

ГИЛЬМ КАМАЙ и В. А. КУХТИН

**О РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СРЕДНИХ И КИСЛЫХ ЭФИРОВ
ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ С ЭФИРАМИ ГАЛОИДЗАМЕЩЕННЫХ
ЖИРНЫХ КИСЛОТ**

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 25 V 1953)

Изучению реакции взаимодействия различных дигалоидопроизводных жирных кислот с триалкилфосфитами и Na-производными диалкилфосфористых кислот посвящен ряд работ (1-6). Полученные в них результаты показывают, что эти реакции протекают различно в зависимости от строения реагирующих веществ и условий опыта. Нами была изучена реакция взаимодействия метилового эфира 1,2-дихлорпропионовой кислоты с триалкилфосфитами, диалкилфосфитами и Na-производными последних.

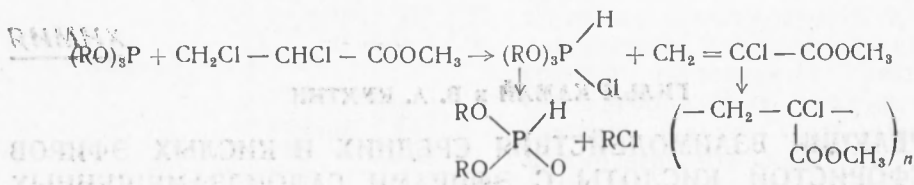
В результате проведенных опытов нами установлено, что при реакции взаимодействия метилового эфира фосфористой кислоты с 1,2-дихлорпропионовым эфиром образуется в основном метиловый эфир 1-диметилфосфон-2-хлорпропионовой кислоты. Реакция этилового эфира фосфористой кислоты с 1,2-дихлорпропионовым эфиром при температуре 110—120° протекает с образованием, главным образом, метилового эфира 1-диэтилфосфон-2-хлорпропионовой кислоты; кроме того, образуется незначительное количество метилового эфира 1,2-бис(диэтилфосфон)пропионовой кислоты. При реакции взаимодействия (1,2-дихлорпропионового эфира с диэтилфосфористым натрием образуется исключительно 1,2-бис(диэтилфосфон)пропионовый эфир. Некоторые константы полученных соединений приведены в табл. 1.

Реакция взаимодействия этилового эфира фосфористой кислоты с метиловым эфиром 1,2-дихлорпропионовой кислоты при 140—170°

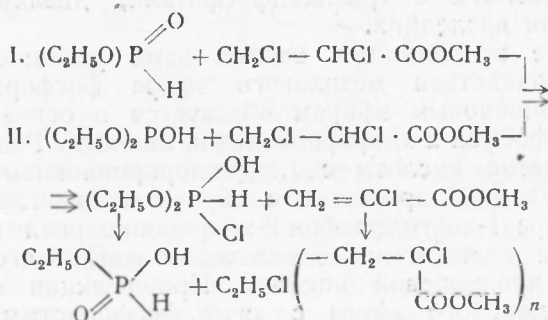
Таблица 1

Формула	Т. кип.	d_0^{20}	d_0^{20}	n_D^{20}	$P_{\text{выч.}}\%$	$P_{\text{найд.}}\%$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	106—108/2 мм	—	1,2691	1,4555	13,43	13,45
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	131—132/4 мм	1,1882	1,1670	1,4460	11,98	12,17
$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	162—163/3 мм	1,1970	1,1809	1,4474	17,17	16,98

протекает более сложно. В этом случае триэтилфосфит дегидрохлорирует дихлорпропионовый эфир в метиловый эфир 1-хлоракриловой кислоты, который выпадает в виде полимера. Во время реакции происходит выделение хлористого этила с образованием диэтилфосфористой кислоты. Аналогичным образом реагирует с 1,2-дихлорпропионовым эфиром и триизопропилфосфит. Эту реакцию можно изобразить следующей схемой:



Изучение количественной стороны реакции показало, что диалкилфосфористой кислоты в продуктах реакции присутствует гораздо меньше теоретического количества, а галоидалкила выделяется, наоборот, больше. Чтобы выяснить причину этого явления, мы изучили реакцию взаимодействия диэтилфосфористой кислоты с 1,2-дихлорпропионовым эфиром. Оказалось, что при повышенной температуре диэтилфосфористая кислота вступает в реакцию с 1,2-дихлорпропионовым эфиром с выделением хлористого алкила и образованием полимера 1-хлоракриловой кислоты. Ход данной реакции может быть представлен следующими схемами:

