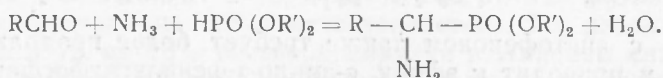


Т. Я. МЕДВЕДЬ и М. И. КАБАЧНИК

**НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА АМИНОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ
РЕАКЦИЯ КЕТОНОВ С ДИАЛКИЛФОСФИТАМИ И АММИАКОМ**

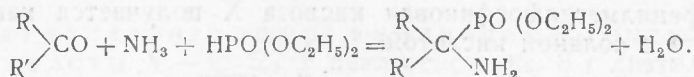
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 11 IV 1952)

В предыдущей статье мы описали новый метод синтеза аминоксифиновых кислот, основанный на открытой нами реакции альдегидов с аммиаком и диалкилфосфитами (1):



Получающиеся по этой реакции эфиры аминоксифиновых кислот выделялись нами в виде хлоргидратов; омылением эфирных групп получались свободные аминоксифиновые кислоты. Найденный метод имеет преимущества перед описанными другими методами получения аминоксифиновых кислот (2), так как осуществляется в одну стадию и основывается на легко доступных исходных материалах.

В настоящей работе показано, что новый метод распространяется также и на кетоны: они легко реагируют с диалкилфосфитами и аммиаком с образованием соответствующих аминоксифиновых кислот изостроения. Реакция протекает по следующему общему уравнению:

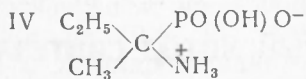
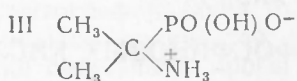
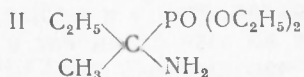
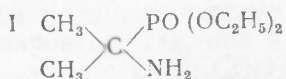


Она осуществляется смешением кетона и диалкилфосфита в эквивалентных отношениях, добавлением абсолютно-спиртового раствора аммиака и нагреванием смеси в запаянных трубках на водяной бане в течение 3—7 час. Образовавшиеся эфиры аминоксифиновых кислот выделяются либо перегонкой реакционной смеси в вакууме, либо осаждением в виде хорошо кристаллизующихся пикратов. В последнем случае реакционная смесь упаривается досуха, остаток растворяется в эфире, и эфирный раствор смешивается с эфирным же раствором пикриновой кислоты.

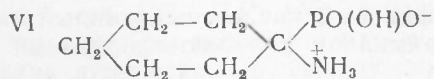
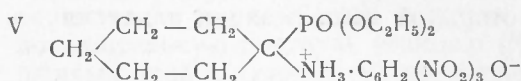
Следует отметить, что описываемый метод дает возможность получить не только свободные аминоксифиновые кислоты, но и их эфиры — вещества, до сих пор недоступные.

Реакция применима как к алифатическим или алициклическим кетонам, так и к жирноароматическим и чисто ароматическим кетонам. Легче всего реагируют алифатические кетоны, труднее — алициклические и жирноароматические; чисто ароматический бензофенон дает лишь небольшой выход аминоксифиновой кислоты.

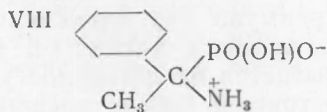
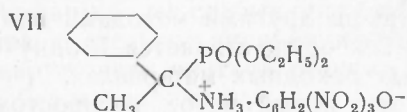
Ацетон и метилэтилкетон реагируют с эквивалентным количеством диэтилфосфита и 10% спиртовым аммиаком при нагревании в запаянной трубке на водяной бане в течение 3 час. Образуются эфиры аминоизопропил- и амино-вт.-бутилфосфиновой кислоты I и II с выходом около 40%. Их можно выделить как перегонкой реакционной смеси, так и через пикрат. Нагреванием с соляной кислотой в запаянной трубке до 130—140° достигается омыление эфирных групп и образуются свободные соответствующие аминфосфиновые кислоты (III и IV).



