

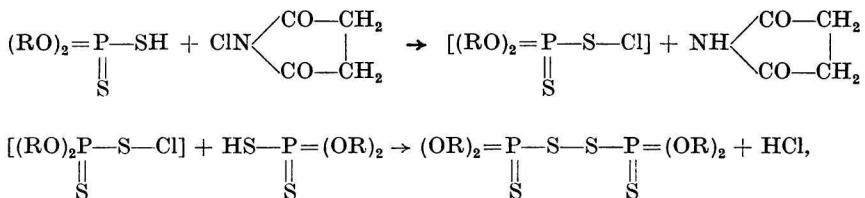
REAKCIA N-CHLÓRSUKCÍNIMIDU S O,O-DIALKYLDITIOFOSFOREČNÝMI KYSELINAMI

Š. TRUHLÍK, J. MAŠEK, J. DRÁBEK

Výskumný ústav agrochemickej technológie v Bratislave-Predmestí

Pri štúdiu reakcií organofosforových zlúčenín s N-chlóramidmi prešetrili sme aj reakciu medzi N-chlórsukcínimidom a O,O-dialkylditiofosforečnými kyselinami. Ukázalo sa, že N-chlórsukcínimid reaguje s uvedenými kyselinami už pri teplote asi 20 °C za vzniku príslušných bis-(O,O dialkyltiofosforyl)disulfidov, sukcinimidu a chlorovodíka.

Domnievame sa, že priebeh reakcie je stupňovitý, podobne ako pri príprave bis-(O,O-dialkyltiofosforyl)disulfidov z odpovedajúcich kyselín a chlóru, ktorý už skôr opísal L. Malatesta a F. Laverone [1], a že priebeh možno vyjadriť reakčnou schémou



kde R = alkyl, cykloalkyl, aryl alebo iný substituovaný radikál, pričom zlúčenina uvedená v hranatej zátvorke je prechodne vznikajúcim medziproduktom.

Reakciu sme uskutočňovali tak, že do tetrachlórmetánového roztoku príslušnej kyseliny sme vniesli potrebné množstvo chlórsukcínimidu, jemne rozotreného. Za miešania došlo k živému vývinu chlorovodíka a vzniknutý sukcinimid vyplával na hladinu rozpúšťadla. Po jeho odfiltrovaní, premytí filtrátu roztokom líhu alebo sódy a po zahustení získal sa priamo príslušný disulfid. Pripravené zlúčeniny sú bezfarebné alebo slabozlto zafarbené kryštalické látky (kryštalované z metanolu), prípadne žlto zafarbené oleje bez zápachu, ktoré od etylanalógu vyššie sú nedestilovateľné.

Podrobný pracovný postup je v experimentálnej časti uvedený na príklade prípravy bis-(O,O-dietylthiofosforyl)disulfidu a zachoval sa rovnaký aj pri ostatných v tab. 1 uvedených a opísaných zlúčeninách, z ktorých niektoré neboli ešte dosiaľ uvedené v literatúre. Treba poznamenať, že príprava bis-(O,O-dialkyltiofosforyl)disulfidov inými spôsobmi bola už v literatúre opísaná [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12].

Experimentálna časť

Prípravy sme uskutočňovali v trojhrdlej banke opatrenej miešadlom, teplomerom a spätným chladičom.

