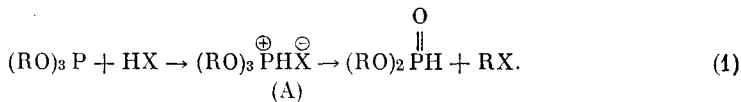


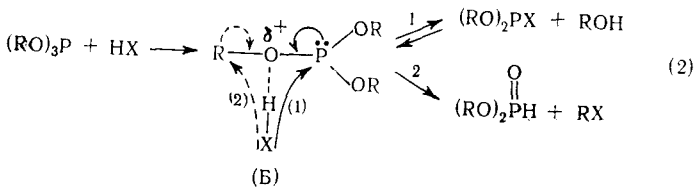
Член-корреспондент АН СССР А. Н. ПУДОВИК, Т. Х. ГАЗИЗОВ,
В. А. ХАРЛАМОВ, А. П. ПАШИНКИН, Э. И. ГОЛЬДФАРБ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИАЛКИЛФОСФИТОВ С МИНЕРАЛЬНЫМИ И КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Реакции триалкилфосфитов с минеральными (^{1, 2}) и карбоновыми (^{3, 4}) кислотами обычно рассматриваются как протекающие по схеме реакции Арбузова с первоначальным протонированием атома фосфора фосфита соответствующей кислотой и приводят к образованию диалкилфосфорных кислот.



Однако в работе, появившейся недавно ⁽⁵⁾, предполагается, что центром протонной основности триалкилфосфитов является эфирный кислород фосфита. Далее в результате атаки аниона промежуточного продукта Б на атом фосфора происходит быстрая обратимая реакция с образованием диалкил-Х-фосфита и спирта (направление 1), атака аниона на насыщенный атом углерода приводит к образованию диалкилфосфористой кислоты (направление 2).



Для выяснения механизма реакций триалкилфосфитов с минеральными и карбоновыми кислотами нам представлялось необходимым более детально изучить строение образующегося промежуточного продукта. Известно, что значение химического сдвига атома фосфора промежуточного продукта, образующегося в результате реакции триалкилфосфитов с хлористым водородом (⁶), изменяется в зависимости от разбавления (эфир, диоксан), температуры и концентрации исходных соединений. Однако в связи с тем, что простые эфиры с минеральными и карбоновыми кислотами способны образовать О-протонированные продукты (^{7, 8}) мы образование промежуточных продуктов изучили в отсутствие растворителей.

Изучение реакции триэтилфосфита с хлористым водородом методом я.м.р. ^{31}P (образцы приготовили при -70° , а спектры снимали при -40°) показало, что значение химического сдвига атома фосфора промежуточного продукта зависит прежде всего от молярного соотношения исходных реагентов. По мере повышения концентрации хлористого водорода хи-

мический сдвиг атома фосфора смещается в сильные поля. При соотношении 1:1 и более (избыток хлористого водорода) образуется Р-протонированный промежуточный продукт. В его я.м.р. ^{31}P -спектре наблюдается дублет с $\delta\text{P} -20$ м.д. (J_{PH} 816 гц, табл. 1) ⁽⁶⁾. Образование Р-протонированного промежуточного продукта при достижении соотношения реагентов 1:1 свидетельствует о том, что протонирование триэтилфосфита хлористым водородом имеет место по атому фосфора, а не по атому кислорода, как предполагается в работе ⁽⁵⁾. В результате обработки Р-протонированного промежуточного продукта триэтилфосфитом имеет место пос-

Т а б л и ц а 1

Химические сдвиги ^{31}P смеси триэтилфосфита с хлористым водородом, снятые при -40°

Смесь ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) ₃ P : HCl, молярные соотношения	^{31}P , м.д.	Смесь ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) ₃ P : HCl, молярные соотношения	^{31}P , м.д.
30:1	-138	2:1	-94
15:1	-138	1:1	-51
10:1	-137	1:1,1	-20 (д., J_{PH} 816 гц)
7:1	-135	1:1,2	-22 (д., J_{PH} 836 гц)
5:1	-132	1:2	-23 (д., J_{PH} 836 гц)

Т а б л и ц а 2

Химические сдвиги ^{31}P смесей триалкилфосфитов с карбоновыми кислотами

Фосфит	Кислота	(RO) ₃ P : кислота, мольн. соотношения	$\delta^{31}\text{P}$, м.д.
(C ₂ H ₅ O) ₃ P	CF ₃ COOH *	1:0,1	-126
		1:0,2	-117
		1:0,5	-114
		1:1	-93 **
		1:1 (в эфире)	-129
		1:1,5	-56
		1:4	-20 (д., J_{PH} 816 гц)
	CCl ₃ COOH	1:0,5	-136
		1:1	-132
		1:1,5	-126
		1:2	-68
	CHCl ₂ COOH	1:0,25	-138
		1:0,5	-100
		1:1	-82
	CH ₂ ClCOOH	1:0,5	-136
		1:1	-132
		1:2	-129
(ClCH ₂ CH ₂ O) ₃ P	CF ₃ COOH	1:1	-107

* Спектр я.м.р. ^{31}P снимали при -20° .

** При доведении температуры до $+35^\circ$ наблюдается смещение сигнала до -114 м.д. Остальные спектры получены при комнатной температуре.

тепennyй переход дублета в синглет. Это свидетельствует об обратимости процесса; степень протонирования атома фосфора триэтилфосфита хлористым водородом зависит от концентрации последнего.

