n*-бутилового эфира диэтилфосфинистой кислоты. *n*-бутиловый эфир диэтилфосфинистой кислоты энергично присоединяет серу с образованием *n*-бутилового эфира диэтилтиофосфиновой кислоты. Насколько энергично протекает эта реакция, можно судить по следующим данным: в реакцию было взято 2,5 г эфира, и при добавлении примерно только половины рассчитанного количества серы температура в колбочке поднялась от 20 до 150°. Полученный нами *n*-бутиловый эфир диэтилтиофосфиновой кислоты имеет: т. кип. 74—74,5° при 1 мм; d_4^{20} 0,9779; n_D^{20} 1,4833.

Найдено %: P 16,1; 16,15; S 16,6; 16,67
Вычислено %: P 15,9; S 16,48

При действии иодистого бутила на бутиловый эфир диэтилфосфинистой кислоты эфир изомеризуется в окись диэтилбутилфосфина с выделением большого количества тепла. Так например, в реакцию было взято 2,7 г эфира и 0,2 г C_4H_9I ; при этом температура при изомеризации в течение 3—4 мин. поднялась от 75 до 190°. Полученная таким образом окись диэтилбутилфосфина имеет т. кип. 85,5—86° при 1 мм; d_4^{20} 0,9290; n_D^{20} 1,4589.

Найдено %: P 19,25; 19,14
Вычислено %: P 19,15

При действии этилового эфира бромуксусной кислоты *n*-бутиловый эфир диэтилфосфинистой кислоты легко дает окись диэтилкарботоксиметилфосфина $(C_2H_5)_2PCH_2-COOC_2H_5$. Т. кип. 113—113,5°



при 3 мм; d_4^{20} 1,0733; n_D^{20} 1,4638.

Найдено %: P 16,22; 16,35
Вычислено %: P 16,32

n-бутиловый эфир реагирует с одноиодистой медью, образуя вязкую малоподвижную желтую жидкость.

В отличие от этилдихлорфосфина, который присоединяет серу в присутствии $AlCl_3$, диэтилхлорфосфин присоединяет серу весьма энергично с образованием диэтилтиохлорфосфина. Т. кип. 90—90,5° при 8 мм; d_4^{20} 1,1438; n_D^{20} 1,5294.

Найдено %: P 19,7; 19,87
Вычислено %: P 19,85

Поступило
6 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Арбузов, Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР. ОХН, 5, 854 (1952); 5, 956 (1952). ² В. М. Плещ, Органические соединения фосфора, М., 1940, стр. 155. ³ А. Е. Арбузов, Избр. тр., М., 1952, стр. 217. ⁴ М. Н. Веелу, F. G. Mann, Journ. Chem. Soc., 443 (1951).