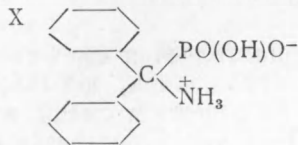
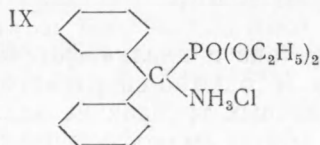
Циклогексанон в тех же условиях, но при нагревании в течение 7 час. образует соответствующий эфир аминциклогексилфосфиновой кислоты, который был выделен в виде пикрата V; из последнего получена свободная аминфосфиновая кислота VI:



Реакция с ацетофеноном также требует более продолжительного нагревания и приводит к эфиру α -амино- α -фенилэтилфосфиновой кислоты с выходом в 20—25%; мы его также выделили в виде пикрата VII и омылением последнего получили свободную аминфосфиновую кислоту VIII:



Труднее всего вступает в реакцию бензофенон. После переработки реакционной смеси мы получили хлоргидрат эфира α -аминодифенилметилфосфиновой кислоты (IX) с выходом лишь 13%. Свободная α -аминодифенилметилфосфиновая кислота X получается нагреванием хлоргидрата с соляной кислотой.



Все полученные нами свободные аминфосфиновые кислоты, являющиеся, естественно, внутренними солями, представляют собой бесцветные высокоплавкие кристаллические вещества, кристаллизующиеся из воды с одной или двумя молекулами кристаллизационной воды.

Этиловый эфир α -аминоизопропилфосфиновой кислоты I—из 12 г ацетона, 28 г диэтилфосфористой кислоты и 60 мл 10% раствора аммиака в абсолютном этиловом спирте. Светложелтая жидкость; 13 г; т. кип. 65—66° при 3 мм; n_D^{20} 1,4327; d_4^{20} 1,0437; MR 48,5; вычислено MR 48,8.

Найдено %: N 7,5, 7,6; P 15,6; C 43,1, 43,0; H 9,6, 9,5
 C₇H₁₆NPO₃. Вычислено %: N 7,2; P 15,9; C 43,1; H 9,2

Пикрат этилового эфира α -аминоизопропилфосфиновой кислоты — из 3 г ацетона, 7 г диэтилфосфористой кислоты и 15 мл 10% спиртового аммиака. Осажден пикриновой кислотой из эфирного раствора. Светложелтые кристаллы; 8,7 г; т. пл. 175°.

Найдено %: C 36,9, 37,1; H 4,7, 4,9; N 13,5, 13,2; P 7,1, 7,2
C₇H₁₈NPO₃·C₆H₂(NO₂)₃OH. Вычислено %: C 36,8; H 4,9; N 13,2; P 7,3

α -аминоизопропилфосфиновая кислота III — из 2 г пикрата этилового эфира α -аминоизопропилфосфиновой кислоты и 40 мл соляной кислоты. Бесцветные кристаллы; 0,6 г; т. пл. 258°. Кристаллизуется из воды с одной молекулой кристаллизационной воды.

Найдено %: C 23,4, 23,2; H 7,5, 7,5; N 9,1, 8,9; P 19,7, 19,8; H₂O 11,7
C₃H₆NPO₃·H₂O. Вычислено %: C 22,9; H 7,6; N 8,9; P 19,7; H₂O 11,7

Этиловый эфир α -амино-вт.-бутилфосфиновой кислоты II — из 14,4 г метилэтилкетона, 28 г диэтилфосфористой кислоты и 60 мл 10% раствора аммиака в этиловом спирте. Светложелтая жидкость; 15,1 г; т. кип. 87—88° при 5 мм; n_D^{20} 1,4397; d_4^{20} 1,0382; MR 53,1; вычислено MR 53,4.

Найдено %: N 6,2, 6,2; P 14,7, 14,8; C 46,2, 46,2; H 9,7, 9,7
C₈H₂₀NPO₃. Вычислено %: N 6,7; P 14,8; C 45,9; H 9,6

Пикрат этилового эфира α -амино-вт.-бутилфосфиновой кислоты — из 3,6 г метилэтилкетона, 7 г диэтилфосфористой кислоты и 15 мл 10% раствора аммиака в этиловом спирте; затем осаждение пикриновой кислотой; светложелтые кристаллы с т. пл. 166°; 6,2 г.

