СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1114679 A

3(51) C 07 F 9/40; C 07 F 9/50

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

Экземпляр 13 Заявка-техническая 13 Библиотека

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

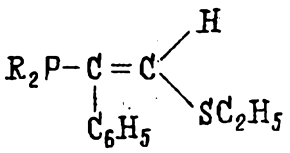
К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3634838/23-04
(22) 30.06.83
(46) 23.09.84. Бюл. № 35
(72) Ю.Г. Тришин, А.Ф. Пешков и В.Н. Чистоклетов
(71) Ленинградский ордена Трудового Красного Знамени технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности
(53) 547.241.07(088.8)
(56) 1. Voskuil W., Arens I.F. Rec. trav. Chim., 1962, 81, p. 993.

2. Коломиец А.Ф. и др. Алкенилдихлорфосфины. - "Известия АН СССР. Сер.хим"., 1976, № 1 с. 181.

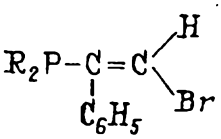
3. Тришин Ю.Г. и др. Расщепление Р-С-связи в диалкил-1-фенил-2-бромвинилфосфонитах под действием алкоголятов натрия. - ЖОХ, 1982, 52, № 8, с. 1962.

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1-ФЕНИЛ-2-ЭТИЛТИОВИНИЛФОСФОНИТА ИЛИ ФОСФИНА общей формулы



где R - этоксил или фенил,

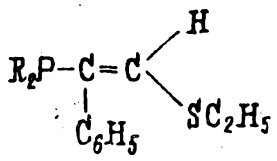
заключающийся в том, что 1-фенил-2-бромвинилфосфонит или -фосфин общей формулы



где R - имеет указанное значение, подвергают взаимодействию с этантиолятом натрия или калия в среде этилового спирта при 50-100°С в течение 1-3 ч, причем в случае, если R - этоксил, процесс ведут в атмосфере инертного газа.

(19) SU (11) 1114679 A

Изобретение относится к химии фосфорорганических соединений типа непредельных соединений трехвалентного фосфора, а именно к способу получения новых соединений - 1-фенил-2-этилтиовинилфосфонита или -фосфина общей формулы



где R - этоксил или фенил,

которые могут найти применение в качестве мономеров для получения полимеров пониженной горючести, биологически активных веществ, комплексообразователей, промежуточных продуктов для синтеза разнообразных фосфорорганических соединений.

Известен способ [1] получения дибутил-2-этилтиовинилфосфина формулы $(C_4H_9)_2P-CH=CH-SC_2H_5$ путем взаимодействия дибутилэтинилфосфина $(C_4H_9)_2P-C\equiv CH$ с этантиолом C_2H_5SH в присутствии инициатора радикальных реакций - азо-бис-изобутиронитрила по схеме

$$(C_4H_9)_2P-C\equiv CH+C_2H_5SH \rightarrow$$
$$\rightarrow (C_4H_9)_2P-CH=CH-SC_2H_5.$$

Однако соединения общей формулы (I) этим способом не могут быть получены, так как невозможно существование исходных ацетиленовых производных, имеющих два заместителя у одного и того же углеродного атома.

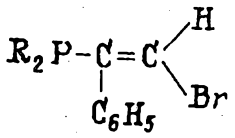
Известен способ [2] получения дибутил-2-бутилтиовинилфосфина формулы $(C_4H_9)_2P-CH=CH-SC_4H_9$, основанный на взаимодействии дихлор-2-бутилтиовинилфосфина с бромистым бутилмагнием по схеме

$$Cl_2P-CH=CH-SC_4H_9+2C_4H_9MgBr \rightarrow$$
$$\rightarrow (C_4H_9)_2P-CH=CH-SC_4H_9+2MgBrCl.$$

По данному способу также невозможно получить соединения общей формулы (I), так как неизвестен дихлор-1-фенил-2-алкилтиовинилфосфин, необходимый в качестве исходного.

