

ГИЛЬМ КАМАЙ и Е. И. ШУГУРОВА

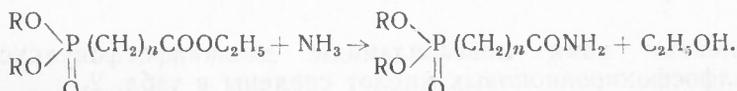
**ОБ АМИДАХ ДИАЛКИЛФОСФОНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ  
И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 1 VI 1951)

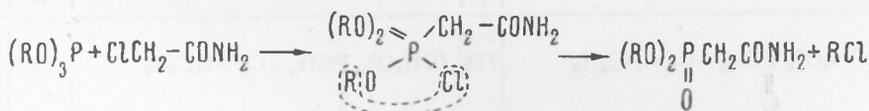
В работе (1) нами было сообщено о синтезе некоторых новых алкильных эфиров фосфонкарбонных кислот.

Настоящая небольшая работа имеет своей целью получить гомологический ряд новых амидов диалкилфосфонкарбонных кислот и их производных, а также изучить их физико-химические свойства.

Впервые амиды диэтилфосфонуравьиной, диэтилфосфонукусной и β-диэтилфосфонпропионовой кислот были синтезированы шведским химиком П. Ниленом (2) действием водного или спиртового раствора аммиака на соответствующие диалкилфосфонкарбонные эфиры по следующей схеме:



Нами амиды диалкилфосфонкарбонных кислот были синтезированы, главным образом, по вышеуказанному способу, но в отдельных случаях некоторые амиды диалкилфосфонукусной кислоты были выделены по схеме:



В результате наших многочисленных опытов нами были получены и изучены следующие амиды диалкилфосфонуравьиной и диалкилфосфонукусной кислот.

Выделенные амиды диалкилфосфонуравьиной и диалкилфосфонукусной кислот представляют собою белые игольчатые кристаллы. Эти блестящие иглы растворимы в воде, спирте и горячем бензоле. Температура плавления кристаллов в гомологическом ряду постепенно повышается и с третьего номера по порядку начинает закономерно изменяться по горизонтали с разницей в температурах плавления примерно в среднем около 85°.

Далее при реакции взаимодействия диалкилфосфонкарбонных эфиров с анилином или пара-толуидином при повышенной температуре нами были выделены соответствующие им ариламида α-диалкилфосфонпропионовых или диалкилфосфонукусных кислот по уравнению:

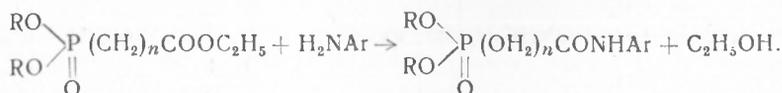


Таблица 1

№ пп.	Формулы амидов диалкилфосфонуравьиной кислоты	Т. пл. в °	Формулы амидов диалкилфосфонуксусной кислоты	Т. пл. в °	Разность в °
1	$(\text{CH}_3)_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CONH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	99,5	$(\text{CH}_3\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{CONH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	46	53,5
2	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CONH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	134	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{CONH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	78	56
3	изо- $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CONH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	163	изо- $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{CONH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	81	82
4	<i>n</i> - $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CONH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	178	<i>n</i> - $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{CONH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	87	91
5	изо- $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CONH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	181	изо- $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{CONH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	97	84
6	<i>n</i> - $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CONH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	192	<i>n</i> - $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{CONH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	106	86
7	изо- $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CONH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	198,5	изо- $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{CONH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	114,5	84

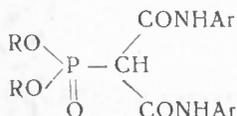
Выделенные нами моноариламиды диалкилфосфонуксусных и  $\alpha$ -диалкилфосфонпропионовых кислот сведены в табл. 2.

Таблица 2

№ пп.	Формулы монофениламидов диалкилфосфонкарбоновых кислот	Т. пл. в °	Формулы монопаратолиламидов диалкилфосфонкарбоновых кислот	Т. пл. в °	Разность в °
1	$(\text{CH}_3\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	174	$(\text{CH}_3\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CONHC}_7\text{H}_7 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	216	42
2	изо- $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	155	изо- $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CONHC}_7\text{H}_7 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	178	23
3	<i>n</i> - $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	136	<i>n</i> - $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CONHC}_7\text{H}_7 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	162	26
4	изо- $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	143	изо- $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CONHC}_7\text{H}_7 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	167,5	24,5
5	<i>n</i> - $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	122	<i>n</i> - $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CONHC}_7\text{H}_7 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	151	29
6	изо- $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	117	изо- $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CONHC}_7\text{H}_7 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	156	39
7	изо- $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH---} \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \parallel \quad   \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	214	изо- $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH---} \text{CONHC}_7\text{H}_7 \\ \parallel \quad   \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	172	42
8	изо- $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH---} \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \parallel \quad   \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	217	изо- $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{CHCONHC}_7\text{H}_7 \\ \parallel \quad   \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	178	39

Монофенилами́ды и монопара́толилами́ды диалкилфосфонкарбоновых кислот представляют собой блестящие кристаллы, растворимые в спирте, эфире, бензоле и нерастворимые в воде.

При реакции взаимодействия анилина и паратолуидина с диалкилфосфомалоновыми эфирами нами были получены также некоторые моноарилами́ды фосфомалоновых кислот общего вида



Нами были поставлены также опыты по взаимодействию спиртового раствора аммиака на эфиры диалкилфосфомалоновых кислот. Опыты показали, что реакция при этом идет с разрывом связи P — C и с образованием амида малоновой кислоты.

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

Поступило  
19 V 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Гильм Камай и Е. И. Шугурова, ДАН, **72**, 301 (1950). <sup>2</sup> P. Nylen, Studien über organische Phosphorverbindungen, Uppsala, 1930.