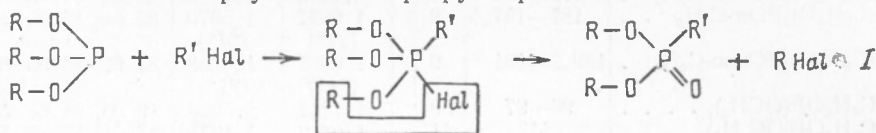


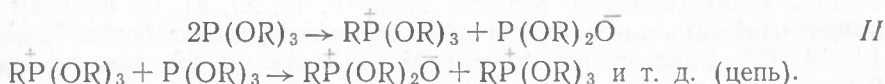
Академик А. Е. АРБУЗОВ и Л. В. НЕСТЕРОВ

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ И СТРОЕНИЯ РАДИКАЛОВ НА СКОРОСТЬ
ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЭФИРОВ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ

В 1905 г. одним из нас (1) была открыта реакция, впоследствии получившая название арбузовской перегруппировки. Ее общая схема такова:



Если $\text{R}' = \text{R}$, то имеет место частный случай перегруппировки — изомеризация фосфитов. Если R — алифатический радикал, то промежуточный продукт присоединения является веществом неустойчивым, легко отщепляет галоидный алкил и превращается в эфир R' -фосфиновой кислоты. Если же R — радикал арильный, то промежуточный продукт может быть выделен в аналитически чистом виде (2). Так, разложением при высокой температуре иодистого метилтрифеноксифосфония была доказана (1) приведенная выше схема перегруппировки, которая в настоящее время является общепринятой. Однако П. Румпф (3) в некоторых случаях считает перегруппировку цепной реакцией и изображает ее следующей схемой:



Цепной характер механизма реакции изомеризации можно представить иным образом, а именно: свободный фосфит способствует отщеплению галоидного алкила от комплекса и реакция течет дальше.

Первая стадия схемы I аналогична известной реакции Меншуткина (4). Промежуточные продукты присоединения рассматриваются как производные фосфония, что имеет экспериментальное подтверждение (5). Вторая стадия схемы I считается одними авторами бимолекулярной реакцией (5), другими же (6) или мономолекулярной, или бимолекулярной, в зависимости от строения радикала R .

Наблюдения над кинетикой реакции изомеризации были проведены несколькими авторами. Один из нас (7) нашел, что эта реакция — каталитическая и что катализатором является галоидный алкил. Я. Завидский и В. Старонка (8, 9) полагают, что эта реакция, кроме того, еще и аутокаталитическая, и предложили для нее уравнение скорости вида

$$\frac{dx}{dt} = k(1 + nx)(1 - x), \quad (1)$$

где x — относительная концентрация продукта реакции, n — некоторая постоянная для данного опыта величина.

В ходе нашей работы мы синтезировали 7 смешанных жирноароматических фосфитов (см. табл. 1, №№ 1—7) и изучили их взаимодействие с соответствующими иодистыми алкилами. Оказалось, что гладко изомеризуются только метиловые и этиловые эфиры (№№ 1, 2, 6, 7). У высших гомологов при температуре ниже 200° реакция, видимо, практически не идет, выше 200° наступает разложение. Полученные изомеры обладают следующими свойствами (табл. 1, №№ 8—11).

Таблица 1

№№ пп.	Эфир	Т. кип. в °	Давление в мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Выход в %
						найд.	выч.	
1	(C ₆ H ₅ O) ₂ POCH ₃	165,5—166,5	12	1,1644 (23°)	1,5528 (23°)	68,18	68,10	56
2	(C ₆ H ₅ O) ₂ POC ₂ H ₅	182—183	17,5	1,1372 (21°)	1,5475 (21°)	73,18	72,72	60,5
3	(C ₆ H ₅ O) ₂ POизо-C ₃ H ₇	170—171	10	1,1073	1,5294	78,20	77,33	58
4	(C ₆ H ₅ O) ₂ POн-C ₄ H ₉	187—187,5	9,5	1,0967 (21°)	1,5370 (21°)	82,66	81,95	52
5	(C ₆ H ₅ O) ₂ POизо-C ₄ H ₉	180,5—181	9	1,0952 (21°)	1,5358 (21°)	82,62	81,95	68
6	C ₆ H ₅ OP(OCH ₃) ₂	96—97	9	1,1267	1,5053	49,03	48,61	50,6
7	C ₆ H ₅ OP(OC ₂ H ₅) ₂	113	11	1,0659	1,4933	58,44	57,85	35,3
8	CH ₃ PO(OCH ₃) ₂ (OC ₆ H ₅)	135—136	11	1,1914	1,5054	46,37	46,41	98,5
9	C ₂ H ₅ PO(OC ₂ H ₅) ₂ (OC ₆ H ₅)	142,5—143,5	12,5	1,1197	1,4922	55,52	55,65	84
10	CH ₃ PO(OC ₆ H ₅) ₂	192—192,5	9	1,2058	1,5518	65,75	65,90	88,3
11	C ₂ H ₅ PO(OC ₆ H ₅) ₂	202	13	1,1799	1,5451	70,29	70,52	80
12	изо-C ₃ H ₇ PO(OC ₆ H ₅) ₂	198—200	10,5	1,1497	1,5383	75,20	75,14	33,7
13	н-C ₄ H ₉ PO(OC ₆ H ₅) ₂	205—207,5	11	1,1293	1,5339	79,89	79,76	52
14	изо-C ₄ H ₉ PO(OC ₆ H ₅) ₂	190—192	11,5					35
15	C ₆ H ₅ CH ₂ PO(OC ₆ H ₅) ₂	т. пл. 66°						76

Нами получен ряд кристаллических продуктов присоединения иодистых алкилов к трифенилфосфиту. Перекристаллизованные из смеси дихлорэтан — эфир вещества имели следующие свойства (табл. 2).

