

И. Ф. ЛУЦЕНКО, М. В. ПРОСКУРНИНА, А. А. БОРИСЕНКО

**ДИАЛКОКСИФОСФИНЫ — ПОЛНЫЕ ЭФИРЫ
АКТИВНОЙ ФОРМЫ ФОСФОРНОВАТИСТОЙ КИСЛОТЫ**

(Представлено академиком А. Н. Несмелновым 24 I 1970)

Изучение окисления гипофосфитов в фосфиты привело к заключению, что наряду с обычной формой фосфорноватистой кислоты с четырехкоординационным атомом фосфора, в которой два атома водорода соединены с атомом фосфора — $H_2P(O)OH$, существует активная форма фосфорноватистой кислоты с трехкоординационным атомом фосфора — $HP(OH)_2$. Кинетические исследования окисления фосфорноватистой кислоты податами, хлоратами и броматами показали, что активная форма фосфорноватистой кислоты присутствует в чрезвычайно малых количествах — лишь одна триллионная часть $HP(OH)_2$ в $H_2P(O)OH$ ⁽¹⁾. Скорость перехода неактивной формы в активную мала, и поэтому трудно рассчитывать получить, исходя из обычной фосфорноватистой кислоты, эфиры ее активной формы — диалкоксифосфины — родоначальные соединения эфиров фосфонистых кислот. Безуспешными оказались попытки получения дихлорфосфина — Cl_2PH ⁽²⁾ — исходного хлорангидрида для синтеза диалкоксифосфинов.

В течение длительного времени нами проводились исследования возможности получения диалкоксифосфинов. В настоящей статье мы сообщаем о разработанном нами методе синтеза этих соединений с хорошими выходами (до 90%) и некоторые их свойства*.

В основе предлагаемого метода лежит реакция обмена галогена на водород при взаимодействии диалкилхлорфосфитов с ди- и триалкилстанными:



Скорость реакции в значительной степени зависит от величины радикала в диалкилхлорфосфите — при переходе к диалкилхлорфосфитам с большим молекулярным весом время обмена резко увеличивается: от часа для диэтилхлорфосфита до шести суток для диамилхлорфосфита. Обмен проводится в растворе абс. эфира или ТГФ при смешении реагентов, с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 30°. При несоблюдении этих условий происходит полное разложение образующихся диалкоксифосфинов с выделением фосфористого водорода и желтых полимерных осадков. Окончание обмена легко контролируется по и.-к. спектру реакционной смеси: отсутствие заметного поглощения в области 1810 cm^{-1} , характерного для валентных колебаний Sn—H-связи, указывает на достаточно полное завершение реакции. При этом в и.-к. спектре появляется узкая полоса поглощения в области 2210 cm^{-1} (валентные колебания P—H-связи).

Простейшие диалкоксифосфины выделить в индивидуальном виде не удалось: в процессе перегонки происходит полное их разложение с образованием желтых твердых полимеров. Однако по данным, полученным из спектров п.м.р. смеси диэтилхлорфосфита и гидрида триэтиллолова, диэтоксифосфин быстро образуется и устойчив в эфирном растворе при 20° (наблюдается исчезновение сигнала от протона, связанного с атомом оло-

* В 1969 г. появилось сообщение ⁽³⁾ о синтезе первого представителя этого класса соединений — неопентилгипофосфита (номенклатура авторов). Выход и свойства полученного соединения не описаны.

ва и появляется сигнал в виде симметричного дублета от протона, связанного с атомом фосфора при $\delta = 7,00$ м.д., $J_{P-H} = 199,5$ гц). В и.к. спектре той же смеси появляется полоса поглощения в области 2210 см^{-1} . При окислении образовавшегося диэтоксифосфина (без отделения от триалкилхлорстаниана) в эфирном растворе активной двуокисью марганца или окисью азота с 62% выходом образуется диэтилфосфористая кислота. Осторожное присоединение серы к чистому ди-*n*-бутоксифосфину (температура реакции не выше 30°) приводит к дибутилтионфосфористой кислоте (выход количественный).