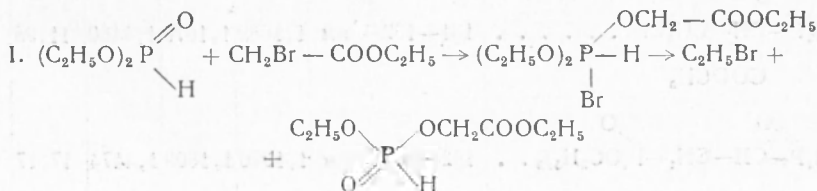


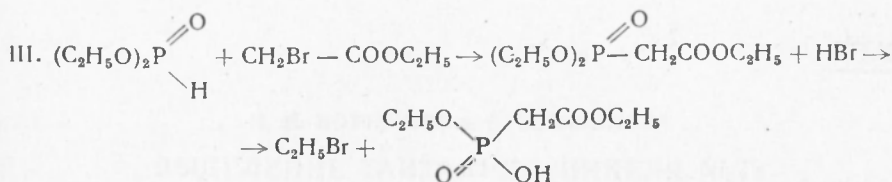
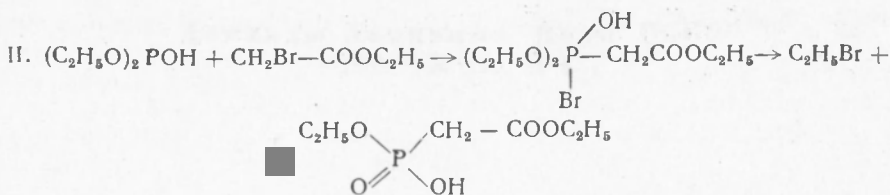
В обоих случаях должна образоваться моноэтилфосфористая кислота, так что решить, какой механизм имеет место, здесь невозможно.

Способность диэтилфосфористой кислоты реагировать с 1,2-дихлорпропионовым эфиром аналогично триалкилфосфитам натолкнула нас на мысль, что диэтилфосфористая кислота может вступать в реакцию с эфирами других галоидзамещенных жирных кислот как соединение трехвалентного фосфора.

Это предположение было проверено при изучении реакции взаимодействия диэтилфосфористой кислоты с бромуксусным эфиром. При 150° эти соединения реагируют между собой, причем почти количественно выделяется бромистый этил. После удаления бромистого этила в колбе остается неперегоняющаяся в вакууме жидкость, дающая при гидролизе фосфонуксусную кислоту.

Для этой реакции можно предположить три вероятных схемы:





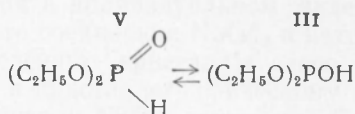
Поскольку при омылении получена фосфонуксусная кислота, первая схема отпадает.

Чтобы выяснить, какой из двух возможных механизмов имеет место в действительности, мы провели эту реакцию в присутствии аллилового эфира деметилфосфонуксусной кислоты. В этом случае, если реакция взаимодействия протекает по схеме III, он должен был вступить в реакцию с бромоводородом наравне с промежуточным диэтилфосфонуксусным эфиром. Во время реакции выделения бромистого метила не наблюдалось, и весь первоначально взятый аллиловый эфир деметилфосфонуксусной кислоты был выделен из продуктов реакции неизменным.

Следовательно, на основании наших данных можно заключить, что реакция протекает по схеме II.

А. Е. Арбузов еще в 1905 г. высказал мысль о возможности таутомерии диалкилфосфористых кислот (7). Это предположение нашло свое подтверждение при исследовании диалкилфосфористых кислот новейшими физическими методами (8-11).

Полученный нами результат можно рассматривать как экспериментальное подтверждение таутомерии диэтилфосфористой кислоты



Возможно, что сдвиг равновесия в сторону энольной формы обусловливается не только повышенной температурой, но и наличием растворителя, которым здесь является бромуксусный эфир.

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

Поступило
25 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Е. Арбузов, Н. П. Кушкова, ЖОХ, 6, 283 (1936). ³ Б. А. Арбузов, Б. П. Луговкин, ЖОХ, 21, 99 (1952). ⁸ Л. Н. Парфентьев, М. Х. Шафиев, Тр. Узб. гос. ун-та, 15, 87 (1939). ⁴ P. Nilen, Studien über organische Phosphorverbindungen, Uppsala, 1930. ⁵ G. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., 66, 1511 (1944). ⁶ A. Ford-Moore, J. Williams, J. Chem. Soc., 1465 (1947). ⁷ А. Е. Арбузов, Избр. тр., изд. АН СССР, 1952, стр. 462. ⁸ А. Е. Арбузов, М. И. Батуев, В. С. Виноградова, ДАН, 54, 603 (1948). ⁹ А. Е. Арбузов, П. И. Раков, Изв. АН СССР, ОХН, 237 (1950). ¹⁰ В. С. Виноградова, Уч. зап. КГУ, 110, 5 (1950). ¹¹ Т. Г. Шавша, Уч. зап. КГУ, 110, 83 (1950).