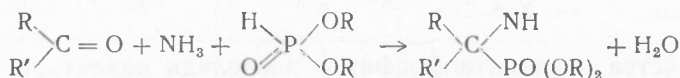


М. И. КАБАЧНИК, Т. Я. МЕДВЕДЬ и Т. А. МАСТРЮКОВА

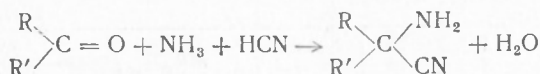
СИНТЕЗ ЭФИРОВ α -АМИНОАЛКИЛТИОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 18 VII 1953)

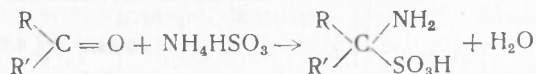
В наших работах ⁽¹⁾ было показано, что альдегиды и кетоны реагируют в спиртово-аммиачной среде с диалкилфосфитами с образованием эфиров α -аминоалкилфосфиновых кислот:



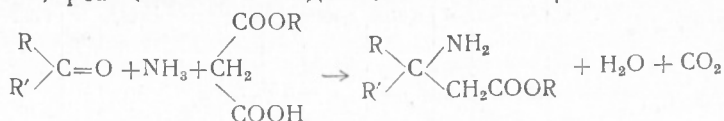
Реакция проводится при нагревании в запаянных трубках до 100° в течение нескольких часов. Омылением эфиров α -аминоалкилфосфиновых кислот легко получаются свободные кислоты. Описанная реакция имеет сходство с известной реакцией образования аминонитрилов из альдегидов или кетонов, аммиака и синильной кислоты ⁽²⁾ или, по Н. Д. Зелинскому ⁽³⁾, из альдегидов или кетонов и хлористого аммония и цианистого калия:



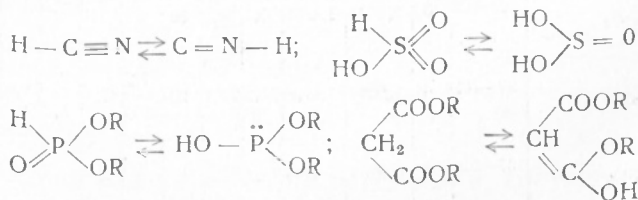
К этому же типу реакций относится синтез α -аминосulьфоновых кислот из альдегидов и бисульфита аммония ⁽⁴⁾:



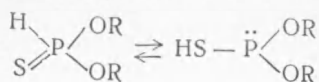
или, наконец, реакция В. М. Родионова — синтез β -аминокислот ⁽⁵⁾:



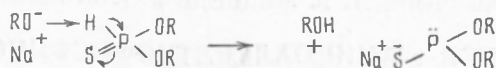
Общим признаком перечисленных реакций является то, что в них участвуют аммониевые соли кислот, способных к таутомерным превращениям по диадному или триадному типу:



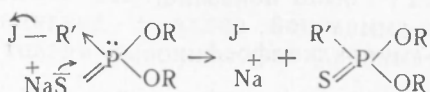
Как показали М. И. Кабачник и Т. А. Мазрюкова⁽⁶⁾, к таким кислотам также относятся диалкилтиофосфаты:



Таутомерное равновесие у этих веществ в сильной степени смещено в сторону формы с пятивалентным фосфором. Однако при действии, например, алкоголята натрия они образуют соли, содержащие трехвалентный фосфор:



которые при алкилировании образуют производные алкилфосфиновых кислот с пятивалентным атомом фосфора:



Эти свойства диалкилтиофосфитов позволяли надеяться, что в реакции с карбонильными соединениями и аммиаком они должны образовывать эфиры соответствующих аминотиофосфиновых кислот:

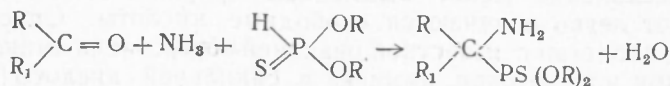


Таблица 1

Формула	Т. кип. в °	Давление в мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	$M_R D$		Анализы (в %)								
					Выход в %		C		H		N		P		
					найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{PS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	83—84	5	1,0543	1,4760	56,3	56,4	53	39,8 40,1	39,8	8,8 8,6	8,5	6,4 6,6	6,6	14,4 14,2	14,7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{PS}(\text{OC}_2\text{H}_7-t)_2 \end{array}$	87—88	4	0,0108	1,4665	65,5	65,4	80	45,1 45,2	45,2	8,8 8,9	9,2			12,9 13,0	13,0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{PS}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2 \end{array}$	120—122	5	1,0019	1,4722	74,8	74,7	24							11,8 11,7	11,6
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{PS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	95—96	6	1,0492	1,4808	60,9	61,0	38	43,1 43,1	42,7	9,3 9,2	9,9	6,2 6,1	6,2	13,8 13,8	13,8
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{PS}(\text{OC}_2\text{H}_7-t)_2 \end{array}$	101—103	3	1,0204	1,4740	70,1	69,7	56					5,4 5,6	5,5	12,3 12,2	12,2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{PS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	99—101	4	1,0255	1,4798	70,2	70,1	26	47,9 48,0	47,4	9,9 9,8	9,5			12,1 12,1	12,3
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{PS}(\text{OC}_2\text{H}_7-t)_2 \end{array}$	107—108	3	0,9931	1,4745	79,4	79,6	45					4,4 4,3	5,0	11,0 11,1	11,1

