Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 4

ХИМИЯ

Академик Б. А. АРБУЗОВ и Д. Х. ЯРМУХАМЕТОВА

ЭФИРЫ ДИМЕТИЛАМИДОФОСФОРИСТОЙ И ДИМЕТИЛАМИДОТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТ

Несмотря на большое число работ, посвященных синтезу и изучению свойств производных алкиламидо- и диалкиламидофосфористой, фосфорной, тиофосфорной и фосфиновых кислот ([1]), хлориды диметиламидофосфористой кислоты, диметиламидотиофосфорной кислоты и их эфиры в литературе не описаны. Между тем эти соединения могут служить исходными веществами для дальнейших синтезов амидных производных различных типов органических производных фосфора (замещенных амидов фосфиновых кислот, производных пирофосфористой и тиопирофосфорной кислот и др.).

В настоящем сообщении приводятся данные по синтезу эфиров диметиламидофосфористой кислоты и эфиров диметиламидотиофосфорной кислоты.

Взаимодействие треххлористого фосфора с диметиламином приводит к образованию хлорангидрида диметиламидофосфористой кислоты

$$2\,(CH_3)_2NH + PCl_3 \rightarrow (CH_3)_2NPCl_2 + (CH_3)_2NH\cdot HCl.$$

Действием спиртов на хлорид в присутствии триэтиламина были получены эфиры диметиламидофосфористой кислоты, константы которых и выходы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Формула	Т. кип. в °С	P в мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		P, в %		Выход в %
					найд.	выч.	найд.	выч.	
$(CH_3)_2NP(OCH_3)_2$	50—51	45	1,4288	0,9820	35,95	35,93	22,76	22,63	40
$(CH_3)_2NP(OC_2H_5)_2$	46,5	9	1,4260	0,9387	45,04	45,15	18,73	18,79	72
$(CH_3)_2NP(OC_3H_7)_2$	70	10	1,4327	0,9227	54,33	54,40	16,14	16,06	75
$(CH_3)_2NP(OC_3H_7\text{-}i)_2$	54	10	1,4202	0,8998	54,30	54,40	16,24	16,06	53
$(CH_3)_2NP(OC_4H_9)_2$	95—96	10	1,4340	0,9120	63,20	63,64	14,13	14,03	70
$(CH_3)_2NP(OC_4H_9\text{-}i)_2$	84—85	10	1,4285	0,8985	63,56	63,64	14,23	14,03	82
$(CH_3)_2NP(OC_6H_{13})_2$	133—134	4	1,4440	0,8965	82,07	82,11	11,28	11,19	60
$(CH_3)_2NP(OC_7H_{15})_2$	144	2,5	1,4475	0,8944	91,20	91,35	10,21	10,16	20
$(CH_3)_2NP(OC_8H_{17})_2$	165	3	1,4490	0,8883	100,55	100,58	9,37	9,31	61
$(CH_3)_2NP(OC_9H_{19})_2$	150,5	0,025	1,4492	0,8808	109,96	109,82	8,59	8,58	18

Присоединением серы к полученным эфирам были синтезированы эфиры диметиламидотиофосфорной кислоты. Константы эфиров и выходы их представлены в табл. 2.

Согласно данным Михаэлиса ([2]), амидоэфиры фосфористой кислоты под действием иодистых алкилов могут превращаться в амиды фосфиновых кислот.

$$(R_2N)_2\,POR'R''J \rightarrow (R_2N)_2\,P\,(R'')\,(OR')\,X \rightarrow R'X + (R_2N)_2\,P\,(O)\,R''.$$