Tabuľka 1

Vzorec	Moleku- lová váha	Bod varu pri tlaku (v mm Hg) alebo b. t. °C	d_4^{20}	n_D^{20}	S (%)		P (%)		Vyta- žok v %	Lite- ratúra
					vypo- čítané	nájde- né	vypo- čítané	nájde- né		
$(C_2H_5O)_2=P(=S)-S-S-P(=S)(OC_2H_5)_2^*$	370,44	170—178 °C [1—2] 23—24 °C	—	—	34,62	35,04	16,73	17,17	75,4	[1, 2, 3, 4, 7, 8, 11]
$(n-C_3H_7O)_2=P(=S)-S-S-P(=S)(OC_3H_7-n)_2$	426,54	—	1,1676	1,5392	30,07	30,11	14,53	14,75	64,2	—
$(i-C_3H_7O)_2=P(=S)-S-S-P(=S)(OC_3H_7-i)_2^*$	426,54	91—93 °C	—	—	30,07	30,68	14,53	15,19	70,8	—
$(n-C_4H_9O)_2=P(=S)-S-S-P(=S)(OC_4H_9-n)_2^{**}$	482,64	—	1,1205	1,5309	26,57	26,43	12,84	13,79	67,6	—
$(i-C_4H_9O)_2=P(=S)-S-S-P(=S)(OC_4H_9-i)_2$	482,64	—	1,1110	1,5242	26,57	26,80	12,84	13,19	64,2	[5]
$(\langle H \rangle O)_2=P(=S)-S-S-P(=S)(\langle O \rangle H)_2$	586,80	77—78,5 °C	—	—	21,86	22,17	10,56	10,87	53,2	—

* zlúčenina už skôr v literatúre uvedená

** zlúčenina už skôr v literatúre uvedená, ale necharakterizovaná

Príprava bis-(O,O-dietyltiofosforyl)disulfidu

K 75 ml tetrachlórmetánu sa pridalo 18,97 g O,O-dietylditiofosforečnej kyseliny 98,14 %-nej (0,1 mólu) a 6,7 g N-chlórsukeínimidu (0,05 mólu), jemne rozotreného. Po spustení miešadla nastal živý vývoj chlorovodíka a reakciou vzniknutý sukeínimid vyplával na hladinu rozpúšťadla. Obsah banky sa miešal $\frac{1}{2}$ hod., potom sa ochladil na 16 °C, sukeínimid sa odfiltroval, premyl 30 ml tetrachlórmetánu a filtrát sa prepral 50 ml vody, 50 ml 5 % lúhu sodného a 2×25 ml vody. Tetrachlórmetánový roztok sa potom vysušil 3 g bezvodého síranu sodného a nadbytočné rozpúšťadlo sa oddestilovalo, nakoniec za vákuua 1 mm Hg, pri teplote kúpeľa 100 °C. Destilačný zvyšok mal vzhľad žltého olejovitého produktu, ktorý na tretí deň kryštalicky stuhol. Prekryštalovaním z metanolu vznikol bezfarebný kryštalický produkt o b. t. 23—24 °C. Získalo sa 13,6 g produktu, ktorý bol očakávaný bis-(O,O-dietylfosforyl)-disulfid, čo odpovedá 73,4 % z teoreticky možných 18,52 g, počítané na východiskovú O,O-dietylditiofosforečnú kyselinu.

Analýza

Pre $C_8H_{20}O_4P_2S_4$ (molekulová váha 370,44)

vypočítané	S = 34,62 %	P = 16,75 %
nájdené	S = 35,14 %	P = 17,12 %
	34,95 %	17,23 %

*V produkte izolovanom vákuovou destiláciou sa zistilo

S = 34,43 %	P = 17,15 %
34,48 %	16,99 %

*Vychádzajú z rovnakých množstiev surovín, zopakovaný pokus poskytol 16,1 g žltého olejovitého produktu, ktorý rozdelený vákuovou destiláciou poskytol frakcie:

I. b. v. 45—60 °C/1 mm Hg, 1,1 g;

II. b. v. 170—178 °C/1—2 mm Hg, 14,0 g;

$d_4^{20} = 1,2321$, $n_D^{20} = 1,5495$, žltý olej;

III. čierny smolovitý destilačný zvyšok 0,7 g.

Ku koncu destilácie došlo k rozkladu zvyšku. Frakcia II bola identifikovaná ako bis-(O,O-dietyltiofosforyl)disulfid. Výťažok 14,0 g odpovedá 75,6 % z teoretických 18,52 g.

