

Член-корреспондент АН СССР А. И. БРОДСКИЙ и Л. Л. ЧЕРВЯЦОВА

## ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ФОСФОРА И СЕРЫ В ЭТИЛОВЫХ ЭФИРАХ ФОСФОРИСТОЙ И СЕРНИСТОЙ КИСЛОТ

Предположения о таутомерии фосфористой кислоты, ее солей и органических производных весьма распространены. В работе (1) было показано с помощью изотопных индикаторов, что, в противоположность фосфорноватистой кислоте (1, 2), ни фосфористая кислота, ни ее анион не таутомерны\*. Вопрос о существовании таутомеров у ее кислых алкильных эфиров, для которых А. Е. Арбузов (4) установил несимметричное строение  $\text{HP}(\text{O})(\text{OR})_2$ , остается нерешенным. Попытки обнаружить их симметричные таутомеры  $\text{HOP}(\text{OR})_2$  при помощи химических методов (4, 5), дипольных моментов (6), рефракции (7) и парахоров (8) не привели к успеху. Предположения об их таутомерии, сделанные в одной недавней работе (9) на основании особенностей кинетики их гидролиза исходят из совершенно произвольных допущений. С другой стороны, в спектрах комбинационного рассеяния ряда диалкилфосфористых кислот была найдена слабая частота (10), которая была приписана колебанию группы  $\text{OH}$  в симметричном таутомере, а изучение реакций их металлических солей (5) не подтвердило, но и не опровергло таутомерию последних.

Также широко распространены предположения о таутомерии сернистой кислоты и ее солей (11), но до сих пор они могли быть подкреплены лишь недостаточно убедительными данными о разных путях и скоростях их реакций (12).

Полные алкильные эфиры фосфористой кислоты существуют в двух изомерных формах, для которых А. Е. Арбузов (4) доказал строение  $\text{RP}(\text{O})(\text{OR})_2$  и  $\text{P}(\text{OR})_3$ , причем вторые изомеризуются в первые при каталитическом действии галоидоалкилов. Полные алкильные эфиры сернистой кислоты также образуют два ряда изомеров  $\text{O}_2\text{SR}(\text{OR})$  и  $\text{OS}(\text{OR})_2$ . А. Е. Арбузов (13) нашел для соответствующих метиловых эфиров изомеризацию второго в первый в присутствии тех же галоидоалкилов.

Таутомерия полных эфиров фосфористой и сернистой кислот менее вероятна, чем таутомерия их кислых эфиров, так как радикал менее подвижен, чем атом водорода. Однако легкая изомеризация их симметричных форм в несимметричные и происхождение обеих из структур, между которыми предполагают таутомерию, позволяло считать перспективными поиски таутомерии и у этих эфиров с помощью изотопных методов, которые более чувствительны, чем до сих пор применявшиеся для изучения этих соединений.

В настоящей работе изучен обмен фосфора между обыкновенным симметричным триэтилфосфитом и несимметричным этиловым эфиром

\* Таутомерия фосфорноватистой кислоты аналогичным способом, но с применением трития вместо дейтерия, была также найдена в работе Дженкинса и Иоста (3), опубликованной после того, как наша (1) была сдана в печать.

этилфосфиновой кислоты, меченным радиоактивным фосфором:  $P(OC_2H_5)_3 + C_2H_5 \cdot P(O)(OC_2H_5)_2$ , а также между обыкновенным симметричным диэтилсульфитом и несимметричным этиловым эфиром этилсульфоновой кислоты, меченным радиоактивной серой:  $OS(OC_2H_5)_2 + O_2S \cdot C_2H_5(OC_2H_5)$ . Существование таутомерного равновесия должно вести к обмену изотопов между двумя изомерами.

