



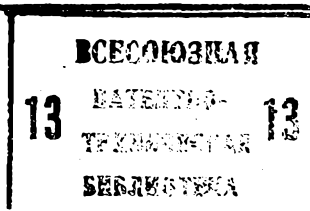
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1114680 A

3 (5D) C 07 F 9/50

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 3616689/23-04

(22) 05.05.83

(46) 23.09.84. Бюл. № 35

(72) О.Г. Синяшин, И.Ю. Горшунов,
Э.С. Батыева и А.Н. Пудовик

(71) Ордена Трудового Красного
Знамени институт органической и физи-
ческой химии им. А.Е. Арбузова Казан-
ского филиала АН СССР

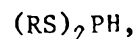
(53) 547.26' 118.07(088.8)

(56) 1. Emeleus H.I., Nabi S.N.
Reaction of Trifluoromethanesylfenyl
Chloride with Ammonia, Amines and
Phosphine. - I. Chem Soc., 1960,
p. 1103.

2. Нифантьев Э.Е. и др. Синтез и
структура первых представителей 2Н-
1,3,2-дитиа- и -диазафосфоринанов. -
ДАН СССР, 1974, 219, № 4, с. 881.

3. Sander M. Herstellung und Reacti-
onen von Phosphonig und Phosphinigsau-
reestern. - "Chem. Ber.", 1960, 93,
с. 1220.

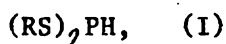
(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛНЫХ ТИО-
ЭФИРОВ ФОСФОРНОВАТИСТОЙ КИСЛОТЫ общей
формулы



где R - низший алкил,
закрывающийся в том, что триалкилтри-
тиофосфит подвергают взаимодействию с
гидридом трибутилолова в замкнутой
системе в атмосфере инертного газа при
комнатной температуре.

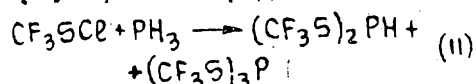
(19) SU (11) 1114680 A

Изобретение относится к синтезу фосфорорганических соединений, конкретно к новому способу получения полных тиозфиров фосфорноватистой кислоты общей формулы



где R - низший алкил, которые могут найти применение в качестве полупродуктов в органическом синтезе катализаторов и модификаторов полимеризации, а также добавок, придающих огнестойкость.

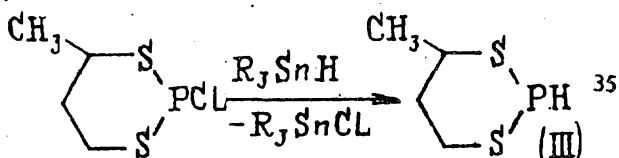
Известен способ получения бис(трифторметилтио)фосфина формулы (II) взаимодействием фосфористого водорода с трифторсульфенилхлоридом



Бис(трифторметилтио)фосфин (II) неустойчив и разлагается при 40-50°C [1].

Однако этот способ является неудобным, так как требуется использование сильно ядовитого фосфористого водорода и труднодоступного трифторсульфенилхлорида.

Известен также способ [2] получения средних тиозфиров фосфорноватистой кислоты реакцией дитиохлорфосфитов с гидридом триалкилолова в растворе серного эфира или тетрагидрофурана



Указанным способом получают только один представитель данного класса соединений - 4-метил-2H-1,3,2-дитиафосфинан (III). Выход продукта 56%.

Известные способы не позволяют синтезировать фосфины, содержащие связь P-S-R, где R - низший алкил.

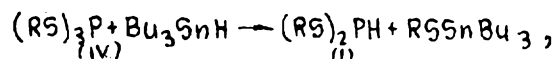
Полные тиозфиры фосфорноватистой кислоты формулы (I) в литературе не описаны и являются новыми.

Цель изобретения - разработка доступного способа получения полных тиозфиров фосфорноватистой кислоты с низшими алкильными радикалами.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения полных тиозфиров фосфорноватистой кислоты общей формулы (I) триалкилтритиофосфит подвергают взаимодействию с гидридом трибутилолова в замкнутой системе в

атмосфере инертного газа при комнатной температуре.

Реакция протекает по схеме



где R - низший алкил.

Предлагаемый способ позволяет получать целевые продукты с выходами 28-65%, отличается простотой и оригинальностью: позволяет получать соединения с низшими алкильными радикалами при атоме серы; не требует применения растворителя; замкнутая система исключает контакт с влагой и кислородом воздуха; исходные соединения являются вполне доступными соединениями. Тиозфиры фосфористой кислоты могут быть легко получены в промышленности по реакции белого фосфора с дисульфидами и меркаптанами с выходом 90%.

Структура полученных соединений доказана данными ИК-, 1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии, а состав - элементным анализом. Следует отметить, что соединение $(MeS)_2PH$ воспламеняется при контакте с воздухом, поэтому провести элементный анализ для этого соединения не представляется возможным.

В предлагаемом способе получения полных тиозфиров фосфорноватистой кислоты впервые для их получения в качестве исходного реагента использованы триалкилтритиофосфиты, реакции которых с гидридами металлов не описаны. В результате реакции происходит селективное восстановление только одной из трех тиозфирных групп, что позволяет получать и выделять полные тиозфиры фосфорноватистой кислоты с низшими алкильными радикалами при атомах серы, которые недоступны другими методами.

