

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

František Kašpárek

P - acylofosforové sloučeniny

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
7 (1966), No. 1, 221--230

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119851>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1966

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

*Katedra anorganické chemie a metodiky chemie přírodovědecké fakulty
Vedoucí katedry: doc. Alois Přidal*

P — ACYLFOSFOROVÉ SLOUČENINY

FRANTIŠEK KAŠPÁREK

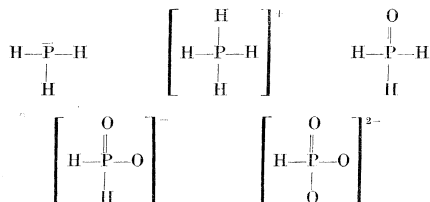
(Došlo dne 15. května 1965)

Organofosforové sloučeniny se právem dostávají v posledních letech do popředí zájmu chemické veřejnosti. Za tento zájem děkují především praktickému použití různých sloučenin v řadě průmyslových a zemědělských odvětví (insekticidy, ionexy, extrakce atd.). Bohatou škálu organických sloučenin fosforu můžeme rozdělit do dvou skupin:

- a) estery oxokyselin s charakteristickou vazbou P—O—C,
- b) sloučeniny s vazbou P—C.

Oba dva typy se mohou pochopitelně kombinovat.

Sloučeniny s vazbou P—C můžeme teoreticky odvozovat od různých valenčních stupňů fosforu náhradou vodíku vazby P—H organickým radikálem:

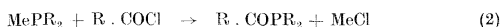


Kyslíkové atomy tří posléze uvedených typů mohou být nahrazeny také sírou či selenem. Ode všech těchto typů známe bohatou plejádu derivátů. Metody přípravy těchto sloučenin jsou různé a byly už několikrát přehledně zpracovány. [1]

Z α -substituovaných derivátů známe velmi dobře hydroxy, halogeno, nitro, karboxy a aminoderiváty. Poměrně malá pozornost byla dosud věnována α -ketoderivátům, od nichž je znám pouze malý počet sloučenin. V literatuře byly zatím popsány acylderiváty všech pěti výše uvedených typů. Stabilita jednotlivých typů je různá.

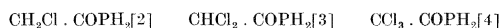
Acylfosfiny

Byly připraveny reakcemi fosfinu resp. alkalických fosforidů s chloridy kyselin:



kde Me=Li, Na, K.

Z nesubstituovaných acylfosfinů byly popsány tyto deriváty:

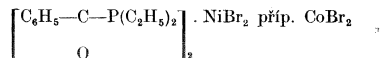


Všechny tyto sloučeniny jsou pevné žluté látky, vodou či alkalickými hydroxidy snadno hydrolyzující za vzniku fosfinu a příslušné organické kyseliny nebo její soli.

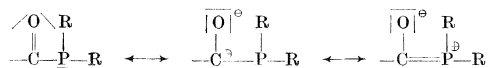
Ze substituovaných acylfosfinů vznikajících podle reakce (2) jsou známy následující [5]:

$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{PR}'_2$	R	R'	barva	b. t.
	CH ₃	C ₂ H ₅	bezbarvý	168° [6]
		<i>o</i> -C ₆ H ₁₁	tm. žlutý	305°
		C ₆ H ₅	tm. žlutý	320°
	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	intens. žl.	260°
		<i>o</i> -C ₆ H ₁₁	žlutý	75°
		C ₆ H ₅	žlutý	81°
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{PHR}'$ [7]	CH ₃	C ₆ H ₅		
	C ₆ H ₅	<i>o</i> -C ₆ H ₁₁		
		C ₆ H ₅		

I když byly popsány adiční sloučeniny acylfosfinů se solemi těžkých kovů, např.



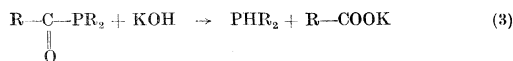
lze říci, že proti *tert.* fosfinům je adiční schopnost značně snížena. K. Issleib [7] tento jev vysvětluje mesomerní rovnováhou acylfosfinové skupiny



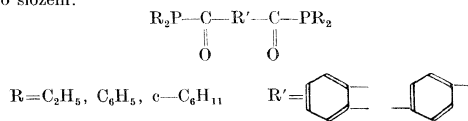
Mezi N-substituovanými amidy a P-substituovanými acylfosfiny není principiálních rozdílů v chemickém chování — rozdíly jsou pouze kvantitativní, vyplývají z postavení dusíku a fosforu v periodickém systému.