Симметричный триэтилфосфит был получен<sup>(4)</sup> действием  $PCl_3$  на сухой алкоголят натрия. После повторных перегонки под уменьшенным давлением эфир отгонялся в интервале  $156-157^\circ$  при 746 мм и имел  $n_D^{20}$  1,4130. Содержание фосфора в нем было 18,35% (по формуле 18,66%). Радиоактивный  $PCl_3$  был получен действием хлора на белый фосфор, который в свою очередь был получен восстановлением радиоактивного  $Sa(H_2PO_4)_2$  углем и сплавлением под водой полученного  $P$  с обыкновенным белым фосфором в качестве носителя. Радиоактивный несимметричный этиловый эфир этилфосфиновой кислоты был получен из радиоактивного триэтилфосфита путем арбузовской перегруппировки<sup>(4)</sup> в присутствии эквивалентного количества иодистого этила. После повторных перегонки эфир отгонялся в интервале  $207-209^\circ$  и имел  $n_D^{20}$  1,4159.

Радиоактивный несимметричный этиловый эфир этилсульфоновой кислоты был получен действием иодистого этила на  $Ag_2\dot{S}O_3$  под слоем абсолютного диэтилового эфира. После 6-часового кипячения диэтиловый эфир отгонялся под уменьшенным давлением, а этиловый эфир этилсульфоновой кислоты очищался повторной перегонкой. Фракция  $205-207^\circ$  имела  $n_D^{20}$  1,4197 и  $d_4^{20}$  1,1427.  $Ag_2\dot{S}O_3$  был получен из  $AgNO_3$  и  $Na_2\dot{S}O_3$ , а последний — пропусканием  $\dot{S}O_2$  (полученного действием медных стружек на  $H_2\dot{S}O_4$ ) в раствор карбоната натрия до насыщения, после чего добавлялась новая порция карбоната до нейтрализации. Симметричный диалкилсульфит получен действием абсолютного спирта на  $S_2Cl_2$  при  $80^\circ$ <sup>(13)</sup>. Очищенный продукт перегонялся при  $157,5-158^\circ$  (746 мм) и имел  $n_D^{20}$  1,4147.

Разделение обоих эфиров фосфористой кислоты после обмена основывалось на том, что лишь симметричный эфир дает с хлористой медью нерастворимый в воде комплекс<sup>(4)</sup>. К 1 мл смеси добавлялось 0,5 г сухого  $CuCl$ , приливался спирт, и жидкость отделялась фильтрованием от нерастворившегося остатка соли. После прибавления воды отделялся маслянистый слой комплекса  $CuCl \cdot P(OC_2H_5)_3$ . Для полного удаления примесей радиоактивного изомера операция растворения и осаждения комплекса повторялась 6 раз. Фосфор, содержащийся в этом эфире, определялся окислением путем нагревания с серной и азотной кислотой и осаждением в виде фосфоромолибдата аммония. Активность его определялась в виде той же соли с помощью цилиндрической счетной трубки. В предварительных опытах эфиры разделялись фракционной перегонкой, но этим путем не удавалось полностью освободить симметричный эфир от небольшой примеси его радиоактивного изомера.

Для разделения смеси эфиров сернистой кислоты было использовано разное их отношение к гидролизу. Как было найдено А. Е. Арбузовым<sup>(13)</sup>, диэтилсульфит в течение 5 мин. полностью омыляется 20%  $KOH$ , давая  $K_2SO_3$ . За это же время происходит лишь незначительное омыление несимметричного эфира с образованием этилсульфоната калия. После омыления водный слой отделялся, насыщался  $CO_2$  для нейтрализации щелочи и выпаривался. Сухой остаток повторно промывался спиртом для удаления этилсульфоната калия и растворялся в воде. Часть раствора шла на определение содержания серы путем окисления бромом и осаж-

дения  $BaSO_4$ , а другая — на измерение активности серы в виде  $K_2SO_3$  при помощи торцевой счетной трубки.

