

УДК 541.124

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. Н. ПУДОВИК, Р. А. ЧЕРКАСОВ,
Т. М. СУДАКОВА, Г. И. ЕВСТАФЬЕВ

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИТИОКИСЛОТ ФОСФОРА ПО СВЯЗИ $C \equiv N$

Присоединение дитиокислот фосфора к непредельным соединениям изучено достаточно широко (¹). В реакциях этого типа использованы реагенты со связями $C=C$, $C=O$, $C=N$. Взаимодействие дитиофосфатов с нитрилами насыщенных карбоновых кислот практически не исследовалось. Известно лишь, что хлористый водород взаимодействует со смесью дитиофосфорных кислот и нитрилов с образованием хлортиофосфатов и соответствующих тиоамидов (²⁻⁴). Предполагается, что в этих реакциях возможно образование неустойчивых продуктов присоединения дитиокислот по связи $C \equiv N$ нитрилов (²), однако ни в одном случае указанные аддукты выделены не были.

Нами изучено взаимодействие диизопропилдитиофосфорной кислоты с бензонитрилом и дифенилдитиофосфиновой кислоты с бензонитрилом, цианкусусным эфиром и диэтилцианметилфосфонатом. Присоединение диизопропилдитиофосфорной кислоты к бензонитрилу протекает при сливании эквимолекулярного количества реагентов на холоду в отсутствие катализаторов. После 10–12-суточного выдерживания из реакционной смеси выпадают кристаллы тиобензамида (40%), т.пл. 115–116°. Лит. данные (⁵): 113–116°. После обработки реакционной смеси пентаном, отделения тиобензамида фильтрованием и охлаждения пентанового раствора до –10° из него выделяются желтые кристаллы О,О-диизопропил-S-бензилмидоилдитиофосфоната (I), т.пл. 58–59° (из пентана), выход 46%.

Найдено %: С 49,21; Н 6,35; N 4,65; Р 9,81; S 20,23
 $C_{13}H_{20}O_2NPS_2$. Вычислено %: С 49,22; Н 6,31; N 4,42; Р 9,77; S 20,02

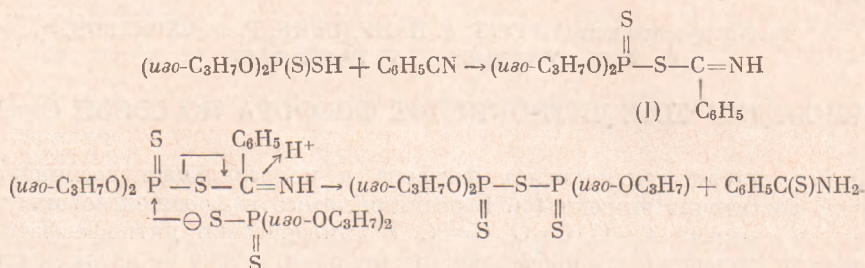
Мол.масса найдено 322, вычислено 317. Сигнал атома фосфора в спектре я.м.р. P^{31} 58 м.д. (раствор в ацетоне).

Строение I определялось методами и.к. и п.м.р. спектроскопии. В его и.к. спектре (раствор в CCl_4) обнаруживаются интенсивные полосы поглощения $\nu_{P-S} = 555$, $\nu_{P=S} = 660$, $\nu_{NH} = 3384$, $\nu_{C=N} = 1630$ cm^{-1} . В спектре п.м.р. (раствор в CCl_4) наблюдается дублет метильных протонов изопропоксильных групп с химическим сдвигом $\delta = 1,37$ м.д., $J_{CH^3} = 6$ гц, мультиплет метильных протонов $\delta = 4,88$ м.д. и сложный мультиплет фенольных протонов 7,27–7,90 м.д. Протон иминогруппы обнаруживается в виде слабого сигнала в области 8,6 м.д. Перегонкой в вакууме фильтрата после отделения I получен тетраизопропилтритиопирофосфат, т.кип. 103–105° (0,03 мм рт.ст.), $n_D^{20} 1,5120$. Лит. данные (⁶): т.кип. 126–129° (0,25 мм рт.ст.), $n_D^{20} 1,5128$.

Протекание реакции можно представить следующим образом. На первой стадии в результате присоединения молекулы дитиокислоты по связи $C \equiv N$ образуется I. В литературе имеются данные (⁷), что нитрилы карбоновых кислот, например трихлорацетонитрил, являются активными конденсирующими реагентами и могут превращать монофосфаты в пирофосфаты. Однако ни в одном случае зафиксировать образование промежуточных имидоилфосфатов не удавалось. В то же время N-замещенные имидоилфосфаты характеризуются высокими фосфорилирующими свойствами

(⁸, ⁹) и используются для введения фосфатных групп в различные молекулы.

Мы полагаем, что и в нашем случае образовавшийся в результате присоединения дитиокислоты к бензонитрилу I реагирует со второй молекулой дитиокислоты с образованием тиобензамида и тетраалкилтритиопирофосфата



Возможность протекания второй стадии реакции показана нами на примере взаимодействия I с SD-диэтилдитиофосфорной кислотой. При нагревании эквимолекулярной смеси реагентов в гексане выделился дейтерированный тиобензамид $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{S})\text{NHD}$ (выход 48%), в и.-к. спектре которого, наряду с полосами валентных колебаний ν_{NH} — триплет 3180, 3255, 3370 cm^{-1} , имеется триплет, соответствующий колебаниям ND-группы 2400, 2480, 2540 cm^{-1} равной интенсивности. К деформационным колебаниям δ_{NH} и δ_{DN} относятся полосы 1250 и 900 cm^{-1} соответственно (¹⁰).