Hydridohlitanem lithným je možno acylfosfiny zredukovat na *tert.* fosfiny o stejném počtu uhlíkových atomů. Alkalickými hydroxidy hydrolyzují za

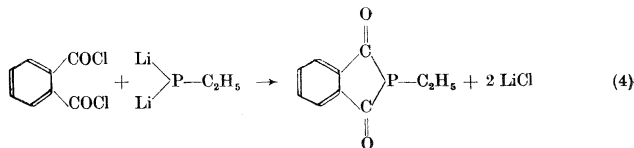
vzniku primárního či sekundárního fosfinu a alkalické soli příslušné org. kyseliny:



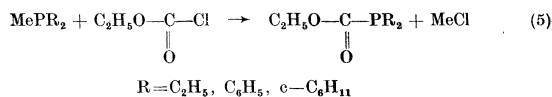
Reakcí fosfidů s chloridy ftalové a tereftalové kyseliny byly připraveny deriváty o složení:



byly též popsány heterocyklické sloučeniny s heteroatomem fosforu [8]:

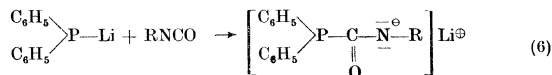


Podle rovnice



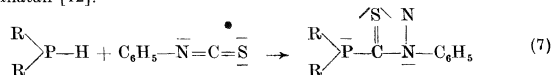
byly též připraveny fosfidy ethylesteru kyseliny uhličitě [9, 10].

Reakcí difenylfosfidu lithného s alkyl či arylisokyanatany vznikají alkyl resp. arylkarbamyl-difenylfosfiny lithné [11]

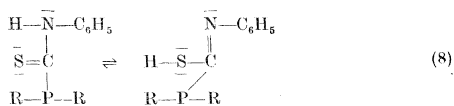


Autoři neizolovali reakční produkt, oxidací a hydrolysou připravili odpovídající fosfinoxid. O těchto látkách bude pojednáno dále.

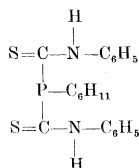
Obdobně jako isokyanatany reaguje s disubstituovanými fosfiny též fenylisothiokyanatan [12]:



Vzhledem k neochotě síry k dvojné vazbě lze předpokládat u tohoto typu látek tautomerisaci



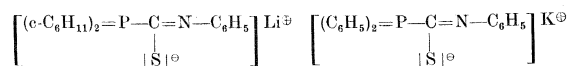
Tautomerní rovnováha byla potvrzena IR spektry, anodickou oxidací —SH skupiny (polarografie) a přípravou S-ethylderivátu. Autorům se podařilo zisolovat též cyklohexyl bis N-fenylthiokarbamyl fosfin



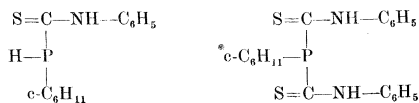
Ze sloučenin, které autoři připravili, přehledně uvádíme:

$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{P}-\text{C}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{S} \quad \text{H} \end{array} $	R	barva	b. t.
	C ₆ H ₅	žl. oranžová	119°
	C ₂ H ₅	žl. oranžová	olej
	C ₂ H ₅ · HgBr ₂	tm. žlutá	144°
	c-C ₆ H ₁₁	žl. oranžová	118°
	c-C ₆ H ₁₁ · HgBr ₂	tm. žlutá	164°

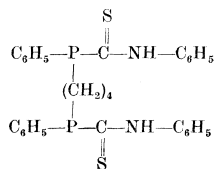
Dále autoři připravili lithnou a draselnou sůl o složení



a deriváty

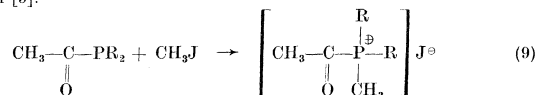


a

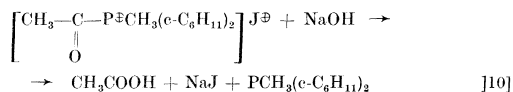


Acylfosfoniové soli

Jedinými zástupci této skupiny jsou jodid methyl dicyklohexyl acetylfosfonia a jodid methyl diethyl acetylfosfonia, vznikající adicí methyljodidu na příslušný acetylfosfin [5]:



Působením alkalických hydroxidů dochází u těchto látek k hydrolytickému rozkladu:

