Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 2

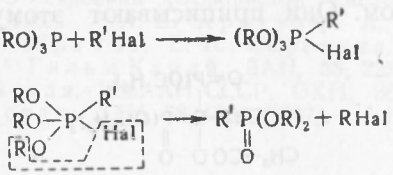
ХИМИЯ

Гильм КАМАИ и В. А. КУХТИН

О РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УКСУСНОГО АНГИДРИДА С ТРИАЛКИЛФОСФИТАМИ

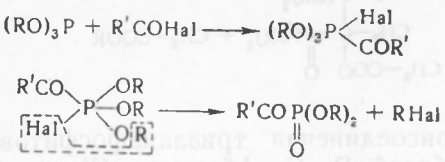
(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 27 XII 1954)

В 1905 г. А. Е. Арбузов (1) открыл реакцию превращения триалкилфосфитов в эфиры алкилфосфиновых кислот под действием галоидных алкилов. Эта реакция, вошедшая в химию под именем «перегруппировки Арбузова», протекает по следующей схеме:



Эта реакция нашла применение для синтеза самых различных эфиров фосфиновых кислот. Перегруппировка эфиров фосфористой кислоты возможна не только при действии галоидных алкилов, но и более сложных соединений: эфиров галоидозамещенных жирных кислот (2), галоидозамещенных простых эфиров (3), четыреххлористого углерода (4) и т. п.

В 1945 г. М. И. Кабачник и П. А. Российская (5) применили реакцию А. Е. Арбузова для синтеза эфиров α-кетофосфиновых кислот. Они установили, что хлорангидриды кислот чрезвычайно легко реагируют с триалкилфосфитами по схеме:

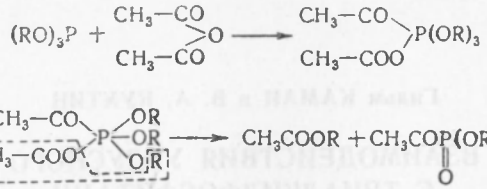


Ангидриды кислот, наряду с хлорангидридами, также являются ацилирующими средствами, хотя и менее активными. Большинство реакций ангидридов кислот аналогично реакциям хлорангидридов. Поэтому можно было предполагать, что ангидриды кислот, подобно хлорангидридам, способны взаимодействовать с триалкилфосфитами. Проведенные нами эксперименты подтвердили это предположение. Взаимодействие уксусного ангидрида с триэтилфосфитом протекает при температуре 130—140°. Реакция сопровождается выделением этилацетата.

Из продуктов реакции нами выделен этиловый эфир ацетилфосфиновой кислоты. Температура кипения и физические константы идентичны с полученными М. И. Кабачником и П. А. Российской (5) и

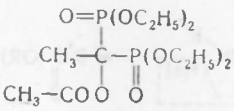
А. Е. Арбузовым и М. М. Азановской (6) (т. кип. 84—86°/4 мм; n_D^{20} 1,4196; d_0^{20} 1,0979). Действием 1,4-динитрофенилгидразина на полученный эфир выделен соответствующий динитрофенилгидразон с т. пл. 132—133°.

Взаимодействие триэтилфосфита с уксусным ангидридом, протекает по схеме, аналогичной перегруппировке Арбузова:

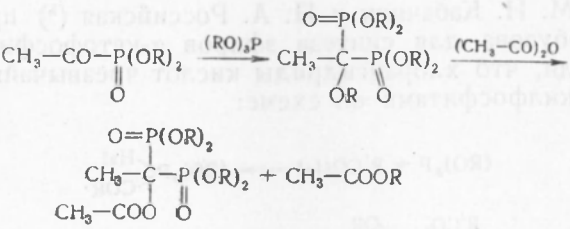


Кроме этилового эфира ацетилфосфиновой кислоты, выделенного в количестве лишь 10,8% от теоретического, в значительном количестве получается продукт, не имеющий активной карбонильной группы (т. кип. 156—157°/2 мм; n_D^{21} 1,4325; d_0^{20} 1,1579; выход 32,8% от теории).

Аналогичный продукт был получен А. Е. Арбузовым и М. М. Азановской (6) при взаимодействии диэтилфосфористого натрия и калия с хлористым ацетилом. Они приписывают этому продукту строение



А. Е. Арбузовым и М. М. Азановской предложена схема образования этого продукта из ацетилфосфинового эфира, диэтилфосфористого натрия и хлористого ацетила и экспериментально доказана ее реальность. По аналогии с этой работой можно предложить для изученной нами реакции схему:



Возможность присоединения триалкилфосфитов по карбонильной связи доказана работой В. С. Абрамова (7); вторая стадия реакции требует экспериментального подтверждения.

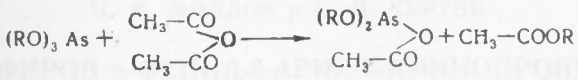
Аналогично триэтилфосфиту реагирует с уксусным ангидридом триизобутилфосфит. В результате реакции получен с выходом 21,6% изобутиловый эфир ацетилфосфиновой кислоты. Т. кип. 144—146°/4 мм; n_D^{20} 1,4305; d_0^{20} 1,0018.

Найдено %: P 12,71
$C_{10}H_{21}O_4P$. Вычислено %: P 13,17
Найдено MR_D 61, 77; вычислено 59,27

Кроме того, получено значительное количество продукта, перегоняющегося при 174—178°/2 мм с некоторым разложением. Выход около 20% от теории. Не имеет активной карбонильной группы. Мо-

лекулярный вес по криоскопическому определению в бензоле 445 (молекулярный вес изобутилового эфира ацетилфосфиновой кислоты 236). Очевидно, этот продукт с удвоенным молекулярным весом аналогичен по строению продукту вышеописанной реакции.

Интересно отметить, что, в отличие от алкильных эфиров фосфористой кислоты, триалкиларсениты вступают в реакцию с уксусным ангидридом с образованием смешанного ангидрида диалкилмышьяковистой кислоты по схеме



Возможно, изученная нами реакция между триалкилфосфитами и уксусным ангидридом является общей и для ангидридов других кислот.

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

Поступило
23 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, Избр. тр., Изд. АН СССР, 1952. [2] А. Е. Арбузов, А. А. Дунин, ЖРФХО, **46**, 295 (1914). [3] В. С. Абрамов, Е. В. Сергеева, В. И. Челпанова, ЖОХ, **14**, 1030 (1944). [4] Гильм Камай, ДАН, **55**, 223 (1947). [5] М. И. Кабачник, П. А. Россійская, Изв. АН СССР, ОХН, 364 (1945). [6] А. Е. Арбузов, М. М. Азановская, ДАН, **58**, 1961 (1947). [7] В. С. Абрамов, ДАН, **95**, 991 (1954).