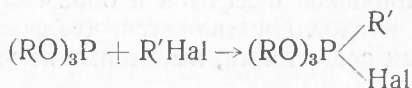


В. С. АБРАМОВ

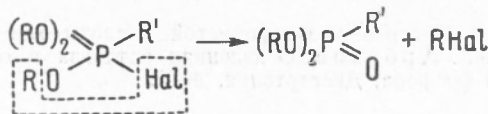
О РЕАКЦИИ АЛЬДЕГИДОВ С ФОСФИТАМИ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 21 I 1954)

А. Е. Арбузовым ⁽¹⁾ открыта замечательная реакция превращения эфиров фосфористой кислоты под действием галоидных алкилов в эфиры алкилфосфиновых кислот, которая ныне называется арбузовской перегруппировкой. Арбузовская перегруппировка является весьма плодотворным методом получения эфиров алкилфосфиновых кислот. Скорость протекания арбузовской перегруппировки, при прочих равных условиях, зависит от природы галоидного алкила. Наибольшая скорость получается при действии иодистых алкилов, наименьшая — при хлористых, бромистые занимают середину ⁽²⁾. Или, другими словами, эта перегруппировка протекает тем легче, чем сильнее в фосфитах развита способность к реакциям присоединения. Реакция присоединения галоидных алкилов к фосфитам является первой стадией арбузовской перегруппировки и изображается схемой.

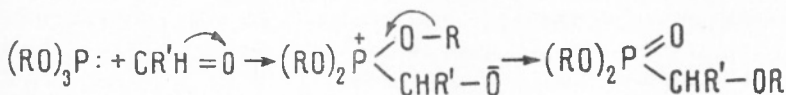


Во второй стадии идет отщепление галоидного алкила, но галоид уходит не тот радикал, который непосредственно связан с фосфором, а один из тех, которые связаны с фосфором через кислород:



Фосфиты, имеющие уединенную пару электронов, являются в этой реакции электронодонором, тогда как галоидные алкилы, имеющие полярный характер, являются электроноакцепторами. Реакция протекает с галоидными алкилами, имеющими полярность, которая, очевидно, и обуславливает протекание реакции с фосфитами. Надо полагать, что фосфиты должны реагировать и с другими электронофильными веществами, которые имеют полярный характер, такими, например, как альдегиды. Действительно, как показал опыт, фосфиты реагируют с альдегидами.

Реакцию фосфитов с альдегидами можно представить схемой:



В качестве конечного продукта этой реакции должен получиться и получается эфир α-алкоксиалкилфосфиновой кислоты с одинаковыми

алкоксигруппами у фосфора и в α -положении алкилгруппы. Нами получены и охарактеризованы следующие продукты (см. табл. 1).

Таблица 1

Формула полученного вещества	Т. кип. в °С и давл. в мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	MR		Выход в %*
				выч.	найд.	
$(C_2H_5O)_2P-CH-CH_2CH_3$	115—116/2	1,4340	1,036	56,76	54,30	22,5
$(C_2H_5O)_2P-CH-CH_2CH_2CH_3$	119—120/1	1,4420	1,054	60,38	59,85	23,8
$(C_2H_5O)_2P-CH-CH_2CH_2OH$	174—178/2	1,5075	1,180	72,16	72,72	16,7
$(C_2H_5O)_2P-CH-CH_2CH_2CH_3$	179—182/1	1,4847	1,075	76,18	77,26	15,5

* Выходы продуктов рассчитаны на взятые в реакцию количества; если учесть возвращенные из реакции фосфит или альдегиды, то выходы увеличиваются вдвое.

Реакция действия альдегидов на фосфиты проводилась в запаянных трубках при нагревании от 100 до 170° в течение нескольких часов. Конец реакции определялся по исчезновению запаха фосфита. По окончании реакции продукт разгонялся в вакууме. В выбранных фракциях определялись константы, приведенные в табл. 1.

Найдена новая реакция действия альдегидов на фосфиты, которая протекает с перегруппировкой фосфитов и образованием эфиров α -алкоксиалкилфосфиновых кислот. Нам кажется, что фосфиты могут реагировать также и с другими веществами, имеющими полярный характер.

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

Поступило
10 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Д. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, Диссертация, 1905. ² А. Е. Арбузов, О явлениях катализа в области превращений некоторых соединений фосфора, Диссертация, 1914.