

УДК 547.26'118

ХИМИЯ

Э. Е. НИФАНТЬЕВ, А. И. ЗАВАЛИШИНА, С. Ф. СОРОКИНА, С. М. ЧЕРНЯК

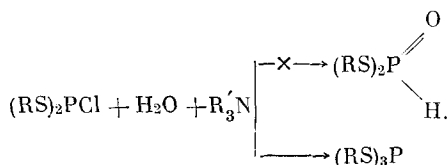
1,3-АЛКИЛЕНДИТИОЛОФОСФИТЫ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 12 VIII 1971)

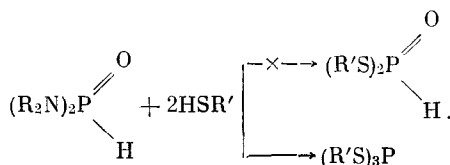
Двузамещенные эфиры фосфористой кислоты — широко изученный и важный класс фосфорорганических соединений. Дитиоловые аналоги этих веществ представляются интересными моделями для изучения электронных эффектов в триаде $\text{—S—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{P}}}=\text{O}$, а также ценными исходными веществами при синтезе разнообразных полезных в практическом отношении серафосфорорганических соединений. К сожалению, кислые дитиолофосфиты до настоящего времени практически неизвестны. В литературе имеется патентное сообщение (¹) по их получению методом меркаптолиза диарилфосфитов, однако в нем не приводятся константы, данные анализа или какие-либо другие характеристики полученных веществ. Повторение нами этой методики не привело к положительным результатам.

Опыты по синтезу простейших кислых дитиолофосфитов показали неожиданные результаты. Так, при гидролизе хлордиалкилдитиофосфитов образуется тритиофосфит вместо ожидаемого дитиолофосфита.

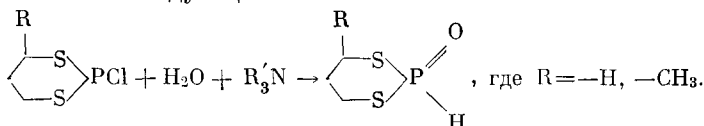
Опыты по синтезу простейших кислых дитиолофосфитов показали неожиданные результаты. Так, при гидролизе хлордиалкилдитиофосфитов образуется тритиофосфит вместо ожидаемого дитиолофосфита.



Тиолиз кислого диамида фосфористой кислоты протекает с образованием тех же веществ *:



По-видимому, на первой стадии осуществленных реакций образуются дитиолофосфиты, которые в дальнейшем диспропорционируются до тритиофосфитов. Поэтому нам казалось целесообразным синтезировать циклические кислые дитиолофосфиты, для которых возможность такого диспропорционирования исключается. Получение 1,3-алкилендитиолофосфитов осуществлялось по следующей схеме:



К бензольному раствору 1,3-алкилендитиолохлорфосфита при перемешивании и охлаждении (5°) прикапывают смесь эквимолекулярного количест-

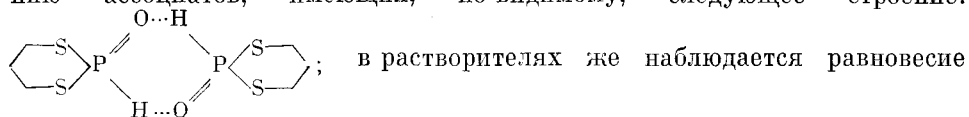
* В выполнении этого эксперимента принимал участие И. В. Шилов.