Взаимодействие дифенилдитиофосфиновой кислоты с бензонитрилом при любом соотношении реагентов (1:1, 1:2 и 1:10) протекает с образованием конечных продуктов реакции: тиобензамида и тетрафенилтритиопирофосфината, т.пл. 119–120° (из изопропилового спирта). Лит. данные (¹¹): т.пл. 118–119°. Первоначальный продукт присоединения выделить не удастся. Реакции протекают очень быстро уже при комнатной температуре. Закристаллизовавшаяся после смешения реагентов смесь нагревается в изопропиловом спирте до кипения; при этом тиобензамид остается в растворе, а пирофосфинат выпадает в осадок после охлаждения раствора в виде белых кристаллов.

Реакция дифенилдитиофосфиновой кислоты с циануксусным эфиром проходит также легко при комнатной температуре. Тетрафенилтритиопирофосфинат выпадает из реакционной смеси в осадок. После его отделения фильтрат исследовался методом газожидкостной хроматографии (хроматограф «Chrom-31», пасадка — силанизированный хромосорб G, газ-носитель — гелий, скорость газа 150 мл/мин, 160°). В смеси обнаружены циануксусный эфир (время удерживания $\tau = 32$ сек.) и этиловый эфир тиоамидуксусной кислоты $\text{NH}_2\text{C}(\text{S})\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\tau = 3$ мин. 32 сек. Для сравнения последний был получен в хроматографически чистом виде из циануксусного эфира и сероводорода в присутствии триэтиламина по методу (⁵). Т.кип. 105° (1 мм рт.ст.), т.пл. 35–36°. Лит. данные (³): т.пл. 31–32°, $\tau = 3$ мин. 32 сек.

Аналогично реагирует с дифенилдитиофосфиновой кислотой диэтилцианметилфосфонат. Через 1 час после смешения эквимолекулярного количества реагентов реакционная смесь закристалливается. Перекристаллизацией из изопропанола выделен тетрафенилтритиопирофосфинат. После отгонки растворителя в остатке методом газожидкостной хроматографии (скорость газа 200 мл/мин, 200°) обнаружены диэтилцианметилфосфонат ($\tau = 35$ сек.) и диэтилтиоамидометилфосфонат (II) (время удерживания $\tau = 2$ мин. 3 сек.). Соединение II выделяется из смеси при длительном стоянии в виде белых кристаллов. Т.пл. 72–74° (из гексана).

Найдено %: С 34,57; Н 6,99; N 6,54; P 15,09; S 15,40
 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NPS}$. Вычислено %: С 34,12; Н 6,69; N 6,63; P 14,70; S 15,15

Мол. масса найдена 206, вычислена 211. Сигнал $\delta(P^{31}) = 21$ м.д. Структура II подтверждена и.-к. спектроскопией. Поглощению ν_{NH} соответствует дублет $3120, 3280 \text{ см}^{-1}$, деформационным колебаниям NH — полоса 1420 см^{-1} , $\nu_{P=O} = 1250 \text{ см}^{-1}$. Валентные колебания N—C=S проявляются в виде пика средней интенсивности 1330 см^{-1} (полоса «тиоамид — II»). Наложение полос ν_{P-O-C} и $\nu_{N-C=S}$ («тиоамид — III») ⁽¹²⁾ приводит к мультиплету в области $975-1040 \text{ см}^{-1}$. Поглощение средней интенсивности 1420 см^{-1} соответствует полосе $\nu_{N-C=S}$ («тиоамид — I»). Это соединение получено и встречным синтезом: реакцией диэтилцианметилфосфоната с сероводородом. И.-к. спектры тиоамида, полученного обоими путями, идентичны. Проба смешения депрессии температуры плавления не дает. Времена удерживания по данным газожидкостной хроматографии одинаковы.

Таким образом, нами установлена возможность присоединения дитиокислот фосфора по связи $C \equiv N$ нитрилов с образованием имидаилдитиофосфатов, которые являются выраженными тиофосфорилирующими агентами.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
5 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, Э. А. Ишмасва, Сб. Реакции и методы исследования органических соединений, М., в. 19, 1968.
- ² N. A. Meinhardt, S. Z. Cardon, P. W. Vogel, J. Org. Chem., **25**, 1661 (1960).
- ³ W. Walter, K.-D. Bode, Angew. Chem., **78**, 517 (1966).
- ⁴ Пат. ФРГ 1 111 172, 1962. РЖХим, 1963, 3н381.
- ⁵ A. E. Feirfull, J. L. Lowe, D. A. Peak, J. Chem. Soc., **1952**, 742.
- ⁶ Н. Н. Мельников, К. Д. Швецова-Шилова, Т. Л. Италинская, ЖОХ, **32**, 847 (1962).
- ⁷ F. Cramer, Angew. Chem., **72**, 236 (1960).
- ⁸ F. R. Atherton, A. L. Morrison et al., Chem. and Ind., **1955**, 1183.
- ⁹ G. W. Kenner, A. R. Todd, F. R. Webb, J. Chem. Soc., **1956**, 1231.
- ¹⁰ Л. Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, М., 1971, стр. 305.
- ¹¹ T. R. Hopkins, P. W. Vogel J. Am. Chem. Soc., **78**, 4447 (1956).
- ¹² E. Lindner, U. Kunze, Zs. anorg. u. allgem. Chem., **383**, 255 (1971).