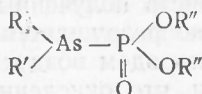


ГИЛЬМ КАМАЙ и Э. М. Ш. БАСТАНОВ

О ПЕРВЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЯХ КАКОДИЛФОСФИНОВЫХ ЭФИРОВ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 9 II 1953)

В 1946 г. Гильм Камай и О. Н. Белороссова (1) путем арсенирования алкильных эфиров фосфористой кислоты и К- или Na-производных диалкилфосфористых кислот различными вторичными галоидарсинами синтезировали алкильные эфиры диалкилкакодилфосфиновых, алкиларилкакодилфосфиновых и диарилкакодилфосфиновых кислот — соединения со связью As—P общего вида:

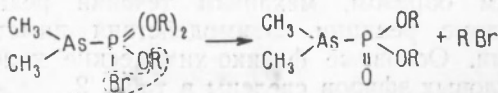
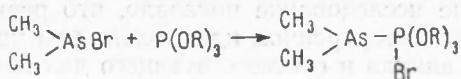


где R: CH₃—, C₂H₅—, C₃H₅—, *n*-C₄H₉—; R': C₂H₅—, изо-C₄H₉—, *n*-C₄H₉—, изо-C₅H₁₁—, C₆H₅—; R'': C₂H₅—, изо-C₃H₇, *n*-C₃H₇—, *n*-C₄H₉—.

Продолжая исследование в этом направлении, мы ставили целью изучение первых простейших представителей эфиров диалкилкакодилфосфиновых кислот, которые ранее нами не были получены.

В качестве объектов исследования нами были взяты диметилбромарсин и диэтилхлорарсин, как простейшие вторичные галоидарсины, которыми мы действовали на метиловый, этиловый, *n*-пропиловый, изо-пропиловый и *n*-бутиловый эфиры фосфористой кислоты.

Реакция действия диметилбромарсина на средние эфиры фосфористой кислоты проводилась при комнатной температуре с последующим нагреванием на масляной бане в течение 2 час. для выделения соответствующего галоидалкила. Далее продукты реакции разгонялись в вакууме. Наши опытные данные говорят о том, что средние эфиры фосфористой кислоты реагируют с диметилбромарсином по следующей схеме:



В результате проведенных опытов по взаимодействию диметилбромарсина с различными алкильными эфирами фосфористой кислоты нами были синтезированы следующие эфиры диметилкакодилфосфиновой кислоты (см. табл. 1).

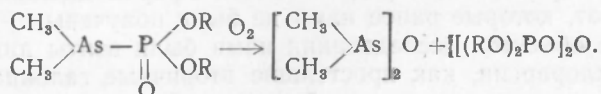
Формула эфира	Т. кип. при 1 мм в °	d_0^0	d_0^{10}	Выход в %
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{As} - \text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{OCH}_3 \\ \parallel \text{O} \end{array} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	76,5	1,4011	—	60,5
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{As} - \text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \text{O} \end{array} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	83	1,3036	1,2932	74,3
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{As} - \text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_7 \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_7 \\ \parallel \text{O} \end{array} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{н}$	101,5	1,2343	1,2242	64,9
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{As} - \text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_7 \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_7 \\ \parallel \text{O} \end{array} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{изо}$	82—83	1,2112	1,2015	64,4
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{As} - \text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \diagdown \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \parallel \text{O} \end{array} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{н}$	122—123	1,1933	—	54,1

Выделенные алкильные эфиры какодилфосфиновой кислоты представляют собой бесцветные жидкости с неприятным сильно раздражающим запахом, перегоняющиеся без разложения только в атмосфере инертного газа при большом вакууме.

Изучение химических свойств полученных соединений показало, что связь мышьяк — фосфор легко разрушается галогидоводородными кислотами, щелочами и даже кислородом воздуха.

Наши опыты подтвердили, что окисление этилового эфира диметилкакодилфосфиновой кислоты чистым кислородом идет весьма энергично и заканчивается взрывом.

В случае окисления кислородом воздуха алкильные эфиры какодилфосфиновой кислоты расщепляются первоначально по схеме



Из продуктов окисления нам удалось выделить окись какодила. Фосфорсодержащая часть подробно нами не была изучена.

Сильнее всего процессу окисления подвержен метиловый эфир диметилкакодиловой кислоты, этиловый эфир этой кислоты окисляется медленнее, а высшие гомологи еще меньше.

Другая серия опытов была проведена по изучению реакции взаимодействия диэтилхлорарсина с различными алкильными эфирами фосфористой кислоты. Наше исследование показало, что реакции между триалкилфосфитом и диэтилхлорарсином идет только при нагревании с образованием хлористого алкила и соответствующего диэтилкакодилфосфинового эфира. Таким образом, механизм течения реакции аналогичен вышеописанной схеме реакции взаимодействия диметилбромарсина с триалкилфосфитами. Основные физико-химические константы полученных диэтилкакодиловых эфиров сведены в табл. 2.

Все алкильные эфиры диэтилкакодилфосфиновой кислоты, строение которых видно из табл. 2, представляют собой бесцветные жидкости с неприятным запахом.

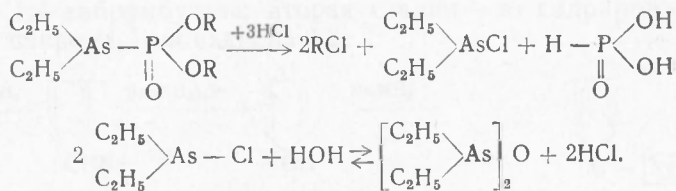
Выходы продуктов незначительны. Химические свойства этих эфиров напоминают свойства алкильных эфиров диметилкакодилфосфиновой

Таблица 2

Формула эфира	Т. кип. при 1 мм в. °	d_0^{20}	d_0^{15}	n_D^{15}	Выход эфира в %
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{As} - \text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{OCH}_3 \\ \parallel \text{O} \end{array} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	98,5—99,5	1,3205	—	—	29,8
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{As} - \text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \text{O} \end{array} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	105,5—106,5	1,2276	1,2129	1,4878	32,2
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{As} - \text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \parallel \text{O} \end{array} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	н	1,1817	1,1675	1,4901	36,2
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{As} - \text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \parallel \text{O} \end{array} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	изо	1,1678	1,1529	1,4782	30,2
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{As} - \text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \diagdown \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \parallel \text{O} \end{array} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	н	1,0522	—	—	16,9

кислоты. На воздухе постепенно окисляются с образованием окиси диэтилкакодила.

Наша попытка выделения путем гидролиза свободной диэтилкакодилфосфиновой кислоты не увенчалась успехом. Реакция омыления 10% соляной кислоты идет с разрывом связи As—P и образованием хлористого алкила, окиси этилового аналога какодила по следующей схеме:



Детальное изучение прочности связи мышьяк — фосфор показало, что в какодилфосфиновых эфирах обеих групп она не прочна и разрушается не только от действия соляной кислоты и кислорода, но и от действия щелочей, галоидов и др.

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

Поступило
26 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Гильм Камай, О. Н. Белороссова, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 191 (1947); № 2, 198 (1950).