При переходе к радикалам с большим молекулярным весом устойчивость диалкоксифосфинов резко увеличивается и они могут быть выделе-

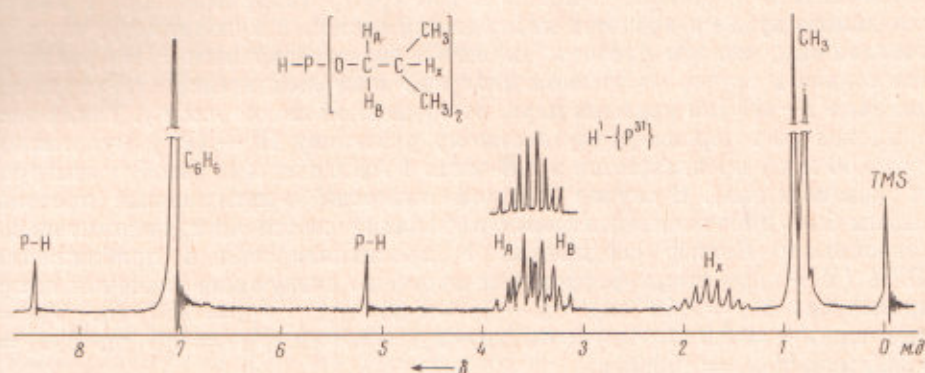


Рис. 1

ны из реакционной смеси перегонкой при пониженном давлении. Это — бесцветные жидкости, на воздухе дымят, окисляются кислородом воздуха с сильным разогреванием. Однако они вполне устойчивы при хранении. Так, например, ди-*n*-бутоксифосфин, в атмосфере инертного газа хранится без изменений на свету при 20° более трех месяцев.

Полные эфиры активной формы фосфорноватистой кислоты, являясь гибридом фосфина и фосфита, представляют собой новый перспективный класс фосфорорганических соединений и способны вступать в реакции, характерные как для фосфинов, так и для фосфитов. Так, диалкоксифосфины бурно реагируют с фенилазидом, легко вступают в Арбузовскую перегруппировку с галоидными алкилами и ацилами, присоединяются к соединениям с кратными связями, легко образуют P—P-производные. Нами также получены металлические производные диалкоксифосфинов, исследование которых представляет особый интерес.

Строение диалкоксифосфинов подтверждено и.к. спектрами и спектрами я.м.р. на ядрах H^1 и P^{31} . В и.к. спектре * диалкоксифосфинов имеется узкая полоса в области 2210 см^{-1} ($\pm 5 \text{ см}^{-1}$), которая может быть отнесена к частоте валентных колебаний P—H-связи. Следует отметить большую интенсивность этого поглощения: обычно полоса поглощения, отвечающая валентным колебаниям P—H-связи как в диалкилфосфористых кислотах, так и в диалкилфосфинах, описывается как полоса средней интенсивности в области $2440\text{--}2340 \text{ см}^{-1}$ (*). В спектре я.м.р. на ядрах P^{31} в случае ди-избутоксифосфина (I) и ди-*n*-амилоксифосфина (II) присутствуют дублеты с химическими сдвигами $\delta_P = -163$ м.д. (I) и $\delta_P = -160$ м.д. (II) **. Значения химических сдвигов являются типичными

* И.к. спектры снимались на приборе UR-20 в растворе бензола.

** Спектры снимались на рабочей частоте 60 Мгц, на частотной развертке со стабилизацией по внутреннему образцу в 50% растворе бензола с TMS в качестве внутреннего стандарта (прибор C-60HL (JEOL)). Гетероядерный резонанс был осуществлен с использованием блока JNMSD-НС и синтезатора частот 41—9. Сдвиги P^{31} измерены относительно 85% H_3PO_4 с точностью $\pm 0,5$ м.д. (прибор JNM-4H100).

для алкоксильных производных трехкоординационного фосфора⁽⁵⁾. Значение константы спин-спиновой связи $P^{31}-H^1 J_{P-H} = 200$ гц, которая значительно меняется по величине при изменении валентного состояния атома фосфора⁽⁶⁾, также характерно для соединений трехкоординационного фосфора. В спектре п.м.р. соединений I, II и ди-*n*-бутоксифосфина (III) наблюдается сигнал в виде симметричного дублета от протона связи $P^{31}-H^1$ при $\delta = 7$ м. д. с той же константой связи $P-H$. Соотношение интегральных интенсивностей сигнала от протона при атоме фосфора и от протонов алкоксильных групп соответствует строению, предложенному для веществ I—III.