Ďakujeme J. Svrbickému za pomoc pri experimentálnej časti práce, J. Čaplovičovi za starostlivé vykonanie analýz a V. Markovičovej za stanovenie fyzikálnych konštánt.

Súhrn

Preskúšala sa reakcia medzi O,O-dialkylditiofosforečnými kyselinami a N-chlórsukeínimidom, pričom sa zistilo, že tento reaguje s nimi za tvorby bis-(O,O-dialkyltiofosforyl)disulfidov, sukeínimidu a chlorovodíka. Niektoré z vyššie uvedených zlúčenín neboli dosiaľ opísané.

РЕАКЦИЯ N-ХЛОРСУКЦИНИМИДА С О,О-ДИАЛКИЛДИТИОФОС- ФОРНЫМИ КИСЛОТАМИ

Ш. ТРУХЛИК, Я. МАШЕК, И. ДРАБЕК

Исследовательский институт агрохимической технологии
в Братиславе-Предместье

Выводы

Была испытана реакция между О,О-диалкилдитиофосфорными кислотами и N-хлорсукцинимидом, при чем было найдено, что последний реагирует с ними и образуются бис-(О,О-диалкилдитиофосфорил)дисульфиды, сукцинимид и хлористый водород. Некоторые выше-приведенные соединения до сих пор не были описаны.

Поступило в редакцию 4. 3. 1957 г.

REAKTION DES N-CHLORSUCCINIMIDS MIT O,O-DIALKYL-DITHIO- PHOSPHORSÄUREN

Š. TRUCHLÍK, J. MAŠEK, J. DRÁBEK

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie in Bratislava-Predmestie

Zusammenfassung

Die Autoren prüften die Reaktion zwischen O,O-Dialkyldithiophosphorsäuren und N-Chlorsuccinimid und stellten dabei fest, dass die letztere Verbindung mit den genannten Säuren unter Bildung von Bis-(O,O-dialkyldithiophosphoryl)disulfid, Succinimid und Chlorwasserstoff reagiert. Einige der obenangegebenen Verbindungen sind bisher noch nicht beschrieben worden.

In die Redaktion eingelangt den 4. 3. 1957

LITERATÚRA

1. Malatesta L., Laverone F., *Gaz. chim. ital.* 81, 596 (1951); *C. A.* 46, 6079h (1952). — 2. Kabačnik M. I., Mastriuková T. A., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. chim. Nauk*, No 1, 121—125 (1953). — 3. Yamasaki T., *Sci. Reps. Tōhoku Univ.* 4A, 403—408 (1952); *C. A.* 48, 5075d (1954). — 4. Ashbolt R. F., Coates H. (to Albright & Wilson Ltd.), BP 656 303 (22. aug. 1951); *C. A.* 46, 7581f (1952). — 5. Rudel H., Boyle J. M. (to Standard Oil Development Co.), USP 2 523 146 (19. sept. 1950); *C. A.* 45, 1157h (1951). — 6. Dean R. M., Cashman E. P. (to Standard Oil Development Co.), USP 2 523 147; *C. A.* 45, 1157i (1951). — 7. Makens R. F., Vaughan H. H., Chelberg R. R., *Anal. Chem.* 27, 1062 (1955). — 8. Bartlett J. H., Rudel H. W., Cyphers E. B. (to Standard Oil Development Co.), USP 2 705 694 (5. apr. 1955); *C. A.* 49, 12766h (1955). — 9. McDermott J. P. (to Standard Oil Development Co.), USP 2 591 577 (1. apr. 1952); *C. A.* 46, 6374f (1952). — 10. Mikeska L. A. (to Standard Oil Development Co.), USP 2 471 115 (24. mája 1949); *C. A.* 43, 5939i (1949). — 11. Tichý V., Drábek J., *Sborník přednášek zo sjazdu chemikov v Banskej Štiavnici*, Bratislava 1954. — 12. Cambi L., *Chimica e l'industria* 26, 97 (1944).

Došlo do redakcie 4. 3. 1957