

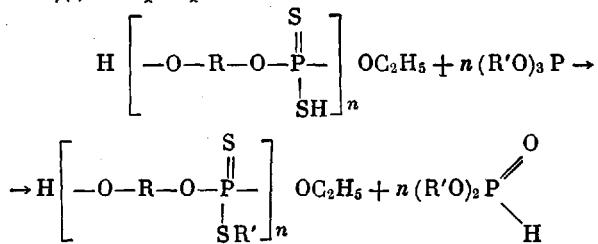
УДК 661.635:678:674:542.91

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА  
ПОЛИАЛКИЛЕНГЛИКОЛЬ-S-(АЛКИЛ)ДИТИОФОСФАТОВ*A. N. Пудовик, Р. А. Черкасов, И. В. Шергина*

Ранее было показано, что полиалкиленгликольдитиофосфаты, полученные полипереэтерификацией диэтилового эфира дитиофосфорной кислоты различными гликолями [1], обладают рядом свойств, присущих дитиокислотам фосфора. Они способны присоединяться по двойным связям непредельных соединений, титруются щелочами в растворах в диоксане [2], т. е. сульфидильные группы в них весьма активны.

В настоящей работе изучен ряд реакций полиалкиленгликольдитиофосфатов, протекающих по активным сульфидильным группам. Известно, что реакции триалкилфосфитов с кислыми эфирами фосфористых и фосфинистых кислот [3], а также с неполными эфирами дитиофосфорной кислоты [4] приводят к образованию полных эфиров этих кислот; в названных реакциях неполные эфиры кислот фосфора являются деалкилирующими средствами. Имеются данные о том, что некоторые из такого типа соединений обладают инсектицидными свойствами [5, 6], являются полифункциональными присадками [7], обладают фунгицидной и бактерицидной активностью [8].

Нами изучена реакция полиалкиленгликольдитиофосфорных кислот с полными эфирами фосфористой кислоты, приводящая к полиалкиленгликоль-S-(алкил)дитиофосфатам:

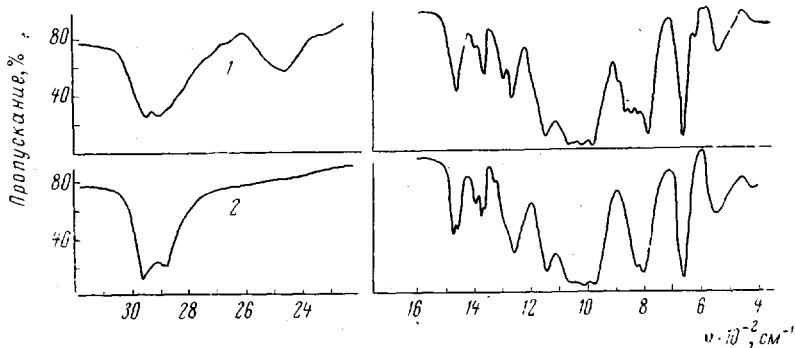


Реакцию проводили с 30%-ным избытком эфиров фосфористой кислоты; процесс сопровождался значительным тепловым эффектом, большим в случае низших фосфитов ( $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ); выход продуктов при использовании низших фосфитов также выше. Полноту протекания реакции алкилирования полиалкиленгликольдитиофосфорных кислот контролировали обратным титрованием навески полимера. Характеристика полиалкиленгликоль-S-(алкил)дитиофосфатов приведена в табл. 1.

Первичными испытаниями продуктов этого типа установлена их заметная гельминтцидная активность.

ИК-спектр полидиэтиленгликольдитиофосфорной кислоты (рисунок) обнаруживает диффузную полосу поглощения SH-группы при  $2452 \text{ см}^{-1}$  [9]. В спектре полидиэтиленгликоль-S-(бутил)дитиофосфата, полученного алкилированием соответствующей полимерной кислоты трибутилфосфитом,

пик с полосой  $2452 \text{ см}^{-1}$  исчезает, что свидетельствует о полном замещении атомов водорода в сульфидрильных группах на бутильный радикал. Колебаниям  $\text{P}=\text{S}$ -связи соответствует присутствующая в спектрах всех полизифиров интенсивная полоса  $670 \text{ см}^{-1}$  [10]. Полоса средней интенсивности при  $1260 \text{ см}^{-1}$ , которая может быть отнесена к колебаниям групп  $\text{P}=\text{O}$ ,



