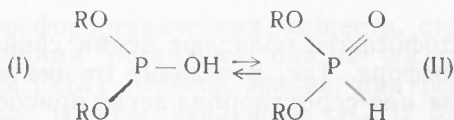


Член-корреспондент АН СССР М. И. КАБАЧНИК и В. А. ГИЛЯРОВ

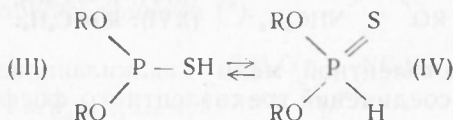
## К ТЕОРИИ ТАУТОМЕРНОГО РАВНОВЕСИЯ

## СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ДИАЛКИЛАНИЛИДОФОСФИТОВ

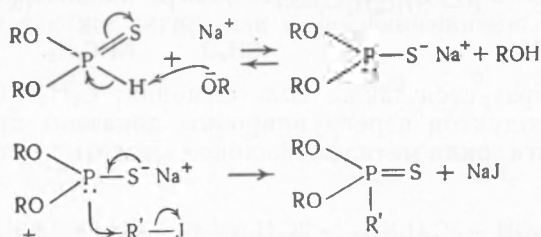
Хорошо изученным примером диадной таутомерии являются диалкилфосфиты. Таутомерное равновесие этих веществ



смещено в сторону формы (II), однако и (I) присутствует, повидимому, в заметном количестве ((<sup>1</sup>) и (<sup>6</sup>)). М. И. Кабачник и Т. А. Мاستрюкова (<sup>2</sup>) исследовали свойства диалкилтиофосфитов. Они нашли, что таутомерное равновесие



в сильной степени смещено в сторону формы (IV). Вместе с тем строение солей этих веществ соответствует форме (III). Эти соли алкилируются галоидными алкилами по типу реакции Михаэлиса и Беккера (<sup>3</sup>) с образованием производных формы (IV). Теоретическое рассмотрение вопроса о двойственной реакционной способности таутомерных веществ с сильно смещенным равновесием привело к представлению, что как реакция солеобразования, так и алкилирования соли протекают с перегруппировкой, которую, по А. Н. Несмеянову (<sup>4</sup>), можно определить как перенос реакционного центра:

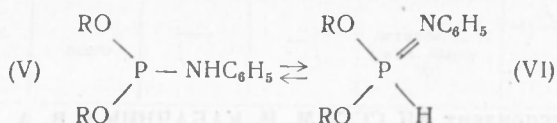


Представляло интерес найти пример диадной таутомерии, отличающийся от предыдущего смещением равновесия в сторону формы типа (I), т. е. с трехвалентным атомом фосфора, и изучить реакционную способность таутомерных веществ такого типа и их солей.

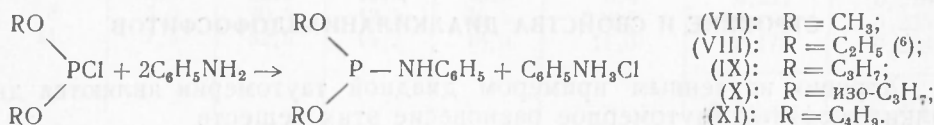
Исходя из развитого М. И. Кабачником (<sup>5</sup>) представления о таутомерном равновесии как равновесии кислото-основном протолитическом, можно было ожидать, что подобного рода отношения будут иметь место в том случае, если форма с трехвалентным атомом фосфора будет обладать меньшей константой ионизации (как кислота), чем

форма с пятивалентным фосфором. Этого следовало искать, скорее всего, среди амидов фосфористой кислоты, поскольку амидо-группа характеризуется значительно более слабыми кислотными свойствами, чем гидроксильная или сульфгидрильная группы.

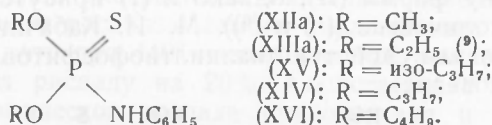
Мы синтезировали диалкиланилидофосфиты



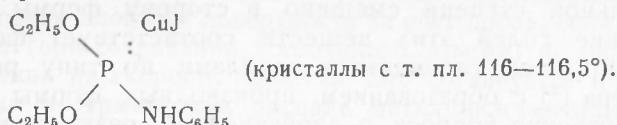
реакцией хлорфосфитов с 2 мол. анилина в эфире:



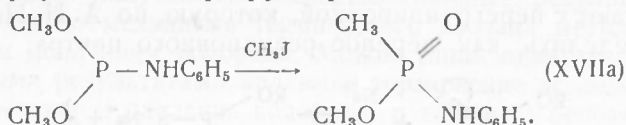
Диалкиланилидофосфиты обладают всеми свойствами производных трехвалентного фосфора. Так, в отличие от диалкилтиофосфитов, они в растворе бензола или сероуглерода легко присоединяют серу с образованием диалкиланилидотиофосфатов:



