

Н. Н. МЕЛЬНИКОВ и К. Д. ШВЕЦОВА-ШИЛОВСКАЯ

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ СМЕШАННЫХ ЭФИРОВ ДИТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 21 VII 1952)

Смешанные эфиры тиофосфорных кислот за последние годы привлекли внимание многих исследователей, так как некоторые соединения такого типа нашли применение в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями растений (1-6).

Представляют интерес в этом отношении и некоторые эфиры дитиофосфорной кислоты, хотя последние несколько менее активны, чем эфиры тиофосфорной кислоты.

Для получения эфиров дитиофосфорной кислоты описано небольшое число методов, важнейшим из которых является реакция солей диалкилдитиофосфорной кислоты с галоидопроизводными (7, 8):



Этим методом получено большинство описанных к настоящему времени смешанных эфиров дитиофосфорной кислоты, однако этот метод дает хорошие выходы эфиров только в тех случаях, когда галоид во взятом галоидопроизводном достаточно подвижен.

Нам представлялось интересным изучить реакцию присоединения диалкилдитиофосфорной кислоты по двойной связи непредельных соединений и выяснить возможность получения этим способом смешанных эфиров дитиофосфорной кислоты. Такое присоединение диалкилфосфористых кислот к непредельным соединениям недавно удалось провести А. Н. Пудовику и Б. А. Арбузову (9-13).

В результате проведенных еще в начале 1951 г. опытов удалось установить, что реакция диалкилдитиофосфорной кислоты с непредельными соединениями протекает по схеме:



и с вполне удовлетворительными выходами получают смешанные эфиры дитиофосфорной кислоты. Реакция протекает уже на холоду в присутствии небольших количеств твердого едкого кали. Нами изучено взаимодействие диалкилдитиофосфорных кислот со стиролом, метилакрилатом, акрилонитрилом, винилацетатом, акролеином, эфирами малеиновой кислоты и некоторыми другими соединениями. Полученные нами соединения и их свойства приведены в табл. 1.

Необходимо отметить, что в 1952 г. появилось сообщение (14) о применении данной реакции для синтеза эфиров дитиофосфорной кислоты,

Смешанные эфиры дитиофосфорной кислоты

Исходное соединение		Выход в %	Т-ра в ° и давл, в мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Анализ на фосфор	
диалкилдитиофосфорная к-та	олефин					вычислено	найдено
$(CH_3O)_2PS_2H$	$\begin{array}{c} CH-COOC_2H_5 \\ \\ CH-COOC_2H_5 \end{array}$	50	160—170/3,5	1,4960	1,2076	9,36	8,95; 8,5
$(C_2H_5O)_2PS_2H$	$\begin{array}{c} CH-COOC_2H_5 \\ \\ CH-COOC_2H_5 \end{array}$	59	157—162/3	1,4910	1,1742	8,65	8,62; 8,5
$(C_3H_7O)_2PS_2H$	$\begin{array}{c} CH-COOC_2H_5 \\ \\ CH-COOC_2H_5 \end{array}$	27	145/0,1	1,4880	1,1706	8,03	8,3; 8,42
$(i-C_2H_7O)_2PS_2H$	$\begin{array}{c} CH-COOC_2H_5 \\ \\ CH-COOC_2H_5 \end{array}$	39	151/4	1,5440	1,0702	8,03	8,32; 8,3
$(C_4H_9O)_2PS_2H$	$\begin{array}{c} CH-COOC_2H_5 \\ \\ CH-COOC_2H_5 \end{array}$	40	125—128/0,025	1,4861	1,1078	7,5	7,72; 7,92
$(i-C_4H_9O)_2PS_2H$	$\begin{array}{c} CH-COOC_2H_5 \\ \\ CH-COOC_2H_5 \end{array}$	15	117—130/0,04	1,4855	1,0642	7,5	7,94; 7,84
$(C_2H_5O)_2PS_2H$	$CH_2=CH-CN$	33	137—142/3,5	1,5195	1,1704	13,09	12,75; 12,88
$(C_3H_7O)_2PS_2H$	$CH_2=CH-CN$	30	116—120/0,05	1,5068	1,0505	11,7	11,98; 11,71
$(C_4H_9O)_2PS_2H$	$CH_2=CH-CN$	27,5	121—3/0,03	1,5050	1,0816	10,5	10,51; 10,61
$(i-C_4H_9O)_2PS_2H$	$CH_2=CH-CN$	44	122—3/0,05	1,5010	1,0986	10,5	10,81; 11,0
$(CH_3O)_2PS_2H$	$CH_2=CH-COOCH_3$	38	100—103/2	1,5252	1,1558	12,71	13,3; 13,4
$(C_2H_5O)_2PS_2H$	$CH_2=CH-COOCH_3$	71	115—7/1,5	1,4948	1,1517	11,4	11,37; 11,34
$(C_3H_7O)_2PS_2H$	$CH_2=CH-COOCH_3$	46	80—81/0,05	1,5075	1,0984	12,85	12,9; 13,0
$(i-C_3H_7O)_2PS_2H$	$CH_2=CH-COOCH_3$	50	72—74/0,1	1,4335	1,846	10,32	10,9; 10,84
$(i-C_4H_9O)_2PS_2H$	$CH_2=CH-COOCH_3$	43	104/0,075	1,4858	1,0926	9,43	9,96; 10,1
$(C_4H_9O)_2PS_2H$	$CH_2=CH-COOCH_3$	25	109/0,4	1,4915	1,0915	10,91*	10,22; 10,48
$(CH_3O)_2PS_2H$	$CH_2=CH-C_6H_5$	50	128—132/0,45	1,5705	1,2108	11,82	11,5; 11,65
$(C_2H_5O)_2PS_2H$	$CH_2=CH-C_6H_5$	35	135—137/0,15	1,5498	1,1444	10,67	11,0; 11,28
$(C_3H_7O)_2PS_2H$	$CH_2=CH-C_6H_5$	28	129—131/0,1	1,5381	1,0990	9,73	9,82; 9,92
$(i-C_3H_7O)_2PS_2H$	$CH_2=CH-C_6H_5$	38,5	121—124/0,2	1,5365	1,0966	9,73	9,81; 9,95
$(C_4H_9O)_2PS_2H$	$CH_2=CH-C_6H_5$	13	137—140/0,025	1,5320	1,0890	8,94	8,82; 8,8