Цель изобретения - разработка доступного способа получения 1-фенил-2-этилтиовинилфосфонита или -фосфина общей формулы (I), которые до настоящего времени не описаны и являются новыми и могут найти разнообразное применение, в частности в качестве мономеров для получения полимеров, биологически активных веществ, комплексообразователей.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения 1-фенил-2-этилтиовинилфосфонита или -фосфина общей формулы (I) 1-фенил-2-бромвинилфосфонит или -фосфин общей формулы



где R - этоксил или фенил, подвергают взаимодействию с этантиолятом натрия или калия в среде этилового спирта при 50-100°С в течение 1-3 ч, причем в случае, если R - этоксил, процесс ведут в атмосфере инертного газа.

Выход целевых продуктов составляет 70-75% от теоретического.

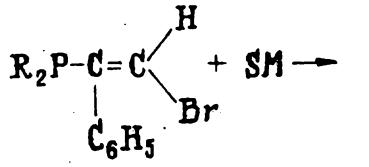
В случае получения диэтил-1-фенил-2-этилтиовинилфосфонита процесс следует вести в среде абсолютного этилового спирта. Использование строго определенного спирта необходимо для предотвращения побочной реакции переэтерификации.

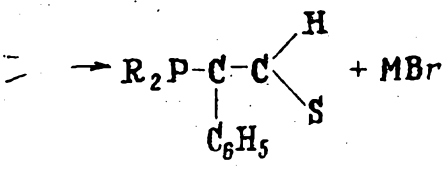
Проведение процесса при 50-100°С является наиболее оптимальным температурным режимом. При получении целевых соединений при температуре ниже 50°С, например при 40°С, скорость реакции так резко падает, что выход целевых продуктов несмотря на увеличение продолжительности реакции до 12 ч уменьшается до 50% (вместо 70-75% при продолжительности 1-3 ч согласно предлагаемому способу).

При синтезе целевых соединений при температуре выше 100°С происходит их заметное осмоление, обусловленное непредельным характером этих соединений. Это также приводит к уменьшению выхода целевых продуктов до 40-55%.

Полученные по предлагаемому способу продукты являются бесцветными жидкостями или белыми кристаллическими веществами. Их состав и строение доказаны элементным анализом и данными ИК-, ПМР- и ^{31}P ЯМР-спектроскопии.

Образование целевых продуктов общей формулы (I) можно представить следующей схемой:

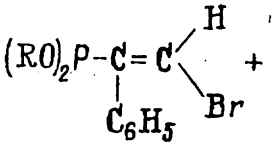


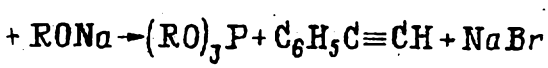


где R – имеет указанные выше значения;

M – натрий или калий.

Предлагаемый способ является новым, так как известно [3], что при взаимодействии 1-фенил-2-бромвинилфосфонитов с алкоголятами натрия, близкими по характеру к алкантиолятам, происходит не замещение атома брома, а разрыв P-C-связи, т.е. разрушение молекулы исходного фосфорорганического соединения:





где R – этил, пропил.

Пример 1. 2,5 г (0,04 моль) этантиола добавляют к этилату натрия, приготовленному из 0,9 г (0,04 моль) натрия и 50 мл абсолютного этанола. К полученному таким образом этантиоляту натрия в атмосфере сухого аргона прибавляют 12 г (0,04 моль) диэтил-1-фенил-2-бромвинилфосфонита. Реакционную смесь нагревают при 50-60°C в колбе с обратным холодильником в течение 2 ч. Затем под уменьшенным давлением отгоняют этанол. Из остатка целевой продукт извлекают экстракцией эфиром (3 раза по 30 мл). Эфир отгоняют под уменьшенным давлением, остаток перегоняют в вакууме. Получают 8,5 г (75%) диэтил-1-фенил-2-этилтиовинилфосфонита. Т.кип. 140-141°C (1 мм рт.ст.), n^{20} 1,5644.

Найдено, %: C 59,39; H 7,35; P 10,52; S 11,78

$C_{14}H_{21}O_2PS$.

Вычислено, %: C 59,16; H 7,44; P 10,89; S 11,28.