ИК-спектры полидиэтиленгликольдитиофосфорной кислоты (1) и полидиэтиленгликоль- $S$ -(бутил)дитиофосфата (2)

присутствует в спектрах как исходных полимерных кислот, так и в полученных полных дитиофосфатах. Она свидетельствует о возможной тионтиольной изомеризации в элементарном звене олигомерной молекулы в условиях реакции полипереэтерификации. О возможности подобной изомеризации эфиров дитиофосфатов при повышенных температурах имеются указания в литературе [11].

Полные эфиры полиалкиленгликольдитиофосфатов были получены и встречным синтезом — реакцией аммониевой соли полиалкиленгликольдитиофосфорной кислоты с бутилбромидом. ИК-спектры полизифира, полученного реакцией полидиэтиленгликольдитиофосфорной кислоты с трибутил-

Таблица 1  
Полиалкиленгликоль- $S$ -(алкил)дитиофосфаты

Гликоль	R'	Мол. вес. исходного полизифира	$T, ^\circ\text{C}^*$	Степень за- вершенности реакции **	Содержание фосфора, %	
					найдено	вычисле- но ***
Этиленгликоль	$\text{C}_2\text{H}_5$	940	57	0,94	16,34	16,84
То же	изо- $\text{C}_3\text{H}_7$	940	40	0,78	16,22	15,65
»	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	940	67	0,94	15,36	14,62
Диэтиленгликоль	$\text{C}_2\text{H}_5$	970	97	0,75	13,87	13,98
То же	изо- $\text{C}_3\text{H}_7$	970	79	0,90	13,46	12,86
»	изо- $\text{C}_4\text{H}_9$	970	50	0,85	13,58	13,11
»	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	1390	14	0,90	11,97	12,11
»	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	900	—	0,95****	11,64	12,11
»	$\text{C}_5\text{H}_{11}$	1230	67	0,88	11,76	11,87
Дипропиленгликоль	$\text{C}_2\text{H}_5$	1370	93	0,88	12,47	12,26
То же	изо- $\text{C}_3\text{H}_7$	1370	63	0,98	11,70	11,51
»	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	1370	57	0,89	11,80	11,13
Тетраэтиленгликоль	$\text{C}_2\text{H}_5$	900	50	0,98	10,26	10,00
То же	изо- $\text{C}_3\text{H}_7$	900	49	0,97	10,00	9,40
»	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	900	40	0,97	10,39	9,40

\* Температура, до которой происходит самопроизвольное разогревание реакционной смеси вследствие экзотермической реакции.

\*\* Степень завершенности определяли обратным титрованием непрореагировавших SH-групп в избытке полиалкиленгликоль- $S$ -(алкил)дитиофосфата.

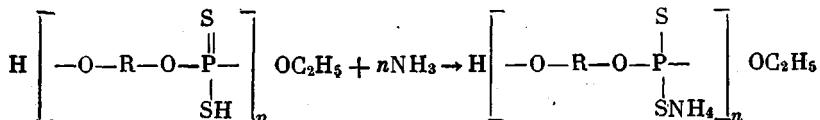
\*\*\* Вычислено с учетом найденной степени завершенности.

\*\*\*\* Получен реакцией аммониевой соли полидиэтиленгликольдитиофосфата с бутилбромидом.

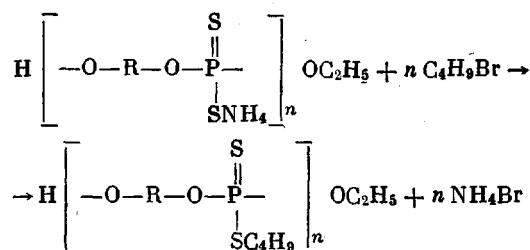
фосфитом, и полиэфира, полученного реакцией соли полимерной кислоты с бутилбромидом, идентичны.