Таблица 1 (продолжение)

Исходное соединение		Выход в %	Т-ра в ° и давл. в мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Анализ на фосфор	
диалкилдитиофосфорная к-та	олефин					вычислено	найдено
$(i-C_4H_9O)_2PS_2H$	$CH_2=CH-C_6H_5$	17,5	117—122/0,04	1,5301	1,0860	8,94	9,1; 9,18
$(CH_3O)_2PS_2H$	$CH_2=CH-COOCH_3$	67	145/3	1,5160	1,2625	12,69	12,71; 12,78
$(C_2H_5O)_2PS_2H$	$CH_2=CH-COOCH_3$	83	167/1,5	1,5050	1,1911	11,38	11,92; 11,98
$(i-C_4H_9O)_2PS_2H$	$CH_2=CH-COOCH_3$	58	124—129/0,2	1,4915	1,1162	9,43	9,62; 9,72
$(CH_3O)_2PS_2H$	$CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$	38	133—135/2	1,5100	1,2330	12,01	12,01; 11,8
$(C_2H_5O)_2PS_2H$	$CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$	59	154,5/5	1,4995	1,1577	10,95	11,31; 11,35
$(i-C_3H_7O)_2PS_2H$	$CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$	47	84—85/0,02	1,4935	1,1203	9,84	10,15; 10,28
$(i-C_4H_9O)_2PS_2H$	$CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$	56	115—116/0,04	1,4915	1,1138	9,05	9,32; 9,16
$(C_4H_9O)_2PS_2H$	$CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$	38	110/0,025	1,4918	1,1132	9,05	8,8; 9,14
$(i-C_3H_7O)_2PS_2H$	$CH_2=CHCHO$	37	74/0,15	1,5040	1,1348	11,5	11,9; 11,28

* Полученное соединение при перегонке декарбоксилируется, содержание фосфора вычислено на декарбоксилированный эфир.

что побудило нас ускорить опубликование настоящего исследования. Следует отметить, что реакция присоединения диалкилдитиофосфорной кислоты к непредельным соединениям изучена нами на 31 примере, тогда как американскими авторами всего лишь на 6 примерах.

Экспериментальная часть

Получение смешанных эфиров дитиофосфорной кислоты почти для всех соединений проводилось в следующих стандартных условиях: к 1 молю олефина постепенно при хорошем перемешивании прибавлялся 1 моль диалкилдитиофосфорной кислоты. Прибавление проводилось с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не повышалась выше 40—45°. По окончании прибавления всего количества диалкилдитиофосфорной кислоты реакционная смесь выдерживалась при комнатной температуре до прекращения изменения содержания свободной диалкилдитиофосфорной кислоты, содержание которой определялось в специальных пробах титрованием 0,1 *N* едким натром. Далее от реакционной смеси отгонялся непрореагировавший олефин, и остаток фракционировался в вакууме.

Исходные диалкилдитиофосфорные кислоты получались взаимодействием пентасернистого фосфора с соответствующим спиртом (15).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Мельников, А. Я. Мандельбаум, П. В. Попов, ДАН, 71, 185 (1950). ² Н. Н. Мельников, П. В. Попов, XIX пленум секции защиты растений ВАСХНИЛ, тезисы докладов, 4, Сталинабад, 1949, стр. 20. ³ Н. Н. Мельников, Тр. XX пленума секции защиты растений ВАСХНИЛ, М., 1952, стр. 3. ⁴ П. В. Попов, там же, стр. 200. ⁵ П. И. Митрофанов, Т. М. Демосбо, Бюлл. Всесоюзн. н.-и. ин-та чая и субтропических культур, № 2, (1951). ⁶ В. Torpley, Chem. and Ind., No. 53, 859 (1950). ⁷ П. С. Пищемука, ЖРХО, 44, 1406 (1912). ⁸ Ам. пат. 2 494 126, 10 I 1950 (С. А., 44, 3515 (1950)). ⁹ А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 522 (1949). ¹⁰ А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, ЖОХ, 21, 1837 (1951). ¹¹ А. Н. Пудовик, ЖОХ, 22, 462 (1952). ¹² А. Н. Пудовик, Ю. П. Китаев, ЖОХ, 22, 46 (1952). ¹³ А. Н. Пудовик, ЖОХ, 22, 473 (1952). ¹⁴ G. R. Norman, W. M. Le Suer, T. W. Mastin, J. Am. Chem. Soc., 74, 161 (1952). ¹⁵ T. W. Mastin, G. R. Norman, E. A. Weilmunster, J. Am. Chem. Soc., 67, 1662 (1945).