Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 5

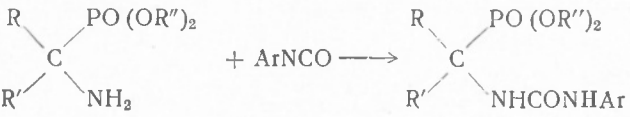
ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР М. И. КАБАЧНИК и Т. Я. МЕДВЕДЬ

ПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОАЛКИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ. РЕАКЦИЯ ЭФИРОВ АМИНОАЛКИЛФОСФИНОВЫХ И ТИОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ С АРИЛИЗОЦИАНАТАМИ

В предыдущих работах мы показали, что эфиры аминоалкилфосфиновых кислот легко синтезируются реакцией диалкилфосфитов, альдегидов или кетонов и аммиака [1]. Иногда эти эфиры удется выделить перегонкой продуктов реакции в вакууме [2], в большинстве же случаев их приходится выделять через соли — хлоргидраты или пикраты [3]. Эти соли не всегда хорошо кристаллизуются, так что выделение эфиров аминоалкилфосфиновых кислот иногда требует значительных усилий. Поэтому представляется существенным иметь в своем распоряжении хорошо кристаллизующиеся, обладающие характерными температурами плавления и легко и количественно выделяемые из раствора производные эфиров аминоалкилфосфиновых кислот, которые могли бы служить для целей идентификации и анализа.

В настоящей работе мы синтезировали производные эфиров аминоалкилфосфиновых кислот и арилизоцианатов, образующиеся по известной общей реакции



В качестве арилизоцианатов мы использовали фенилизоцианат и α-нафтилизоцианат. При смешении эфира аминоалкилфосфиновой кислоты с арилизоцианатом реакционная смесь разогревается, температура поднимается до 70—90°, и в некоторых случаях сразу, а в некоторых — после нагревания в течение 2—3 мин. на кипящей водяной бане по охлаждении смесь застывает в твердую кристаллическую массу. Кристаллы легко отмываются от избытка арилизоцианата петролейным эфиром, и сразу получается достаточно чистый продукт, имеющий после одной перекристаллизации (из петролейного эфира) постоянную и резкую температуру плавления. Выходы почти количественные.

При применении фенилизотиоцианата также легко образуются соответствующие производные тиомочевины.

В табл. 1 приведены полученные таким образом производные эфиров α-аминоэтил-, изопропил- и бензилфосфиновой кислот.

Аналогичные хорошо кристаллизующиеся производные образуют с изоцианатами и изотиоцианатами эфиры аминоалкилтиофосфиновых кислот:



