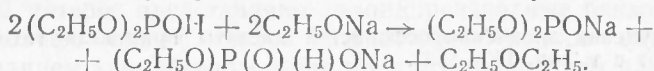


В. К. КУСКОВ и Т. Х. ГРАДИС

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИЭТИЛФОСФИТА С АЛКОГОЛЯТАМИ НАТРИЯ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 27 VI 1953)

Диэтилфосфористокислый натрий легко получается при взаимодействии диэтилфосфористой кислоты с этилатом натрия (1). М. Янцак (2) приводит более сложную реакцию взаимодействия указанных реагентов:



Очевидно, этим уравнением искусственно объединена реакция образования диэтилфосфита натрия из диэтилфосфита и алкоголята натрия и реакция алкилирования алкоголята натрия диэтилфосфитом. Однако фосфористая кислота относится к слабым кислотам, и едва ли можно ожидать, что ее эфиры будут сколько-нибудь эффективными алкилирующими реагентами; т. е. образование простого эфира в заметных количествах (например, по написанному уравнению) мало вероятно. Описанное тем же автором (3) взаимодействие диэтилфосфита с диэтилфосфитом натрия $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POH} + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PONa} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OPO}(\text{ONa})(\text{OH})$, также едва ли можно интерпретировать как реакцию алкилирования; диэтилфосфит — слишком слабый алкилирующий реагент и, кроме того, алкилирование диадно-таутомерных натриевых солей (диалкилфосфитов, арсенитов) обычно происходит к центральному атому (фосфору, мышьяку и др.), а не к кислороду.

Нагревая диэтилфосфористую кислоту с различными спиртами в присутствии соответствующих спирту алкоголятов натрия, мы установили, что протекает только переэтерификация диэтилфосфита, аналогично тому, как это происходит с многими сложными эфирами, в том числе с трифенилфосфитом (4). Переэтерификация диэтилфосфористой кислоты протекает, по Косолапову (5), при действии спиртов: замещается только один этоксил и получаются этилалкилфосфиты, причем реакция, видимо, не является общей для всех (или многих) спиртов. По Б. А. Арбузову и В. С. Виноградовой (6), полная переэтерификация диэтилфосфита в высшие диалкилфосфиты успешно протекает в присутствии фосфорной кислоты. Для того чтобы сместить равновесие в процессе реакции, этиловый спирт отгоняли.

Проводя переэтерификацию диэтилфосфита различными спиртами в присутствии алкоголятов, мы в настоящем исследовании нашли, что реакция протекает с хорошими выходами (обычно выше 85%), причем, видимо, имеет более общий характер, чем ранее описанные способы; так например, легко получился дициклогексилфосфит, не получающийся переэтерификацией с фосфорной кислотой. Для протекания переэтерификации достаточно весьма малого количества алкоголята, однако даже и при молекулярных количествах мы получили только продукты переэтерифи-

кации; простые эфиры или триалкилфосфиты, получение которых описано в упомянутых выше работах Янцак, не были нами получены ни в одном случае. Практически в спирте (около 0,3 г-мол) растворяли 0,2 г натрия (0,0087 г-ат), смешивали с 13,8 г 0,1 г-мол диэтилфосфита и нагревали на металлической бане в круглодонной колбе с елочным дефлегматором длиной 10 см до конца отгонки этилового спирта, т. е. до достижения 90—95° в верхней части дефлегматора. Условия реакции и выходы приведены в табл. 1.

Таблица 1

| Кислота | Колич. спирта в г-мол. | Время реакции в час. | Т-ра бани в ° | Выход диалкилфосфита | | Т. кип. °/мм рт. ст. |
|--|------------------------|----------------------|---------------|----------------------|----------|----------------------|
| | | | | г | % теории | |
| Дипропилфосфористая | 0,30 | 3,5 | 140—165 | 14,3 | 86 | 70—72/4 |
| Дибутылфосфористая | 0,27 | 3 | 155—185 | 16,2 | 84,5 | 115/10 |
| Дипервично-изобутилфосфористая | 0,25 | 5 | 155—175 | 17,0 | 87 | 111—113/13 |
| Диизоамилфосфористая* | 0,28 | 3 | 145—195 | 19,5 | 88 | 99—100/3 |
| Дидицилогексилфосфористая** | 0,25 | 2 | 160—190 | 17,2 | 70 | 152—155/3 |

* Для получения диизоамилфосфористой кислоты применяли технический изоамиловый спирт с т. кип. 130—132°.

Найдено %: P 13,53; 13,55
 $C_{10}H_{23}O_3P$. Вычислено %: P 13,96

** Дидицилогексилфосфористая кислота проверена анализом на фосфор.

Найдено %: P 12,31; 12,12
 $C_{12}H_{23}O_3P$. Вычислено %: P 12,60

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. М. Плец, Органические соединения фосфора, 1940, стр. 270. ² M. Janczak, Roczn. Chemji, 6, 110 (1926); Zbl., 1, 2980 (1927); 1, 2629 (1929). ³ M. Janczakowna, Roczn. Chemji, 4, 180 (1924); Zbl., 2, 2889 (1926). ⁴ Milobendzki, S. Szulgin, Chem. Polsk., 1566 (1917). ⁵ G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., 73, 4889 (1951). ⁶ Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, ДАН, 83, 79 (1952).