ИК-спектр ν, $см^{-1}$: 1547(C=C); 1029(P-OAl к).

ПМР-спектр, δ м.д.: 1,0 (CH_3); 2,5(SCH_2); 3,7 (OCH_2); 6,85 (=CH), ^3J(PH) 6,0 Гц.

^{31}P ЯМР-спектр (относительно 85% H_3PO_4), м.д.: 152,5.

Пример 2. К раствору 6,1 г (0,015 моль) дифенил-1-фенил-2-бромвинилфосфина в 50 мл абсолютного этанола прибавляют раствор этантиолята натрия, полученный из 0,42 г (0,017 моль) натрия, 25 мл абсолютного этанола и 1,47 г (0,024 моль) этантиола. Реакционную смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 3 ч. Затем под уменьшенным давлением отгоняют этанол и избыток этантиола. Из твердого остатка белого цвета целевой продукт извлекают экстракцией эфиром (3 раза по 40 мл). Эфир отгоняют под уменьшенным давлением. Получают 4,0 г (70%) дифенил 1-фенил-2-этилтиовинилфосфина. Т.пл. 93-94°C (из спирта).

Найдено, %: C 75,44; H 5,95; P 8,68; S 9,04.

$C_{22}H_{21}PS$

Вычислено, %: C 75,83; H 6,07; P 8,89; S 9,20.

ИК-спектр ν, $см^{-1}$: 1531(C=C).

ПМР-спектр, δ м.д.: 0,8 (CH_3); 2,1 (SCH_2); 6,4 (=CH) ^3J(PH) 7,4 Гц.

Пример 3. К раствору 7,0 г (0,02 моль) дифенил-1-фенил-2-бромвинилфосфина в 70 мл этилового спирта добавляют этинтиолят калия, полученный смешением 4,2 г (0,07 моль) этантиола с раствором 3,0 г едкого кали в 20 мл этилового спирта. Реакционную смесь кипятят в колбе с обратным холодильником при 90-100°C 1 ч. Спирт удаляют под уменьшенным давлением до объема 50 мл и добавляют 15 мл воды. Выпавший белый кристаллический осадок отфильтровывают и сушат. Получают 4,5 г (75%) дифенил-1-фенил-2-этилтиовинилфосфина. Т.пл. 93-94°C. Отсутствует депрессия температуры плавления с образцом, полученным по примеру 2.

Пример 4. Взаимодействие этантиолята натрия и диэтил-1-фенил-2-бромвинилфосфонита осуществляют аналогично примеру 1 за исключением того, что реакционную смесь нагрева-

ют при 40°С в течение 12 ч. После выделения, как описано в примере 1, получают 5,4 (48%) диэтил-1-фенил-2-этилтиовинилфосфонита, имеющего те же физико-химические константы, что и полученный по примеру 1.

Пример 5. Взаимодействие этантиолята натрия и диэтил-1-фенил-2-бромвинилфосфонита осуществляют аналогично примеру 1 за исключением того, что реакционную смесь нагревают на масляной бане при 120°С в течение 2 ч. В результате выделения, как описано в примере 1, получают 6,2 г (55%) диэтил-1-фенил-2-этилтиовинилфосфонита, имеющего те же физико-химические константы, что и полученный по примеру 1.

Таким образом, предлагаемый способ в отличие от известных позволяет получить 1-фенил-2-этилтиовинилфосфонит или -фосфин общей формулы (I). Необходимо отметить, что диэтил-1-фенил-2-этилтиовинилфосфонит является первым представителем 2-алкилтиовинилфосфонитов, т.е. соединений, в которых с атомом фосфора наряду с алкилтиовинильной группой связаны алкоксигруппы. Кроме того, в отличие от известных в предлагаемом способе в качестве исходных фосфорорганических соединений применяют легкодоступные 1-фенил-2-бромвинилфосфонит и -фосфин. Способ характеризуется простотой и позволяет получать целевые продукты с высоким выходом.

Составитель Л. Карунина
Редактор В. Петраш Техред Т.Маточка Корректор В. Гирняк

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 ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4