Таблица 1

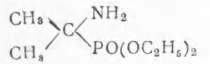
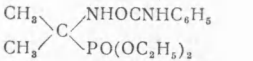
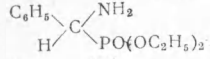
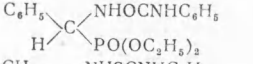
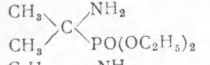
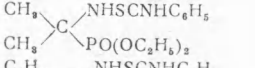
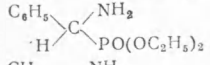
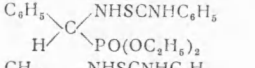
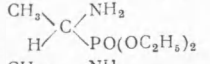
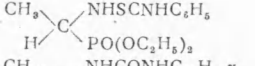
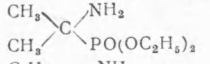
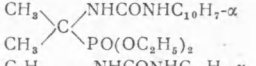
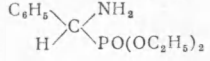
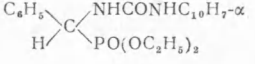
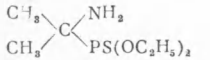
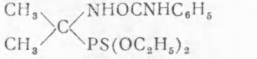
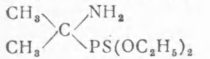
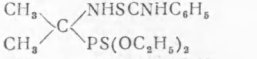
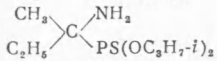
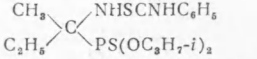
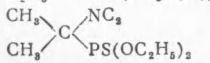
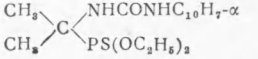
Эфир аминоалкилфосфиновой кислоты	Арилизоцианат	Продукт реакции	Т. пл. в °С	C найд.	C выч.	H найд.	H выч.	N найд.	N выч.	P найд.	P выч.	S найд.	S выч.	Выход, %
	C_6H_5NCO		139—140							9,6; 9,4	9,8			98,7
	C_6H_5NCO		147—148	59,5; 59,8	59,7	6,4; 6,5	6,4			8,5; 8,8	8,5			99
	C_6H_5NCS		98	51,1; 51,3	50,9	7,0; 7,2	7,0	9,1; 9,0	8,5	9,2; 9,3	9,4	9,6; 10,1	9,7	94
	C_6H_5NCS		172—173	57,1; 56,9	57,1	6,1; 6,1	6,1	7,5; 7,5	7,4	8,2; 8,3	8,2	8,4; 8,8	8,5	95
	C_6H_5NCS		142—143	49,3; 49,2	49,4	6,7; 6,6	6,7			10,0; 9,9	9,8	10,0; 10,1	10,1	97,4
	$C_{10}H_7NCO$-α		153—154	59,6; 59,8	59,3	6,9; 7,0	6,9	7,7; 7,7	7,7	8,6; 8,5	8,5			99
	$C_{10}H_7NCO$-α		182—183							7,5; 7,3	7,5			99,7

Таблица 2

Эфир аминоалкилтиофосфиновой кислоты	Арилизоцианат	Продукт реакции	Т. пл. в °С	C найд.	C выч.	H найд.	H выч.	N найд.	N выч.	P найд.	P выч.	S найд.	S выч.	Выход, %
	C_6H_5NCO		147—148	51,0; 50,9	50,9	7,1; 7,0	7,0			9,1; 9,0	9,3	9,6; 9,8	9,7	76
	C_6H_5NCS		103	48,5; 48,6	48,5	6,6; 6,6	6,7	8,4; 8,4	8,1	8,7; 8,6	8,9	18,6; 18,4	18,5	69,5
	C_6H_5NCS		72	52,5; 52,4	52,6	7,6; 7,5	7,5			8,0; 8,1	8,0	16,5; 16,9	16,5	45,1
	$C_{10}H_7NCO$-α		166—167	57,1	56,8	6,6	6,6			7,8; 7,9	8,1	8,6	8,4	79,3

В табл. 2 приведены соответствующие производные эфиров изопропиламинотиофосфиновой и втор. бутиламинотиофосфиновой кислот.

Таким образом, в реакции с арилизоцианатами и арилизотиоцианатами амино-группа эфиров аминоалкилфосфиновых и тиофосфиновых кислот проявляет высокую реакцинную способность.

Из эфиров аминоалкилфосфиновых кислот, использованных в настоящей работе, этиловый эфир α-аминобензилфосфиновой кислоты ранее был описан лишь в виде хлористоводородной соли. Он выделялся нами из соли (8,4 г) растворением в минимальном количестве воды и добавлением при 0° насыщенного раствора соды. Свободное основание извлекалось эфиром, и после высушивания и разгонки оно получалось (5 г) в виде бесцветной прозрачной жидкости с т. кип. 149° при 3 мм; n_D^{20} 1,5121; d_4^{20} 1,1463; вычислена *MR* 63,69, найдена 63,72. Выход 68,5%.

Найдено %: P 12,8; 12,6

$C_{11}H_{18}NPO_3$. Вычислено %: P 12,6

Остальные исходные вещества синтезировались ранее описанным нами способом.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
15 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, ДАН, **83**, № 5, 689 (1952); Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, ДАН, **84**, № 4, 717 (1952). [2] Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 314 (1954). [3] М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, там же, № 5, 868 (1953).