ва воды, триэтиламина в тетрагидрофуране. После отфильтровывания выпавшего осадка хлоргидрата триэтиламина и упаривания растворителя выделяют 1,3-алкилендитиолфосфиты, представляющие собой кристаллические вещества с неожиданно высокими температурами плавления (по сравнению с 1,3-алкиленфосфитами) и плохой растворимостью в органических растворителях. Для 1,3-пропилендитиолофосфита был определен молекулярный вес методом масс-спектропии, спектр содержит молекулярный пик 154 (теория 154). Определение молекулярного веса этого соединения криоскопическим методом дает неидентичные результаты в различных по полярности растворителях. Так, молекулярный вес, определенный в диметилсульфоксиде, близок к значению молекулярного веса мономера, в то время как значение молекулярного веса, полученное в бензоле,

говорит о наличии ассоциата $\left[\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_6 \quad \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$ со значением n близким к

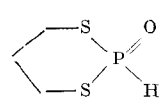
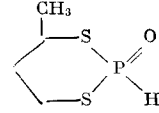
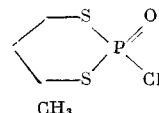
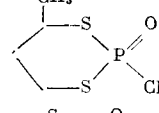
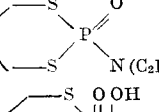
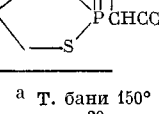
двум.

Спектр я.м.р. по P^{31} 1,3-пропилендитиолофосфита в диметилсульфоксиде содержит дублет с δ 1 м.д., $J_{\text{P-H}} = 640$ гц, характерный для алкиленфосфитов. На основании полученных данных, можно сделать предположение, что синтезированные кислые дитиолфосфиты, склонны к образованию ассоциатов, имеющих, по-видимому, следующее строение:



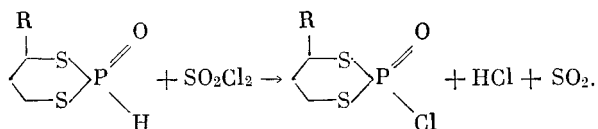
между мономером и димером.

Т а б л и ц а 4

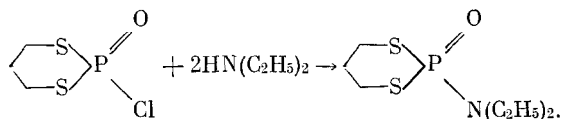
Вещества	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
			С	Н	Р		С	Н	Р
	84,0	121—122,5	23,9	4,55	20,38	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OPS}_2$	23,4	4,55	20,1
	82,0	127—129	28,62	5,54	18,63	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OPS}_2$	28,6	5,4	18,5
	59,0	57—59 ^a	19,10	3,33	—	$\text{C}_3\text{H}_6\text{OClPS}_2$ ^b	19,01	3,18	—
	40,0	— ^b	—	—	14,97	$\text{C}_4\text{H}_8\text{OClPS}_2$	—	—	15,32
	84,0	— ^r	37,35	7,22	—	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{ONPS}_2$ ^d	37,3	7,10	—
	56	139—140	20,23	2,88	9,95	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2\text{PS}_2$	19,95	,66	10,06

^a Т. бани 150° (10^{−4} мм). ^b Найдено %: Cl 19,10; вычислено %: Cl 18,83. ^b Т. бани 120—125° (10^{−4} мм), d_4^{20} 1,4229, n_D^{20} 1,6096, MR_D найдено: 49,3; вычислено 48,6. ^r d_4^{20} 1,2284, n_D^{20} 1,5810, MR_D найдено 61,0; вычислено 60,2. ^d Найдено %: N 6,6; вычислено %: N 6,22.

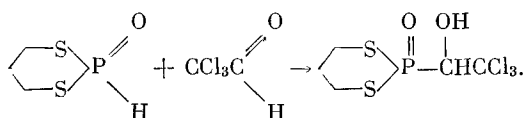
Полученные 1,3-алкилендитиолофосфиты легко реагируют с хлористым сульфуром с образованием соответствующих эфирохлорангидридов дитиолфосфорной кислоты.



1,3-пропилендитиолохлорфосфат был переведен в соответствующий амидофосфат взаимодействием с диэтиламином.



Реакцией 1,3-пропилендитиолофосфита с хлоралем получен α -окси- β,β -трихлорэтил-1,3-пропилендитиолофосфонат.



Этот и другие гетеролитические процессы протекают значительно хуже соответствующих реакций диалкилфосфитов. Выходы и константы синтезированных соединений приведены в табл. 1.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. Hanssens, Belg. pat. 621145, 1962.