В спектрах п.м.р. соединений I—III обнаруживается магнитная неэквивалентность протонов α -метиленовых групп (например, для I вместо ожидаемого дублета дублетов наблюдается сложный мультиплет), что обусловлено тем, что эти протоны являются диастереотопными. Это реализуется только в случае отсутствия инверсии в пирамидальной структуре соединений I—III (по крайней мере, во временной шкале я.м.р.). Так, в эксперименте по гетероядерному двойному резонансу $H^1 - \{P^{31}\}$ мультиплет ($\delta = 3,56$ м.д.) превращается в АВ-часть 1 АВХ системы (изобутоксигруппы энантиотопны). В случае быстрой инверсии α -метиленовые протоны должны быть либо эквивалентными, либо энантиотопными и, следовательно, изохронными. Спектр соединения 1 проанализирован в приближении АВХУ (У — ядро атома фосфора) и получены следующие значения я.м.р. параметров: $\delta_{AB} = 3,56$ м.д., $\delta_A - \delta_B = 0,30$ м.д., ${}^2J_{AB} = 9,80$ гц, ${}^3J_{AX} = 6,6$ гц, ${}^3J_{BX} = 5,9$ гц, ${}^3J_{AY} = 6,7$ гц, ${}^3J_{BY} = 6,9$ гц, ${}^4J_{XY} = 0,5$ гц, $\delta_{P-H} = 6,95$ м.д., ${}^1J_{P-H} = 199,9$ гц.

В соединении II спектр α -метиленовых протонов в условиях $H^1 - \{P^{31}\}$ превращается в АВ-часть системы АВХ (Х — β -метиленовые протоны). В условиях $H^1 - \{H^2\}$ в АВ-часть системы АВУ (У — ядро P^{31}) и в условиях тройного резонанса $H^1 - \{H^2, P^{31}\}$ в простую АВ-систему. Спектр II проанализирован приближенно как спектр первого порядка. Значения параметров я.м.р. следующие: $\delta_{AB} = 3,78$ м.д., $\delta_A - \delta_B = 0,28$ м.д., $\delta_{CH_2} = 1,35$ м.д., $\delta_{CH_3} = 0,78$ м.д., ${}^3J_{AX} = 6,0$ гц, ${}^3J_{BX} = 6,0$ гц, ${}^3J_{AY} = 7,3$ гц, ${}^3J_{BY} = 7,0$ гц, $\delta_{P-H} = 7$ м.д., ${}^1J_{P-H} = 200,5$ гц.

Все операции проводятся в токе сухого аргона. Ди-*n*-бутоксифосфин. К раствору 14,5 г гидрода трибутиллолова в 30 мл абс. ТГФ прибавили 16,0 г ди-*n*-бутилхлорфосфита с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 30° . Смесь выдерживали примерно двое суток при 20° (конец реакции определяли методом и.к. спектроскопии). Смесь перегоняли. Получили 7 г (80% от теоретического) ди-*n*-бутоксифосфина.

Т. кип. 49 / 1,5 мм рт. ст.

Найдено %: С 53,99; Н 10,98; Р 17,68
 $C_8H_{10}O_2P$. Вычислено %: С 53,92; Н 10,75; Р 17,34

Аналогично получены: ди-изо-бутоксифосфин, выход 78% от теоретического, т. кип. 39/1 мм рт. ст.

Найдено %: С 53,99; Н 10,65; Р 17,34
 $C_8H_{10}O_2P$. Вычислено %: С 53,92; Н 10,75; Р 17,34

ди-*n*-амилоксифосфин, выход 79%, т. кип. 63/1 мм рт. ст.

Найдено %: С 58,10; Н 10,63; Р 15,10
 $C_{10}H_{20}O_2P$. Вычислено %: С 58,30; Н 11,16; Р 15,01

Московский государственный университет
 им. М. В. Ломоносова

Поступило
 14 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Hayward, D. M. Jost, J. Am. Chem. Soc., **71**, 915 (1949); B. Sen Nath, Gazz. chim. Ital., **78**, 423 (1948). ² E. Wiberg, G. Müller-Shiedmayer, Zs. Anorg. u. Allgem. Chem., **308**, 352 (1960). ³ Э. Е. Нифантьев, Л. М. Матвеева, ЖОХ, **39**, 1555 (1969). ⁴ M. Sanchez, R. Wolf, F. Mathis, Spectrochim. acta, **23A**, 10, 2617 (1967). ⁵ J. R. van Waser, C. F. Callis et al., J. Am. Chem. Soc., **78**, 5715 (1956). ⁶ H. Finegold, Ann. N. Y. Acad. Sci., **70**, 875 (1958).