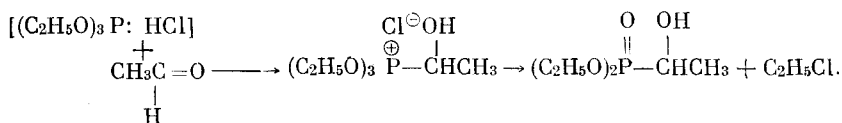
Следует отметить, что Р-протонированный промежуточный продукт неустойчив и уже на холоду постепенно распадается с образованием диэтилфосфористой кислоты ($\delta\text{P} -8$ м.д., J_{PH} 694 гц). Промежуточный про-

дукт, образующийся при низких концентрациях хлористого водорода, более устойчив; его распад начинается при температурах выше 0°. Образование диэтилфосфористой кислоты при этом происходит медленно и одновременно наблюдается смещение сигнала атома фосфора в слабые поля. Например, мы наблюдали смещение сигнала атома фосфора от -90 до -135 м.д.

Реакция триэтилфосфита с сухим хлористым водородом при -70° в эфирном растворе протекает с образованием кристаллического промежуточного продукта с т. пл. -40° (плавится с разложением). На термодиаграмме этой реакции имеются два экзотермических эффекта с начальными температурами при -91 и -37°. Первый экзотермический эффект характеризует образование промежуточного продукта, а второй — его распад с образованием диэтилфосфористой кислоты и хлористого этила. Эндотермический эффект, соответствующий плавлению промежуточного продукта, имеет минимум при -42°. Полученные результаты показывают, что реакция триэтилфосфитов с хлористым водородом протекает в соответствии со схемой (1).

Степень и характер протонирования атома фосфора фосфита зависит от окружения атома фосфора и от силы кислоты. Так, для получения Р-протонированного промежуточного продукта в реакции триэтилфосфита с трифторуксусной кислотой потребовался трех- и более кратный избыток последней. Протонирующая способность трихлор-, дихлор- и монохлоруксусных кислот также низка (табл. 2). Уксусная кислота при комнатной температуре практически не протонирует атом фосфора триэтилфосфита, реакция начинается только выше 80°. На я.м.р. ³¹P-спектре смеси триэтилфосфита с уксусной кислотой при 20° наблюдается сигнал только от атома фосфора триэтилфосфита (δР -138 м.д.). Три-(β-хлорэтилфосфит), обладающий менее основным атомом фосфора по сравнению с триэтилфосфитом, протонируется еще труднее.

Промежуточный продукт, образующийся в результате реакции триэтилфосфита с хлористым водородом, уже при -70° энергично реагирует с уксусным альдегидом. При этом образуется диэтил-α-оксиэтилфосфонат (69%) (7) и выделяется хлористый этил:



Он также легко взаимодействует с бензальанилином (эфирный раствор) с образованием диэтил-α-N-фенилбензилфосфоната (73%) (8).

При рассмотрении реакции треххлористого фосфора со спиртами обычно полагается, что замещение атомов хлора треххлористого фосфора алкоксилами протекает ступенчато (9). Однако в результате проведения реакции треххлористого фосфора с двумя молями этилового спирта в отсутствие акцептора хлористого водорода (при -70° в течение 2 час.) наблюдается образование этилдихлорфосфита (δР -175 м.д., выход 49,1%) и Р-протонированного промежуточного продукта А (δР -20 м.д., J_{PH} 816 гц). Обработка последнего триэтиламином приводит к триэтилфосфиту (56,6%).

Реакция диэтилхлорфосфита с сухим хлористым водородом также протекает с образованием промежуточного продукта А и этилдихлорфосфита.

Мы полагаем, что на первом этапе реакции диэтилхлорфосфит с хлористым водородом диспропорционирует на этилдихлорфосфит и этиловый спирт. По-видимому, диспропорционирование происходит с участием анионного обмена (4). Далее этоксил этилового спирта, образующегося в первой фазе реакции, замещает атом хлора промежуточного продукта В

$$\begin{array}{c}
 \text{Cl} \\
 | \\
 (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PCl} + \text{HCl} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}^+\text{HCl}^- \xrightleftharpoons{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}^+\text{HCl}^- + \text{HCl} \\
 \text{(A)} \\
 \text{C}_2\text{H}_5\text{OPCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightleftharpoons{\text{(B)}} (\text{C}_2\text{O}_5)_3\text{P} \xrightleftharpoons[\text{-B}\cdot\text{HCl}]{+\text{B}} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}^+\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \\
 \text{PCl}_3 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightleftharpoons{-\text{HCl}} \text{(C}_2\text{H}_5\text{O)}_3\text{P}
 \end{array}$$

Поступило
23 IX 1975

¹ А. Е. Арбузов, Избр. тр., М., 1952. ² А. Е. Арбузов, П. И. Алимов, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 268. ³ Е. S. Huysen, J. A. Dietter, J. Org. Chem., v. 33, 4205 (1968). ⁴ Т. Х. Газизов, Ю. Я. Ефремов и др., ЖОХ, т. 44, 1859 (1974). ⁵ И. С. Адетжанов, ЖОХ, т. 44, 1452 (1974). ⁶ Н. R. Hudson, J. C. Roberts, J. Chem. Soc., Perkin II, 1974, 575. ⁷ В. С. Абрамов, ЖОХ, т. 22, 647 (1954). ⁸ А. Н. Пудовкин, Усп. хим., т. 23, 547 (1954). ⁹ Э. Е. Нифантьев, Химия фосфорорг. соед., М., Изд. МГУ, 1971.