С солями одновалентной меди диалкиланилидофосфиты образуют характерные для соединений трехвалентного фосфора <sup>(7)</sup> комплексные соединения, например:



Как производные трехвалентного фосфора, диалкиланилидофосфиты способны к арбузовской перегруппировке:



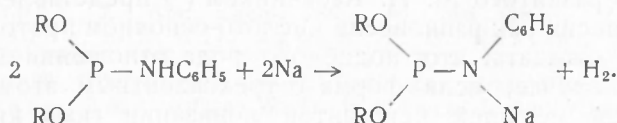
При реакции образуется также соль аммония: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>J<sup>-</sup>.

Строение продуктов перегруппировки доказано прямым синтезом (XVII) из хлорангидрида метилфосфиновой кислоты, метилового спирта и анилина:



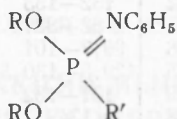
Температура плавления препаратов (XVII), полученных обоими способами, и смешанной пробы: 76,5—77,5°, 77,5—78° и 77—78°.

Наконец, диалкиланилидофосфиты способны к образованию натриевых солей при действии натрия в эфирном или бензольном растворе:



Это кристаллические бесцветные вещества, нерастворимые в эфире или бензоле. Строение их доказывается реакцией присоединения серы с образованием солей диалкиланилидотиофосфатов. Из этих солей при действии воды получают свободные диалкиланилидофосфаты (XIIб: R = CH<sub>3</sub> и XIIIб: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), константы которых соответствуют веществам (XIIа) и (XIIIа), упомянутым выше.

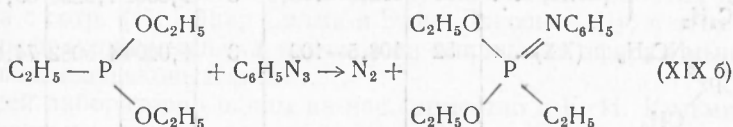
Большой интерес представляет реакция натриевых производных с галоидными алкилами. При этом образуются производные второй возможной таутомерной формы диалкиланилидофосфитов (VI):



(XVIII): R = R' = CH<sub>3</sub>; (XIXа): R = R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;

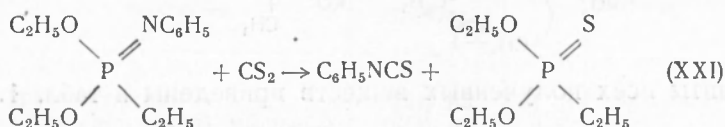
(XX): R = изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; R' = CH<sub>3</sub>.

Это новый тип фосфорорганических веществ, строение которых доказывается следующими реакциями: они не восстанавливают Hg<sup>++</sup> до Hg<sup>0</sup>; при гидролизе (XIX) выделен анилин; при реакции с HJ найдены две этоксильные группы (найденно % OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 37,12 и 36,53; вычислено % 37,34). Вещество (XIX) было нами синтезировано способом, не оставляющим сомнения в отношении строения. Мы применили к этиловому эфиру этилфосфинистой кислоты реакцию Штаудингера — действие фенилазида на соединения трехвалентного фосфора (Штаудингер работал с триарилфосфинами <sup>(8)</sup>).



Константы веществ (XIXа) и (XIXб) полностью совпали.

Для выяснения вопроса о положении таутомерного равновесия диалкиланилидофосфитов (V  $\rightleftharpoons$  VI) мы пытались обнаружить форму (VI) характерными для нее реакциями. По Штаудингеру (<sup>(8)</sup>, стр. 644), вещества типа Ar<sub>3</sub>P = NAr' легко реагируют с сероуглеродом с образованием арилизотиоцианата и триарилфосфинсульфида. Мы проверили эту реакцию в применении к веществам типа (XIX) и нашли, что она протекает с ними так же легко, как с фосфинимидами:



Фенилизотиоцианат был идентифицирован в виде дифенилтиомочевины (т. пл. 151°), а этиловый эфир этилтиофосфиновой кислоты (XXI) оказался тождественным препарату, ранее полученному в нашей лаборатории <sup>(2)</sup>. Диэтиланилидофосфит также образует с CS<sub>2</sub> фенилизотиоцианат, однако выход последнего не превышает 20%. Причиной такого низкого выхода, как мы установили, является способность фенилизотиоцианата реагировать с исходным диэтиланилидофосфитом.

Таким образом, химические свойства диалкиланилидофосфитов свидетельствуют в пользу того, что обе формы (V) и (VI) содержатся в равновесии в достаточных количествах. Соли диалкиланилидофос-