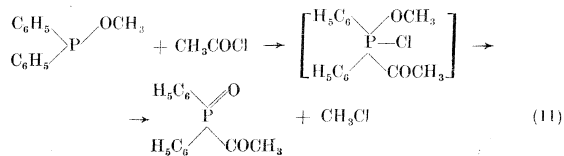


Jodid methyl dicyklohexyl acetylfosfonia tvoří bezbarvé jehličky o b. t. 127 °C, diethylderivát taje při 68 °C. Reakcí tricyklohexylfosfinu s fenylisothiokyanatanem [12] vzniká betain o struktuře



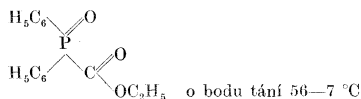
Acylfosfinoxidy

Arbuzovou reakcí byl připraven difenylacetylfosfinoxid [13]

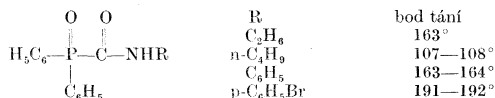


Bouřlivé probíhající reakce poskytuje žlutá prismata o b. t. 186—188 °C. Tutéž sloučeninu připravili oxidací difenyl acetylfosfinu vzdušným kyslíkem v toluenovém roztoku i Issleib a Priebe [5]. Produkt nemá však shodný bod tání, hodnota je nižší, totiž 158—159 °C.

Arbuzovovou reakcí byla získána látka ze strukturního hlediska dosti blízkého složení [13]



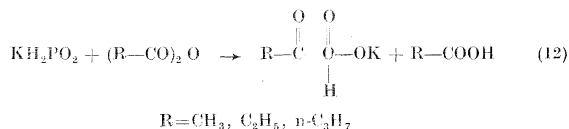
Hydrolysou a oxidací arylkarbamylfosfidů lithných peroxidem vodíku byly připraveny sloučeniny o složení



Struktura byla potvrzena vyhodnocením IR a NMR spekter [11]. Uvedené karbamylfosfinoxidy nejsou příliš stálé v alkalickém prostředí. Snadno hydrolyzují za vzniku soli difenylfosforité kyseliny.

Acylfosformany

Byly popsány teprve v poslední době [14]. Vznikají acylací fosformanu draselného anhydridy kyselin v roztocích příslušných kyselin:



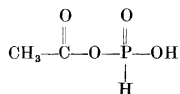
Od všech těchto typů byly připraveny draselné soli. Pomocí ionexu Dowex 50 W lze získat volné kyseliny, jejich neutralizací pak další soli. Byla popsána též sodná a lithná sůl acetylfosforité kyseliny. Čistota látek byla prověřena analýzou a chromatograficky. Oxidací různými oxidačními činidly lze připravit odpovídající acylfosforité kyseliny.

Acylfosforitany

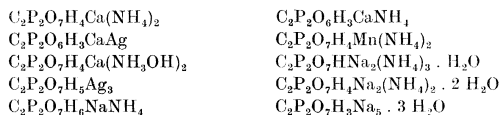
Přípravou a vlastnostmi acetylfosforité kyseliny se zabývala celá řada autorů. Menshutkin [15] připravil reakcí krystalické kyseliny fosforité s acetylchloridem údajně dihydrát acetyl-dvojfosforité kyseliny H₃P₂O₅(CH₃CO).

. 2 H₂O. Mimo to připravil draselnou sůl o složení K₂HP₂O₆(CH₃CO) . 2,5 H₂O a bezvodou sůl barnatou a olovnatou BaHP₃O₆(CH₃CO) resp. PbHP₃O₆(CH₃CO).

Vvedenskij [16] připravil mnohahodinovým stáním kryst. kyseliny fosforité s nadbytkem acetanhydridu acetylfosforitovou kyselinu o složení H₂PO₃(CH₃CO). Stejnou sloučeninu připravil též Brooks [17] reakcí kryst. H₃PO₃ s acetylchloridem v prostředí acetanhydridu. Oba autoři se však domnívali mít směsný anhydrid kyseliny fosforité a octové, tedy sloučeninu o struktuře

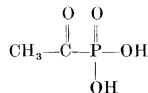


K jiným výsledkům došli ve své práci Baeyer a Hofmann [18]. Navazující na práci Menshutkinovu [15] pokoušeli se o přípravu solí kyseliny acetyl-dvojfosforité. Zahříváním kryst. H₂PO₃ s acetylchloridem při 120 °C připravili kyselinu a řadu omezeně rozpustných solí (v práci je uváděno sumární složení látek a analýsy):

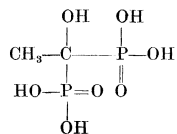


V případě prvních solí byly prováděny analýsy na obsah C, H, P, Ca, N, u ostatních většinou na fosfor a kov.