При измерении активности поправки на самопоглощение не вводились, так как плотность осадков была не выше  $20 \text{ мг/см}^2$  для фосфоромолибдата и  $1 \text{ мг/см}^2$  для сульфита. При большем числе импульсов вводилась поправка на разрешающее время прибора, равная  $1/18000 \text{ сек.}$

Таблица 1

Обмен фосфора в системе  $P(OC_2H_5)_3-C_2H_5P(O)(OC_2H_5)_2$

Время в час.	Т-ра в °	Состав смеси, мэкв/г			Активность осадка ( $NH_4$ ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> i2MoO <sub>3</sub> в имп/мин на 1 мэкв P	
		симм. эфир	несимм. эфир	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J	выч. для 100% обмена	найд.
0,1	Комн.	3,10	2,92	—	2290±20	7±4
4*	"	3,10	2,92	—	2290±20	62±4
20	"	3,10	2,92	—	2290±20	0±3
46**	"	3,10	2,92	—	1650±14	4±4
64**	Комн. + 6 ч. при 100°	3,10	2,92	—	1650±14	0±3
161**	Комн.	3,10	2,92	—	1650±14	3±4
0,5**	100	2,10	1,98	2,06	1650±14	0±3
0,5	100	5,05	0,41	0,60	56±1	3±4
2	100	5,05	0,41	0,60	56±1	0±3

\* Разделение изомеров производилось путем фракционной перегонки в вакууме.

\*\* Активности осадков измерялись в один и тот же день.

Результаты опытов обмена в эфирах фосфористой кислоты приведены в табл. 1. Обмен фосфора между обоими эфирами не наблюдался даже за 160 час. при комнатной температуре и за 6 час. при 100°. В последних трех опытах обмен велся в присутствии C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J, вызывающего изомеризацию симметричного эфира. Длительность обмена отвечала лишь частичной изомеризации, так что смесь содержала все время оба эфира. В процессе изомеризации также не наблюдалось никакого обмена, что указывает на необратимость изомерного превращения и на отсутствие таутомерного равновесия, так как в последнем случае многократное повторение прямой и обратной реакций должно было бы вести к обмену с измеримой скоростью, даже если равновесная смесь содержит один из таутомеров в количестве, не обнаруживаемом другими способами.

Для эфиров сернистой кислоты из-за малой активности препаратов ошибки измерений составляли 5—15% от ожидаемой активности при полном обмене (до 200 имп/мин на 1 мг S). В ряде опытов длительно — от 0,1 до 690 час. при комнатной температуре и 5 час. при 100° наблюдаемая активность не выходила за пределы этих ошибок и не зависела от времени, так что у этих эфиров обмен атомов серы отсутствует.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского  
Академии наук УССР

Поступило  
10 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Бродский, Л. В. Сулима, ДАН, 85, 1272 (1952). <sup>2</sup> А. И. Бродский, Д. Н. Стражеско, Л. Л. Червяцова, ДАН, 75, 823 (1950).  
<sup>3</sup> W. A. Jenkins, Don M. Yost, J. Chem. Phys., 20, 538 (1952). <sup>4</sup> А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, 1905; Избр. тр., 1952.  
<sup>5</sup> А. Е. Арбузов, Тр. сессии АН СССР по орг. хим., 1939, стр. 211. <sup>6</sup> А. Е. Арбузов, П. И. Раков, Изв. АН СССР, ОХН, 237 (1950). <sup>7</sup> А. Е. Арбузов,

А. А. Иванов, ЖРХО, 47, 2015 (1915). <sup>8</sup> Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 617 (1947). <sup>9</sup> Н. Г. Соок, J. D. Illet et al., J. Chem. Soc., 2921 (1949). <sup>10</sup> А. Е. Арбузов, М. И. Батуев, В. С. Виноградова, ДАН, 54, 603 (1946). <sup>11</sup> J. Mellor, Inorganic and Theoretical Chemistry, 10, 240 (1931); N. V. Sidgwick, The Chemical Elements and their Compounds, 2, 908, 1950. <sup>12</sup> F. Rasching, Schwefel u. Stickstoff Studien, 1924; M. H. Baggesgaard-Rasmussen, S. Werner, Bull. Soc. chim. France, [4], 29, 1073 (1921); G. M. Benneth, J. Chem. Soc., 121, 1794 (1922). <sup>13</sup> А. Е. Арбузов, ЖРХО, 41, 429 (1909).