Из литературных данных известно, что соединения, содержащие четвертичный атом азота, являются сильными ингибиторами холинаэстеразы [12]. Поэтому было интересно исследовать алкилирующую способность полиалкиленгликольдитиофосфатов по отношению к аммиаку и аминам. Мы проводили реакции кислых и полных полиалкиленгликольдитиофосфатов с аммиаком, первичными, вторичными и третичными аминами.

При пропускании аммиака в охлажденный раствор полиалкиленгликольдитиофосфорной кислоты в диоксане в осадок выпадает аммониевая соль кислоты. Реакция заканчивается за 1—2 часа. Растворитель отгоняли в вакууме, соль высушивали при нагревании в вакууме.



Выше было отмечено, что аммониевые соли полиалкиленгликольдитиофосфатов могут алкилироваться галоидными алкилами:



Первичные, вторичные и третичные амины образуют с полиалкиленгликольдитиофосфорными кислотами четвертичные аммониевые соли. Полные эфиры полиалкиленгликольдитиофосфатов также реагируют с аминами с образованием полиалкиленгликольдитиофосфатов N-замещенного аммония.

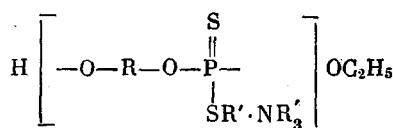


Таблица 2

Аммониевые соли полиалкиленгликольдитиофосфорных кислот

Гликоль	R'	R''	R'''	Мол. вес исходного полиэфира	Степень завершенности	Содержание, %			
						фосфор		азот	
						найдено	вычислено *	найдено	вычислено
Диэтиленгликоль	H	H	H	900	0,95	14,8	14,3	6,62	6,45
Тетраэтиленгликоль	H	H	H	900	0,95	8,8	10,1	4,47	4,58
Гексаэтиленгликоль	H	H	H	980	0,98	8,9	7,9	3,22	3,56
Диэтиленгликоль	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	900	0,95	10,1	10,3	4,45	4,65
Этиленгликоль	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	546	0,75	14,3	13,6	4,24	6,16
Дизтиленгликоль	H	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1390	1	9,7	11,8	6,26	5,3

\* Вычислено из расчета на все прореагировавшие SH-группы.

Таблица 3  
Полиалкиленгликольдитиофосфаты N-замещенного аммония

Гликоль	R'	R''	R'''	R''''	Мол. вес исходного полизефира	Степень завершенности	Содержание, %			
							Фосфор		азот	
							найдено	вычислено*	найдено	вычислено
Этиленгликоль	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1010	1	11,8	10,4	4,67	4,7
Этиленгликоль	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1010	0,7	13,7	10,9	4,27	4,9
Диэтиленгликоль	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	900	1	9,9	9,4	4,34	4,2
То же	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	970	0,6	12,73	9,1	2,12	4,0
»	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	1100	0,4	10,5	8,1	1,23	3,6

\* Вычислено в расчете на все прореагировавшие SH-группы.

Полученные продукты взаимодействия полиалкиленгликольдитиофосфатов с аммиаком и аминами — вязкие желтые и светло-коричневые смолы, растворимые в воде. Характеристики их приведены в табл. 2 и 3.

### Экспериментальная часть

**Получение полиалкиленгликоль-S-(алкил)дитиофосфатов.** При сливании полиалкиленгликольдитиофосфорной кислоты с 30%-ным избытком фосфита происходит разогревание реакционной смеси на 20—70°. После выдержки в течение суток смесь нагревали до 80—140° и давлении 0,2—10 мм в токе азота для удаления образующейся диалкилфосфористой кислоты. Для контроля полноты протекания реакции навеску продукта растворяли в избытке 0,1 н. раствора NaOH, не прореагировавшую щелочь оттитровывали 0,1 н. раствором HCl. Образующиеся продукты — светло-желтые смолы, растворимые в органических растворителях.

**Аммониевые соли полиалкиленгликольдитиофосфорных кислот.** В трехгорлую колбу с обратным холодильником, мешалкой и барботером для аммиака помещают раствор полиалкиленгликольдитиофосфорной кислоты в диксane. При охлаждении раствора пропускали аммиак. Реакция заканчивается через 1—2 часа. Аммониевые соли по мере пропускания аммиака выпадают в осадок. Диоксан отгоняли в вакууме, продукт высушивали в вакууме 10—12 мм при нагревании до 70—80°.