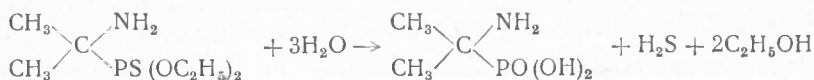
Опыт полностью подтвердил это предположение. Реакция диалкилтиофосфитов с альдегидами, кетонами и аммиаком протекает более гладко, чем реакция диалкилфосфитов. Мы проводили ее при нагревании смеси эквивалентных количеств альдегида или кетона, диалкилтиофосфита и 10% абсолютно-спиртового аммиака (50% избыток) в запаянной стеклянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 3 час. Затем спирт и избыток аммиака отгонялись, а остаток перегонялся в вакууме. В случае реакции с бензальдегидом и ацетофеноном нагревание продолжалось в течение 6 час.; продукты реакции выделялись в виде пикратов. Исходные диалкилтиофосфиты синтезировались нами реакцией гексасульфида фосфора со спиртами по М. И. Кабачнику и Т. А. Мастрюковой⁽⁷⁾.

Список веществ, синтезированных реакцией диалкилтиофосфитов с аммиаком и альдегидами или кетонами, их константы и результаты анализов приведены в табл. 1 и 2.

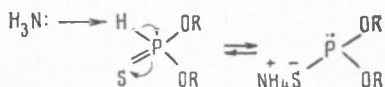
Таблица 2

Формула	Т. пл. в°	Выход в %	Анализ на P в %		Анализ на N в %	
			найд.	выч.	найд.	выч.
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{NH}_2\text{HOC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3 \\ \text{PS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	175—178	41	6,4; 6,3	6,4	2,9; 2,7	2,9
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{NH}_2\text{HOC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3 \\ \text{PS}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-}l)_2 \end{array}$	174	33	5,9; 5,8	6,0	2,8; 2,8	2,7
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{NH}_2\text{HOC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3 \\ \text{PS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	169—171	42	6,2; 6,3	6,2	2,7; 2,9	2,8
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{NH}_2\text{HOC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3 \\ \text{PS}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-}l)_2 \end{array}$	170	31	5,6; 5,6	5,8	—	—

Строение полученных веществ нами было доказано на примере эфира α-аминоизопропилтиофосфиновой кислоты. Именно, при омылении этого эфира нагреванием с соляной кислотой (1:1) в запаянной трубке при 120° получена α-аминоизопропилфосфиновая кислота, синтезированная ранее Т. Я. Медведь и М. И. Кабачником⁽⁸⁾. Оба препарата оказались тождественными.

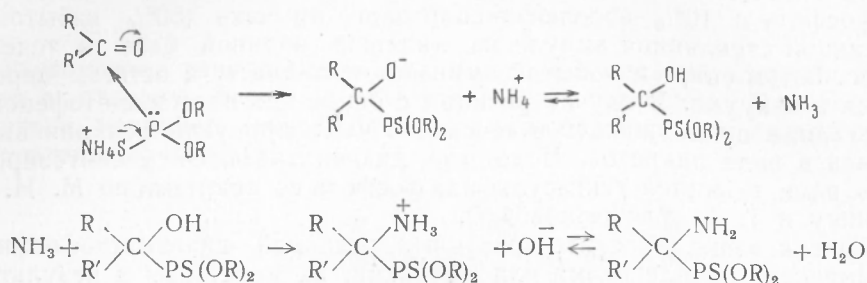


Что касается механизма реакции, то можно полагать, что в спиртово-аммиачном растворе диалкилтиофосфит образует соответствующую аммониевую соль:

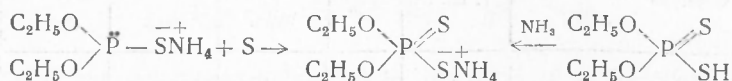


Эта последняя реагирует с карбонильными соединениями с переносом реакционного центра, подобно тому, как протекает алкилиро-

вание диалкилтиофосфита натрия, упомянутое выше. Обменная реакция с аммиаком завершает образование эфира α -аминотиофосфиновой кислоты:



Наличие аммониевой соли строения $NH_4^+ S^- - P(OR)_2$ в спиртово-аммиачном растворе диалкилтиофосфита доказывается тем, что в этом растворе при нагревании до 100° растворяется сера; образуется аммониевая соль диалкилдитиофосфорной кислоты, которая была выделена и охарактеризована:



Эта же соль нами была приготовлена из заведомого диалкилдитиофосфата и аммиака. В обоих случаях и в смешанной пробе т. пл. $162-163^\circ$.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
13 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, ДАН, **83**, № 5, 689 (1952); М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, № 5 (1953). ² A. Strecker, App., **75**, 27 (1850). ³ Н. Д. Зелинский, Ber., **39**, 1722 (1906); ЖРФХО, **38**, 722 (1906); **40**, 790, 792 (1908). ⁴ H. Backer, H. Mulder, Rec., **52**, 454 (1933); **53**, 1120 (1934). ⁵ В. М. Родионов, Е. Ф. Малевинская, Ber., **59**, 2952 (1926); В. М. Родионов, Усп. хим., **3**, 373 (1951). ⁶ М. И. Кабачник, Т. А. Мاستрюкова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 163 (1953). ⁷ М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, там же, № 4, 727 (1952). ⁸ Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, ДАН, **84**, № 4, 717 (1952).