Autoři předpokládají, že v první fázi acetylace fosforité kyseliny vzniká acetylfosforitá kyselina o struktuře



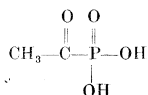
kteřá pak dále reaguje s další molekulou kys. fosforité za vzniku



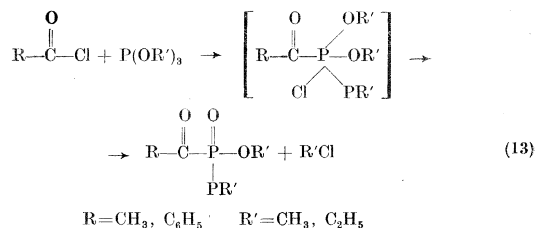
Reakce je formálně obdobou reakce karbonylových sloučenin (aldehydů a ketonů) s fosforem a fosforitou kyselinou [19]. Anion uvedené kyseliny je velmi

odolný vůči alkalické i kyselé hydrolyse. Varem s nadbytkem 5% NaOH po 8 hodin jen nepatrně hydrolysuje, poněkud více je atakován 16 hodinovým varem s 15% H₂SO₄. Při hydrolyse vzniká kys. fosforitá, kys. octová a ve stopách kyselina fosforečná (oxidací H₃PO₃). Vzhledem k tomu, že vazba P—O—C se hydrolyticky štěpí poměrně snadno [20], svědčí stálost uvedených látek vůči hydrolyse o přítomnosti vazby P—C.

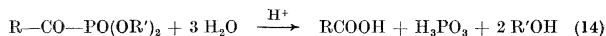
Stelling [21] reprodukoval práce výše citovaných autorů a na základě rentgenografického průzkumu určil strukturu acetylfosforité kyseliny jako



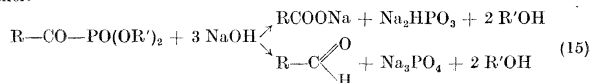
Estery acetyl a benzoylfosforité kyseliny připravili v novější době Kabačnik a Rossijskaja [22] a Kosolapoff [23] Arbuzovovou reakcí



Všechny deriváty vykazují charakteristické reakce ketonů (fenylhydrazin, NaHSO₃). Vůči kyselé i alkalické hydrolyse jsou na rozdíl od volné acetylfosforité kyseliny velmi málo stálé. V kyselém prostředí probíhá hydrolysa podle rovnice

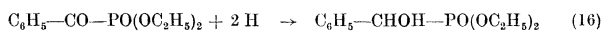


Alkalická hydrolysa neprobíhá tak jednoznačně, částečně dochází k oxido-redukci:

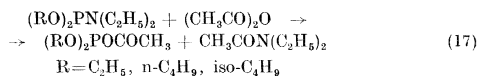


Snadnost hydrolysy lze vysvětlit esterifikací —OH skupin fosforité kyseliny.

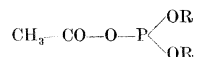
Redukcí sodíkovou amalgamou ve vodně alkoholickém prostředí lze ketoskupinu zredukovat na sek. alkoholickou:



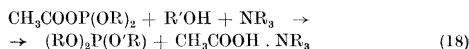
Další snadná syntéza esterů acetylfosforité kyseliny vychází z dialkylamidů dialkylfosforité kyseliny a acetanhydridu [24]:



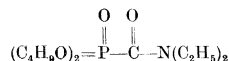
Reakční produkty sice vykazují shodné fyzikální konstanty s látkami připravenými Arbuzovou reakcí již dříve [22], z chemických reakcí uvedených látek s alkoholy a fenoly však vyplývá pro acetylfosforité estery spíše struktura smíšeného anhydridu



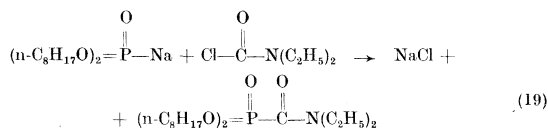
Reakcemi s alkoholy poskytují totiž terc. alkylfosforitany:



Arbuzovou reakcí byl též připraven dibutylester, příp. dioktyl a dihexyl-ester N, N diethylkarbamylfosforité kyseliny [25]



Později byla pro přípravu těchto látek doporučena Michaelisova reakce, jež se dá uskutečnit při nižších teplotách a tudíž s lepším výtěžkem [26] (Arbuzovova reakce vyžaduje např. pro dibutylester teploty kolem 200 °C):



Reakční produkty byly čištěny destilací za vysokého vakua. Fyzikální konstanty těchto látek v práci citovány nejsou. Estery N, N diethylkarbamylfosforité kyseliny byly doporučeny jako vhodná extrakční činidla pro izolaci dusičnanů trojmocného ceru, americia a promethia z prostředí kyseliny dusičné.

