

А. Н. ПУДОВИК

СИНТЕЗ АМИНОФОСФИНОВЫХ И АМИНОТИОФОСФИНОВЫХ
ЭФИРОВ

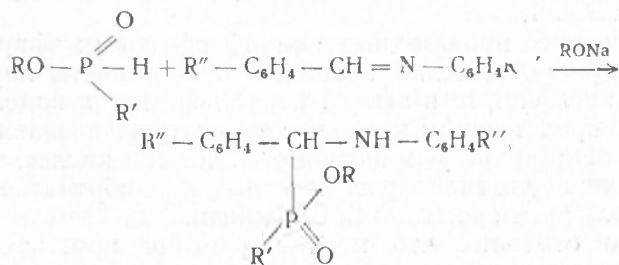
(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 30 VI 1953)

В ряде предыдущих сообщений нами был предложен и описан новый, весьма простой и удобный метод синтеза замещенных при азоте эфиров β -аминофосфиновых кислот⁽¹⁾. Сущность метода заключается в присоединении диалкилфосфористых кислот к замещенным имиnam жирного и ароматического рядов. Реакции проводятся в присутствии алкоголятов щелочных металлов. Как известно, имины являются весьма реакционноспособным классом органических соединений, легко присоединяющих по двойной азот-углеродной связи различные реагенты, обладающие нуклеофильным характером. Так например, описано присоединение к одному из простейших ароматических иминов — бензальанилину малонового эфира — нитрометана, кетонов, синильной кислоты и др. Образуются различные производные замещенных ароматических аминов общего типа $C_6H_5 - CHR - NH - C_6H_5$, где $R = CN, CH_2NO_2$ и т. д.

Нами в предыдущих сообщениях было описано присоединение диалкилфосфористых кислот к бензальанилину и его различным производным, содержащим замещающие группы в бензальных ядрах, находящихся при атоме азота и углерода. Были получены продукты присоединения диметилфосфористой и диэтилфосфористой кислот к бензальанилину, бензальанилидину, бензальнафтиламину, диметиламинобензальанилину, *o*-, *m*- и *n*-бензальтолуидинам, *o*- и *m*-нитробензальанилину, *n*-метил и *n*-изопропилбензальанилину и др. Выходы эфиров замещенных β -аминофосфиновых кислот составляли в большинстве опытов от 70 до 90%.

При дальнейшем развитии этих исследований нами было найдено, что не только диалкилфосфористые кислоты, но и кислые эфиры алкил- и арилфосфинистых кислот, а также кислые эфиры тиофосфористых кислот в присутствии алкоголятов щелочных металлов легко присоединяются к различным имиnam.

Целый ряд ранее неизвестных эфиров замещенных β -аминофосфиновых кислот получен нами присоединением к ароматическим имиnam этилового и бутилового эфиров этилфосфинистой кислоты и этилового эфира фенилфосфинистой кислоты. Реакции протекают по уравнению:



где $R = C_2H_5$ и C_4H_9 ; $R' = C_2H_5$ и C_6H_5 .

Таблица 1

Формула	Т. пл. в°	Выход в %	Фосфор в %	
			найд.	выч.
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{P}=\text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	85	63,0	9,9	10,2
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{P}=\text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	123	45,7	8,7; 8,8	8,9
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \text{ (н)} \\ \\ \text{P}=\text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	111,5—112	61,0	9,4	9,8
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{P}=\text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	100	82,3	9,5	9,4
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3 \text{ (н)} \\ \\ \text{P}=\text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	107—108	78,1	8,5	8,6
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{P}=\text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	176	52,6	8,9; 9,1	8,8
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{P}=\text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	157—158	71,0	8,2; 8,3	8,2
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3 \text{ (н)} \\ \\ \text{P}=\text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	174—175	56,8	8,6; 8,8	8,5
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \text{ (н)} \\ \\ \text{P}=\text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$				

Температуры плавления, выходы полученных продуктов присоединения и результаты анализов на содержание в них фосфора представлены в табл. 1.

Все полученные производные аминоксифиновых эфиров представляют собой кристаллические вещества белого цвета, хорошо растворимые в горячем спирте и эфире, нерастворимые в воде.

В табл. 2 представлены выходы, температуры плавления и результаты анализов эфиров β-аминоксифиновых кислот, полученных присоединением диэтилтиофосфористой и дибутилтиофосфористой кислот к различным ароматическим иминам.

Интересно отметить, что не все реакции протекают одинаково гладко. Нам, например, не удалось получить в кристаллическом

Таблица 2

	Т. пл. в °	Выход в %	Фосфор в %		Сера в %	
			найд.	выч.	найд.	выч.
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 (n)$ $\text{S}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	48	43,2	8,4; 8,3	8,5	9,0	8,8
$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{S}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	100— 100,5	60,0	8,5; 8,0	8,2	8,7	8,5
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 (n)$ $\text{S}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	67	62,3	8,8; 8,8	8,9	9,4	9,2
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 (m)$ $\text{S}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	77—78	52,2	8,9; 9,2	8,9	9,0	9,2
$(M)-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 (M)$ $\text{S}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	84—85	50,0	8,6; 8,8	8,6	9,1	8,8
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_{10}\text{H}_7$ $\text{S}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	136,5	54,1	8,2; 8,3	8,0	8,5	8,2
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{S}=\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	53	78,3	8,0; 8,3	7,9	8,2; 8,4	8,2
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3 (n)$ $\text{S}=\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	45—46	63,2	7,0; 7,3	7,4	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{S}=\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	80	81,2	6,9; 7,2	7,1	—	—
$(M)\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 (M)$ $\text{S}=\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	57—58	73,0	7,2; 7,3	7,4	—	—
$n-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{S}=\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	36	61,3	7,7; 7,9	7,7	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 (n)$ $\text{S}=\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	75,5	71,8	7,7; 7,8	7,7	7,9	7,9
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 (m)$ $\text{S}=\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	47—47,5	65,6	7,9; 7,8	7,7	7,7; 8,9	7,9
$(n)-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{S}=\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	67—68	83,1	7,4; 7,5	7,3	—	—

состоянии продуктов присоединения диэтилтиофосфористой кислоты к бензальанину и некоторым из его производных, в то время как реакции присоединения к ним дибутилтиофосфористой кислоты протекают очень легко и продукты присоединения были получены с хорошими выходами. Для получения совершенно чистых продуктов в последнем случае достаточно обычно одной или двух перекристаллизаций сырых продуктов из спирта. Значительно труднее поддаются

очистке продукты присоединения к анилам эфиров фосфинистых кислот. Кристаллизация в большинстве случаев идет лишь очень медленно и получение продуктов присоединения в чистом состоянии достигается лишь путем многократной перекристаллизации. Естественно, за счет потерь при перекристаллизациях снижаются выходы β -аминофосфиновых эфиров. Как и в ранее описанных опытах с диалкилфосфористыми кислотами, реакции присоединения к имидам кислых эфиров фосфинистых кислот и диалкилтиофосфористых кислот проводились в присутствии алкоголятов щелочных металлов, содержащих те же радикалы, которые имеются и в эфирных группах присоединяющихся кислых фосфористых эфиров. Этим исключается возможный обмен радикалов между спиртом и фосфористым эфиром в процессе протекания реакции, чем обеспечивается чистота образующихся продуктов присоединения β -аминофосфиновых и β -аминотиофосфиновых эфиров.

В выполнении настоящей работы принимала участие Э. Тихонова.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
22 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Пудовик, ДАН, 83, № 6, 865 (1952); А. Н. Пудовик, М. В. Корчемкина, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 940 (1952).