

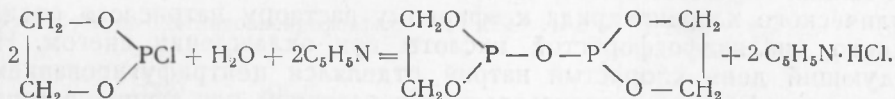
Член-корреспондент АН СССР Б. А. АРБУЗОВ, К. В. НИКОНОВ,  
О. Н. ФЕДОРОВА, Г. М. ВИНОКУРОВА и З. Г. ШИШОВА

### ГЛИКОЛЕВЫЕ ЭФИРЫ ПИРОФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ

Этиловый эфир пирофосфористой кислоты был синтезирован впервые в 1932 г. наряду с другими продуктами при действии брома на диэтилфосфористый натрий <sup>(1)</sup>. В дальнейшем были разработаны более удобные методы синтеза эфиров пирофосфористой кислоты <sup>(2)</sup>. Были синтезированы пропиловый, изопропиловый <sup>(3)</sup> и бутиловый <sup>(4)</sup> эфиры пирофосфористой кислоты. Циклические эфиры пирофосфористой кислоты, образуемые гликолями, не описаны.

В настоящем сообщении приводятся данные по синтезу циклических гликолевых эфиров пирофосфористой кислоты, а также смешанных эфиров пирофосфористой кислоты, образуемых гликолями и одноатомными спиртами.

Удобным методом синтеза эфиров первого типа оказалась реакция действия воды на хлорангидриды гликольфосфористых кислот в присутствии связывающих хлористый водород средств (пиридин, диметиланилин, триэтиламин).



Синтез циклических эфиров пирофосфористой кислоты осуществлялся путем медленного прибавления рассчитанного количества воды и связывающего хлористый водород реагента к охлажденному до  $-5^\circ$  хлорангидриду, разбавленному 2,5—3-кратным количеством эфира при постоянном перемешивании. Реакция заканчивалась при комнатной температуре выдержкой смеси в течение 3 час. После отделения хлоргидрата основания и удаления эфира продукт очищался вакуум-перегонкой.

Полученные таким путем циклические эфиры пирофосфористой кислоты приведены в табл. 1.

Циклические эфиры пирофосфористой кислоты представляют собой бесцветные глицириноподобные жидкости со слабым запахом. Как производные трехвалентного фосфора они присоединяют одногалогидные соли меди, серу. Они бурно реагируют с водой; реакция идет с большим выделением тепла. Так, при прибавлении 0,2 г воды к 4—5 г эфира температура поднимается на  $80-100^\circ$ .

Действием диалкилфосфористого натрия на хлорангидриды гликольфосфористых кислот были впервые синтезированы смешанные эфиры пирофосфористой кислоты:

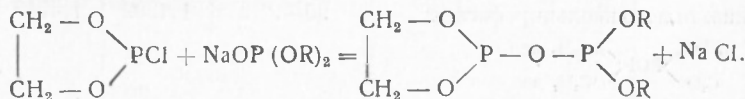


Таблица 1

	Т. кип. в ° и давл. в мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Выход в %
Диэтиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \\   \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{OCH}_2 \\   \\ \text{OCH}_2 \end{array}$	100—101/4	1,4293	1,4900	40
Дипропиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CHO} \\   \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{OCH} \\   \\ \text{OCH}_2 \end{array}$	82—83/2—3	1,2772	1,4625	44,5
Ди- $\alpha$ -хлорпропиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\   \\ \text{CHO} \\   \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\   \\ \text{OCH} \\   \\ \text{OCH}_2 \end{array}$	144—145/3	1,5126	1,5130	44
Дибутилен-1,3-гликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CHO} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{OCH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{OCH}_2 \end{array}$	118—120/2	1,2329	1,4745	34,8

Реакция осуществлялась осторожным прибавлением рассчитанного циклического хлорангидрида к эфирному раствору натриевого производного диалкилфосфористой кислоты при охлаждении снегом. На следующий день хлористый натрий отделялся центрифугированием, смешанные эфиры выделялись вакуум-перегонкой или эфиры отгонялись непосредственно с осадка хлористого натрия.

Полученные таким образом смешанные эфиры приведены в табл. 2.