Реакции полных и кислых полиалкиленгликольдитиофосфатов с первичными, вторичными и третичными аминами. Раствор исходного полизефира и 20%-ного избытка соответствующего амина в абсолютном бензоле нагревали с обратным холодильником при 70—80° в течение 5—10 час. Бензол и непрореагировавший амин отгоняли в вакууме. Очистку продуктов производили переосаждением эфиром из растворов в диоксане. Далее полизефир высушивали в вакууме при 50—70° до постоянного веса. При использовании этаноламина наблюдали повышенное содержание азота в продукте реакции и пониженное содержание фосфора. В этом случае не исключена возможность переэтерификации концевых эфирных групп полиалкиленгликольдитиофосфата гидроксильной группой этаноламина.

Реакция аммониевой соли полидизтиленгликольдитиофосфорной кислоты с бутилбромидом. К 7,9 г аммониевой соли полидизтиленгликольдитиофосфорной кислоты в 20 мл абсолютного спирта добавляли по каплям 5,9 г (20%-ный избыток) бутилбромида. Реакционную смесь выдерживали 5 час. при 70°. Выделившийся бромистый аммоний отфильтровывали, растворитель отгоняли в вакууме и полизефир высушивали в вакууме при нагревании до постоянного веса. ИК-спектры полизефиров сняты в вязком слое образца на спектрометре UR-20 О. Е. Раевской, за что авторы приносят ей благодарность.

### Выводы

1. Реакция полиалкиленгликольдитиофосфорных кислот с триалкилфосфитами приводит к полиалкиленгликоль-S-(алкил)дитиофосфатам. Некоторые из полизефиров этого типа обладают заметной гельминтцидной активностью.

2. Реакцией полиалкиленгликольдитиофосфорных кислот с аммиаком и аминами получены аммониевые соли полиалкиленгликольдитиофосфатов.

3. Полные полимерные дитиофосфаты образуют при взаимодействии с первичными, вторичными и третичными аминами полиалкиленгликольдитиофосфаты N-замещенного аммония.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию  
28 I 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, М. А. Пудовик, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, изд-во «Наука», 1964, стр. 91.
2. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, Высокомолек. соед., 6, 741, 1964.
3. А. Н. Пудовик, А. П. Раков, Докл. АН СССР, 161, 1352, 1965.
4. А. Н. Пудовик, В. К. Крупинов, Ж. общ. химии, 38, 305, 1968.
5. Т. А. Мастрюкова, Химия и применение фосфорорганич. соед., Труды 1-й Всесоюзной конференции, Москва, 1957, 148.
6. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, С. М. Корнеев, Высокомолек. соед., 6, 929, 1964.
7. И. П. Сандин, В. В. Шерер, И. С. Глуходед, Химия и применение фосфорорганич. соед., Труды 2-й Всесоюзной конференции, Москва, 1962, 383.
8. Н. Н. Мельников, Б. А. Хаскин, Л. Т. Елепина, Ж. общ. химии, 36, 453, 1966.
9. R. S. Edmundson, Tetrahedron, 20, 2781, 1964.
10. А. Ф. Васильев, Ж. общ. химии, 33, 874, 1963.
11. Г. Шрадер, Новые фосфорорганические инсектициды, изд-во «Мир», 1965, стр. 143.
12. А. П. Бресткин, И. Л. Брик, Р. И. Волкова, Н. Н. Годовиков, М. И. Кабачник, Н. Е. Теплов, Докл. АН СССР, 163, 365, 1965.

---

#### SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF POLYALKYLENEGLYCOLE-S-(ALKYL) DITHIOPHOSPHATES

*A. N. Pudovik, R. A. Cherkasov, I. V. Sherqina*

#### Summary

Series of polyalkyleneglycole-S-(alkyl)dithiophosphates have been synthesized by reaction of polyalkyleneglycoledithiophosphoric acids with trialkylphosphites. The reaction with ammonia and amines results in corresponding polymeric salts of dithiophosphoric acids. Full esters of polyalkyleneglycoledithiophosphates form polyalkyleneglycoledithiophosphates of N-substituted ammonium with amines.