Acylfosforité kyseliny je možno získat též oxidací příslušných acylfosforiných kyselin různými oxidačními činidly jako $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, Br_2 , $HgCl_2$, atd. [14].

Jak vyplývá z uvedeného přehledu, jsou naše poznatky o α -ketoderivátech organofosforových sloučenin dosti kusé. Poměrně nejlépe studovanou partií jsou deriváty fosfinu. Deriváty fosforité kyseliny byly sice studovány celou řadou autorů, jejich poznatky se však často dosti liší. Bylo by potřeba provést hlubší fyzikálně chemický průzkum této skupiny látek.

LITERATURA

- [1] *Kosolapoff, G. M.*: Organophosphorus Compounds, J. Wiley & Sons, New York 1950
Houben—Weyl: Methoden der organischen Chemie XII/1,
Sasse, K.: Organische Phosphorverbindungen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.
- [2] *Steiner, H.*: Ber. 8, 1177 (1875).
- [3] *Evans, P. N., Vanderleed, C. E.*: Amer. Chem. J. 27, 142 (1902).
- [4] *Cloué, S.*: Ann. chim. phys. (3), 17, 309 (1846).
- [5] *Issleib, K., Priebe, E.*: Ber. 92, 3183 (1959).
- [6] *Albers, H., Künzel, W., Schuler, W.*: Ber. 85, 239 (1952).
- [7] *Issleib, K., Welscher, D., Löw, O.*: nepublikované práce cit. Issleib K.: Z. Chem. 2, 163 (1962).
- [8] *Löw, O.*: Diplomová práce, Univ. Jena 1961. cit odkaz 7.
- [9] *Job, A., Dusolier, G.*: C. r. hebd. Séances Acad. Sci 184, 1455 (1927).
- [10] *Issleib, K., Anhöck, H.*: Z. Naturforsch. 16b, 837 (1961).
- [11] *Aguiar, A. M., Giacín, J., Greenberg, H. J.*: J. org. Chem. 28, 3545 (1963).
- [12] *Issleib, K., Harzfeld, G.*: Ber. 97, 3430 (1964).
- [13] *Arbuzov, A. E., Nikonov, K. V.*: Ž. obščej chimii 18, 2008 (1948).
- [14] *Kašpárek, F.*: Mh. Chemie 94, 809 (1963).
- [15] *Menschutkin, M. N.*: C. r. hebd. Séances Acad. Sci 59, 295 (1864).
- [16] *Vvedenskij, U.*: Ž. Russk. fis. chim. obščestva 20, 29 (1888).
- [17] *Brooks, B. T.*: J. Amer. Chem. Soc. 34, 492 (1912).
- [18] *Baeyer, H., Hofmann, K. A.*: Ber. 30, 1973 (1897).
- [19] *Marie, C.*: C. r. hebd. Séances Acad. Sci 137, 124 (1903).
- [20] *Koshland, D. E.*: J. Amer. Chem. Soc. 74, 2286 (1952).
- [21] *Stelling, O.*: Z. phys. Chem. 117, 194 (1925).
- [22] *Kabačnik, M. I., Rossijskaja, P. A.*: Izvestija Akad. Nauk SSSR, otd. chim. nauk 1945, 364; 1947, 163.
- [23] *Kosolapoff, G. M.*: J. Amer. Chem. Soc. 69, 2112 (1947).
- [24] *Bilevič, K. A., Jevdakov, V. P.*: Ž. obščej chimii 35, 365 (1965).
- [25] *Siddal, T. H.*: J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 883 (1963).
- [26] *Siddal, T. H.*: J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1991 (1964).

РЕЗЮМЕ

АЦИЛФОСФОРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ФРАНТИШЕК КАШПÁРЕК

В работе дается описание подготовки, свойств, химического поведения и устойчивости фосфорных II-ацилдериватов.