Таблица 2

	Т. мин. в ° и давл. в мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Выход в %
Диэтиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \\   \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	84—85/2	1,1890	1,4557	60
Дипропиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\   \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_7 \text{ и} \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_7 \text{ и} \end{array}$	93—94/2	1,1446	1,4600	51
Диизопропиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \\   \\ \text{C}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{OC}_3\text{H}_7 \text{ изо} \\   \\ \text{OC}_3\text{H}_7 \text{ изо} \end{array}$	90—91/2	1,1392	1,4515	47,4

Таблица 2 (продолжение)

	Т. кип. в ° и давл. в мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Выход в %
Дибутилэтиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \\   \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \rangle \text{POP} \begin{array}{l} \text{OC}_4\text{H}_9, \text{H} \\ \text{OC}_4\text{H}_9, \text{H} \end{array}$	104—105/1	1,136	1,4626	10,2
Диэтилпропиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CHO} \\   \\ \text{CHO} \\   \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \rangle \text{POP} \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	73—74/3	1,1493	1,4520	68,1
Дипропилпропиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CHO} \\   \\ \text{CHO} \\   \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \rangle \text{POP} \begin{array}{l} \text{OC}_3\text{H}_7, \text{H} \\ \text{OC}_3\text{H}_7, \text{H} \end{array}$	110/2	1,1090	1,4530	38,46
Диизопропилпропиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CHO} \\   \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \rangle \text{POP} \begin{array}{l} \text{OC}_3\text{H}_7, \text{изо} \\ \text{OC}_3\text{H}_7, \text{изо} \end{array}$	86—88/3	1,1070	1,4530	24,5
Дибутилпропиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CHO} \\   \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \rangle \text{POP} \begin{array}{l} \text{OC}_4\text{H}_9, \text{H} \\ \text{OC}_4\text{H}_9, \text{H} \end{array}$	102—121/3	1,080	1,4550	19,6
Диэтилбутилен-1,3-гликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CHO} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{O} \end{array} \rangle \text{POP} \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	113—113,5/5	1,1368	1,4563	53,3
Дипропилбутилен-1,3-гликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CHO} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{O} \end{array} \rangle \text{POP} \begin{array}{l} \text{OC}_3\text{H}_7, \text{H} \\ \text{OC}_3\text{H}_7, \text{H} \end{array}$	110/114	1,1001	1,4580	56,4
Диизопропилбутилен-1,3-гликольпиро- фосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CHO} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{O} \end{array} \rangle \text{POP} \begin{array}{l} \text{OC}_3\text{H}_7, \text{изо} \\ \text{OC}_3\text{H}_7, \text{изо} \end{array}$	98—102/2	1,0645	1,4460	32,7
Дибутилбутилен-1,3-гликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CHO} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{O} \end{array} \rangle \text{POP} \begin{array}{l} \text{OC}_4\text{H}_9, \text{H} \\ \text{OC}_4\text{H}_9, \text{H} \end{array}$	152—156/7	1,0663	1,4580	40,1
Диэтил- $\alpha$ -хлорпропиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\   \\ \text{CHO} \\   \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \rangle \text{POP} \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	110/1—2	1,2470	1,4660	15

Таблица 2 (продолжение)

	Т. кип. в ° и давл. в мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Выход в %
Дипропил- $\alpha$ -хлорпропиленгликольпиро- фосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\   \\ \text{CHO} \\   \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_3\text{H}_7, n \\ \diagdown \text{OC}_3\text{H}_7, n \end{array}$	125—129/1—2	1,1990	1,4690	20
Дибутил- $\alpha$ -хлорпропиленгликольпиро- фосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\   \\ \text{CHO} \\   \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_4\text{H}_9, n \\ \diagdown \text{OC}_4\text{H}_9, n \end{array}$	147—150/3	1,1986	1,473	23

Следует отметить, что с увеличением углеводородного радикала диалкилфосфористых кислот выходы смешанных эфиров пиродифосфористой кислоты уменьшаются за счет реакции симметризации эфиров.

Так, в случае взаимодействия дибутилфосфористого натрия с  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \\ | \\ \text{P} \\ | \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{Cl}$  при разгонке продукта реакции выделен тетрабутиловый эфир пиродифосфористой кислоты с выходом 10,6 %.

Смешанные эфиры пиродифосфористой кислоты, представленные в табл. 2, представляют собой бесцветные жидкости со слабым запахом. Они легко расщепляются водой на соответствующие кислоты, присоединяют одногалогидные соли меди, серу.

Химический институт им. А. Е. Арбузова  
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило  
17 IV 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup>А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, ЖОХ, 2, 345 (1932). <sup>2</sup>А. Е. Арбузов, А. И. Разумов, ЖОХ, 7, 1762 (1937). <sup>3</sup>А. Е. Арбузов, В. С. Абрамов, Тр. Казанск. хим.-техн. ин-та, 1, 28 (1934). <sup>4</sup>А. Е. Арбузов, Изв. Казанск. филиала АН СССР, в 1, 5 (1950).