При взаимодействии веществ №№ 16, 19, 20, 21 со спиртом были получены фениловые эфиры алкилфосфиновых кислот (табл. 1, №№ 12, 13, 14, 15). Разложение веществ №№ 17, 18, 19, 20 при температуре 210—220° в основном прошло по уравнению второй стадии схемы I, что подтверждает течение арбузовской перегруппировки в 2 фазы. Однако разложение сопровождается побочными процессами осмоления; выделяется много иода.

Нами была также изучена (дилатометрическим способом (7)) скорость изомеризации, присоединения иодистых алкилов к трифенилфосфиту и скорость разложения продуктов присоединения.

Для реакций изомеризации и присоединения определены температурные коэффициенты: они во всех случаях близки к 2. Порядок реакций изомеризации, вычисленный на основании исследования полученных кривых, обладает переменной величиной и всегда значительно меньше 1. Кривые реакций, однако, не могут быть описаны уравнением (1).

Замена в фосфите метила на этил уменьшает скорость изомеризации в 30—40 раз. Замена алифатического радикала на фенил замедляет реакцию в 7—9 раз.

Иодистый бензил присоединяется к трифенилфосфиту быстрее всех других изученных галоидных алкилов. Скорость присоединения быстро падает по мере увеличения молекулярного веса алкила. Медленнее всех присоединяется иодистый изопропил. Обращает на себя внимание присоединение иодистого изобутила, которое протекает раз в 10 быстрее, чем

Таблица 2

№ п/п	Вещество	Т. пл. в °	J, %		Выход в %
			найд.	выч.	
16	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P} \\ \diagdown \\ \text{J} \end{array}$	112—114	24,23	24,02	Колич.
17	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P} \\ \diagdown \\ \text{J} \end{array}$	130	28,31; 28,32	28,06	"
18	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P} \\ \diagdown \\ \text{J} \end{array}$	89—91	27,43; 27,31	27,16	"
19	$\begin{array}{c} \text{изо-C}_3\text{H}_7 \\ \diagup \\ (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P} \\ \diagdown \\ \text{J} \end{array}$	110	26,58; 26,57	26,43	12,1
20	$\begin{array}{c} \text{n-C}_4\text{H}_9 \\ \diagup \\ (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P} \\ \diagdown \\ \text{J} \end{array}$	В чистом виде не выделен			
21	$\begin{array}{c} \text{изо-C}_4\text{H}_9 \\ \diagup \\ (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P} \\ \diagdown \\ \text{J} \end{array}$	157—157,5	26,61; 26,67; 26,87	25,68	—

присоединение нормального изомера, но в то же время обладает значительным индукционным периодом. Этот случай мы предполагаем изучить более подробно.

Таблица 3

Состав исходной смеси
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OP}(\text{OCH}_3)_2 +$
 $+ x\text{CH}_3\text{PO}(\text{OCH}_3)(\text{OC}_6\text{H}_5) + \text{CH}_3\text{J}$

x	Время в мин., в течение которого прореагировало фосфита			
	25%	50%	75%	100%
0,000	48	86	130	315
0,200	39	71	110	240
0,500	34	67	107	230
1,000	32	62	105	240

Влияние продукта изомеризации на скорость реакции изучено нами на примере диметилфенилфосфита. В исходную смесь равномолекулярных количеств иодистого метила и фосфита добавляли перед началом

опыта различные количества метилфенилового эфира метилфосфиновой кислоты. Все опыты проводились при температуре 64,5°. Результаты приведены в табл. 3.

Предварительное добавление в исходную смесь изомера, как видно, несколько ускоряет течение реакции, что мы объясняем аутокаталитическим действием продукта реакции. Возможно, последний является растворителем, в котором скорость реакции больше, нежели в исходной смеси.

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

Поступило
27 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, СПб, 1905. ² A. Michaelis, R. Kaehne, Ber., 31, 1048 (1898). ³ P. Rumpf, Bull. Soc. Chim. France, 128 C (1951). ⁴ Н. А. Меншуткин, ЖРФХО, 22, 393 (1890). ⁵ W. Gerrard, W. J. Green, J. Chem., 2550 (1951). ⁶ А. Н. Пудовик, ДАН, 84, 519 (1952). ⁷ А. Е. Арбузов, О явлениях катализа в области превращения некоторых соединений фосфора, Казань, 1914. ⁸ J. Zawidski, W. Staronka, Chem. Abstr., 11, 2294 (1917). ⁹ W. Staronka, Chem. Zbl., 2, 366 (1927).