Таблица 2

Формула	Т. кип. в °С	P в мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найд.	MR_D выч.	P, в % найд.	P, в % выч.	Выход в %
$(CH_3)_2NP(S)(OCH_3)_2$	80	11	1,4728	1,1303	41,93	41,84	18,24	18,34	75,7
$(CH_3)_2NP(S)(OC_2H_5)_2$	93	13	1,4632	1,0576	51,32	51,07	15,65	15,74	76,6
$(CH_3)_2NP(S)(OC_3H_7)_2$	113—114	10	1,4620	1,0196	60,66	60,31	13,77	13,77	55,5
$(CH_3)_2NP(S)(OC_3H_7\text{-}i)_2$	93—94	10	1,4500	1,0013	60,38	60,31	13,79	13,77	73
$(CH_3)_2NP(S)(OC_4H_9)_2$	128—130	10	1,4629	0,9975	69,84	69,55	12,18	12,25	60
$(CH_3)_2NP(S)(OC_4H_9\text{-}i)_2$	121,5—122	10	1,4550	0,9842	69,74	69,55	12,37	12,25	65

Проведенные нами опыты действия на эфиры диметиламидофосфористой кислоты иодистого метила и иодистого этила не привели к ожидаемым продуктам — диметиламиду метилфосфиновой и диметиламидоэтилфосфиновой кислот. Из продуктов реакции были выделены лишь соли соответствующих четырехзамещенных аммониевых оснований.

Получение хлорангидрида диметиламидофосфористой кислоты. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, холодильником и капельной воронкой, помещалось 687,5 г треххлористого фосфора в 700 мл сухого эфира. К охлажденному до —2° раствору в течение 2 час. прибавлялся эфирный раствор диметиламина (450 г в 500 мл эфира). Перемешивание продолжалось 4 часа при комнатной температуре, на следующий день осадок был отделен, эфир отогнан и остаток перегнан в вакууме. Хлорангидрид кипит при 40°/10 мм, дымит на воздухе. Удельный вес и n_D определить точно трудно. d_4^{20} 1,2644; n_D^{20} 1,4980.

Найдено %: P 21,23
$C_2H_6PN_2Cl_2$. Вычислено %: P 21,23

Выход 420 г, или 58% теории.

Получение эфиров диметиламидофосфористой кислоты. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой помещался метиловый спирт (21 г), триэтиламин (46 г) и 200 мл сухого эфира. При охлаждении до 0° прикапывался эфирный раствор хлорангидрида (55 г хлорангидрида и 50 мл эфира). Реакция идет энергично. Перемешивание продолжалось при комнатной температуре 6 час. После отделения осадка, отгонки эфира и перегонки в вакууме был получен диметиловый эфир диметиламидофосфористой кислоты. Бесцветная жидкость с неприятным запахом.

Аналогичным образом были получены другие эфиры диметиламидофосфористой кислоты.

Получение хлорангидрида диметиламидотиофосфорной кислоты. В колбу с обратным холодильником помещалось 12,3 г хлорангидрида и 2,7 г порошкообразной серы. К нагретой до 110° реакционной смеси прибавлялось небольшое количество треххло-

ристого алюминия. Реакция идет с выделением тепла (температура до 138°). Разгонка дала хлорангидрид диметиламидотиофосфорной кислоты с т. кип. 77,5/10 мм; d_4^{20} 1,3731; n_D^{20} 1,5390. MR_D вычислено 40,05, найдено 40,80.

Найдено %: P 17,40
$C_2H_6NSCl_2$. Вычислено %: P 17,42

Выход 10 г, или 66,6% теории.

Получение эфиров диметиламидотиофосфорной кислоты. К 6 г диметилового эфира диметиламидофосфористой кислоты прибавлено 1,4 г серы. Реакция идет энергично. Разгонка в вакууме дала ожидаемый эфир. Выход 5,6 г, или 75,7% теории.

Действие иодистого этила на диэтиловый эфир диметиламидофосфористой кислоты. При приливании иодистого этила к эфиру разогревания не наблюдалось, при нагревании при 130° началась реакция, температура поднялась до 225° и началась кристаллизация. Кристаллы растворялись в спирте и высаживались эфиром, т. пл. 283°. Фосфора не содержат.

Найдено %: J 54,91
$C_2H_{16}NJ$. Вычислено %: J 55,41

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

Поступило
6 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, 1950, p. 278. [2] Michaelis, Ann., **326**, 129 (1903).