Найдено %: N 3,3, 3,2; P 7,1, 7,2
C₈H₂₀NPO₃·C₆H₂(NO₂)₃OH. Вычислено %: N 3,2; P 7,1

α -амино-вт. бутилфосфиновая кислота IV — из 2 г пикрата этилового эфира α -амино-вт. бутилфосфиновой кислоты и 40 мл соляной кислоты. Бесцветные кристаллы; т. пл. 228°; 0,45 г. Кристаллизуется из воды с одной молекулой кристаллизационной воды.

Найдено %: N 7,9, 7,9; P 18,2, 18,2; H₂O 10,7
C₄H₁₂NPO₃·H₂O. Вычислено %: N 8,2; P 18,1; H₂O 10,5

Пикрат этилового эфира α -аминоциклогексилфосфиновой кислоты V — из 5,7 г циклогексанона, 8 г диэтилфосфористой кислоты, 15 мл 10% раствора аммиака в этиловом спирте и затем из пикриновой кислоты. Светложелтые кристаллы с т. пл. 172°; 5,6 г.

Найдено %: C 41,4, 41,5; H 5,7, 5,4; N 12,2, 12,3; P 6,8, 6,9
C₁₀H₂₂NPO₃·C₆H₂(NO₂)₃OH. Вычислено %: C 41,4; H 5,4; N 12,1; P 6,7

α -аминоциклогексилфосфиновая кислота VI — из 1 г пикрата этилового эфира α -аминоциклогексилфосфиновой кислоты и 20 мл соляной кислоты. Бесцветные кристаллы с т. пл. 238°; 0,35 г. Кристаллизуется с одной молекулой воды.

Найдено %: C 36,8, 36,5; H 7,8, 7,9; N 6,9, 7,0; P 15,6, 15,4; H₂O 9,16
C₆H₁₄NPO₃·H₂O. Вычислено %: C 36,5; H 8,1; N 7,1; P 15,7; H₂O 9,15

Безводное вещество.

Найдено %: C 40,1, 40,2; H 7,7, 7,6
C₆H₁₄NPO₃. Вычислено %: C 40,2; H 7,8

Пикрат этилового эфира α -амино- α -фенилэтилфосфиновой кислоты VII — из 12 г ацетофенона, 14 г диэтилфосфо-

ристой кислоты и 25 мл 10% раствора аммиака в этиловом спирте и затем — пикриновой кислоты. Светложелтые кристаллы с т. пл. 174—175°.

Найдено %: N 11,4, 11,2; P 6,1, 6,4
 $C_{12}H_{20}NPO_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Вычислено %: N 11,5; P 6,4

α -амино- α -фенилэтилфосфиновая кислота VIII — из 1,7 г пикрата этилового эфира α -амино- α -фенилэтилфосфиновой кислоты и 34 мл соляной кислоты. Бесцветные кристаллы с т. пл. 232°. Кристаллизуется с одной молекулой воды.

Найдено %: P 14,6, 14,4; N 6,4, 6,5; H₂O 8,3
 $C_8H_{12}NPO_3 \cdot H_2O$. Вычислено %: P 14,2; N 6,4; H₂O 8,2

Хлоргидрат этилового эфира α -аминодифенилметилфосфиновой кислоты IX — из 13,5 г бензофенона, 10 г диэтилфосфористой кислоты, 23 мл 10% раствора аммиака в этиловом спирте; осажден HCl из эфирного раствора. Бесцветные кристаллы с т. пл. 144°; 3,5 г.

Найдено %: N 4,4, 4,5; P 8,3, 8,0
 $C_{17}H_{23}NPO_3Cl$. Вычислено %: N 3,9; P 8,7

α -аминодифенилметилфосфиновая кислота X — из 1,8 г хлоргидрата этилового эфира α -аминодифенилметилфосфиновой кислоты и 36 мл соляной кислоты. Бесцветные кристаллы с т. пл. 232°; 1,2 г. Кристаллизуется с двумя молекулами воды.

Найдено %: N 4,9, 4,9; P 10,5, 10,3; H₂O 11,8
 $C_{13}H_{14}NPO_3 \cdot 2H_2O$. Вычислено %: N 4,7; P 10,4; H₂O 12,0.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
8 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. И. Кабачник и Т. Я. Медведь, ДАН, 83, № 5 (1952). ² М. И. Кабачник и Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, 635 (1950); 95 (1951).