Известно [3], что восстановление ближайших аналогов - эфиров фосфонистой кислоты - литийалюмогидридом протекает неселективно. В результате происходит одновременное замещение всех алкоксильных групп на атомы водорода и образование первичного фосфина.

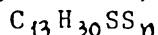
Аналогичное течение реакции наблюдается и при восстановлении тиозфиров фосфористой и фосфонистой кислот. Не удалось провести селективное восстановление только одной тиозфирной группы в триалкилтритиофосфитах или дитиофосфонитах с использованием в качестве восстановителя гидридов других металлов, в частности литийалю-

могидрида и натрийборгидрида. Во всех случаях происходит одновременное замещение всех тиоалкильных групп на атомы водорода, приводящее к образованию соответственно PH_3 или первичного фосфина. И только при взаимодействии тиозэфиров фосфористой кислоты с гидридом трибутилолова происходит селективное восстановление одной тиозэфирной группы.

П р и м е р 1. Получение диметилдитиогипофосфита (1а).

Смесь, состоящую из 3,19 г триметилтритиофосфита и 5,39 г гидрида трибутилолова, выдерживают в запаянной ампуле, заполненной аргоном, при комнатной температуре в течение 70 ч (завершение реакции контролируется методом ^{31}P ЯМР-спектроскопии). В результате перегонки реакционной смеси выделяют 2,9 г (47%) S-метилтрибутилолова с т.кип. $88-87^\circ\text{C}$ (0,06 мм рт.ст.); n_D^{20} 1,5060.

Найдено, %: С 46,90; Н 9,06.



Вычислено, %: С 46,59; Н 8,90.

Из ловушки, охлаждаемой жидким азотом, выделяют 0,65 г (28%) 1а с т.кип. $30-40^\circ\text{C}$ (0,06 мм рт.ст.) (баня); n_D^{20} 1,6123.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 467,500 (P-S); 2260 (P-H).

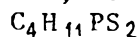
ПМР-спектр, δ , м.д.: 2,85 д. (CH_3C , $^3\text{J}_{\text{HP}} = 8$ Гц); 6,43 д. (HP, $^1\text{J}_{\text{HP}} = 214$ Гц).

ЯМР- ^{31}P , δ , м.д.: 29 д.

П р и м е р 2. Получение диэтилдитиогипофосфита (1б).

Реакцию проводят аналогично описанной выше. Из 5,39 г триэтилтритиофосфита и 7,32 г гидрида трибутилолова получают 2,2 г (58%) 1б с т.кип. $32-34^\circ\text{C}$ (0,04 мм рт.ст.); d_4^{20} 1,064; n_D^{20} 1,5714.

Найдено, %: MR_D 47,69; С 31,35; Н 6,68; Р 19,74.



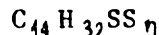
Вычислено, %: MR_D 47,74; С 31,17; Н 7,14; Р 20,13.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 488 (P-S); 640 (C-S); 2280 (P-H).

5 ПМР-спектр, δ , м.д.: 1,65 т. (H_3C); $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7$ Гц; 3,13 дк. (H_2CS , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7$ Гц, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 7$ Гц); 6,27 д. (HP, $^1\text{J}_{\text{HP}} = 214$ Гц). ЯМР- ^{31}P , δ , м.д.: 7 д.

5,73 г (65%) S-этилтрибутилолова с т.кип. $85-86^\circ\text{C}$ (0,04 мм рт.ст.); n_D^{20} 1,5081.

Найдено, %: С 47,67; Н 8,68; С 9,34.

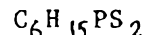


Вычислено, %: С 47,86; Н 9,12; С 9,12.

П р и м е р 3. Получение дипропилдитиогипофосфита (1б).

Реакцию проводят аналогично примеру 1. Из 5,43 г трипропилтритиофосфита и 6,17 г гидрида трибутилолова получают 2,5 г (65%) 1б с т.кип. $48-50^\circ\text{C}$ (0,04 мм рт.ст.); d_4^{20} 1,026; n_D^{22} 1,5425.

25 Найдено, %: С 40,02; Н 7,84; Р 16,81.



Вычислено, %: С 39,56; Н 8,24; Р 17,03.

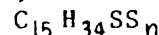
30 ИК-спектр, ν , см^{-1} : 480 (P-S); 773 (C-S); 2260 (P-H).

ПМР-спектр, δ , м.д.: 1,27 т. (H_3C , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7$ Гц); 1,96 м. (H_2C); 3,05 д.т. (H_2CS , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7$ Гц, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 7$ Гц); 6,25 д. (HP, $^1\text{J}_{\text{HP}} = 215$ Гц).

35 ЯМР- ^{31}P , δ , м.д.: 10 д.

5,7 г (74%) S-пропилтрибутилолова с т.кип. $88-90^\circ\text{C}$ (0,04 мм рт.ст.); n_D^{20} 1,5109.

Найдено, %: С 49,20; Н 9,27.



Вычислено, %: С 49,32; Н 9,49.

Таким образом, предлагаемый способ получения полных тиозэфиров фосфорноватистой кислоты характеризуется простотой и позволяет получать новые соединения.

Составитель Л. Карунина

Редактор В. Петраш

Техред Т. Маточка

Корректор Е. Сирохман

Заказ 6730/17

Тираж 380

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4