

УДК 547.26'118+547.422'118

ОРГАНИЧЕСКИЕ МОНОТИОПИРОФОСФАТЫ

Я. Михальски, В. Раймшицель, Р. Каминьски

Описано современное состояние химии органических монотиопирофосфатов. Рассмотрены методы получения этих соединений и их физические и химические свойства. Значительное внимание удалено симметричным монотиопирофосфатам, их реакциям изомеризации, а также свойствам, отличающим эти изомеры от асимметричных монотиопирофосфатов.

Библиография — 72 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1528
II. Методы получения	1528
III. Строение и физические свойства	1534
IV. Химические свойства	1535

I. ВВЕДЕНИЕ

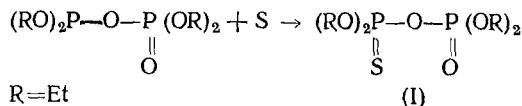
Изомерные монотиопирофосфорные кислоты $H_4P_2O_6S$ в отличие от пирофосфорной (двуфосфорной) кислоты $H_4P_2O_7$ неизвестны в свободном состоянии. Однако известны их сложные эфиры, а также структурные аналоги, содержащие непосредственную связь C—P. Настоящий обзор посвящен химии сложных эфиров монотиопирофосфорных кислот (ТПФ), в молекулах которых атом серы расположен симметрично или асимметрично:



Такие соединения ниже мы будем называть симметричными (*сим*-ТПФ) или асимметричными (*асим*-ТПФ) монотиопирофосфатами. Соединения этого класса заслуживают особого внимания ввиду разнообразия их химических превращений и большого практического значения. Интересны они также и с теоретической точки зрения. Им посвящен обзор¹, который, учитывая развитие химии органических монотиопирофосфатов, в настоящее время является уже недостаточно исчерпывающим.

II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

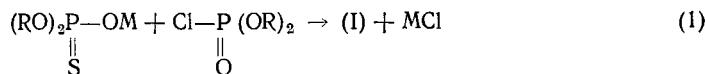
Впервые тетраэтилтиопирофосфат получен в 1931 г. А. Е. и Б. А. Арбузовыми², присоединением серы к смешанному ангидриду диэтилфосфористой и диэтилфосфорной кислот по реакции:



Соединению (I) приписана структура *асим*-ТПФ.

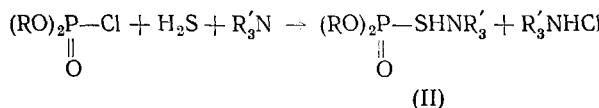
Приблизительно через 20 лет начались новые многочисленные попытки синтеза монотиопирофосфатов. Обширная группа разработанных

ранее методов основывается на фосфорилировании, обычно с помощью диалкилхлорфосфатов, неорганических и органических солей диалкилиоfosфорных кислот³⁻⁶:



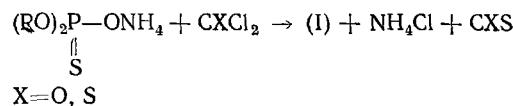
Реакции проводят в аprotонных растворителях; применяются натриевые, калиевые и аммониевые соли. Этот метод был модифицирован⁷ для более удобного выделения конечного продукта.

Монотиопирофосфаты были получены в реакции H₂S с диалкилхлорфосфатами в присутствии оснований^{8, 9}. Можно считать, что это двухстадийная реакция. В первой стадии, определяющей скорость процесса, образуется соль диалкилиоfosфорной кислоты (II):



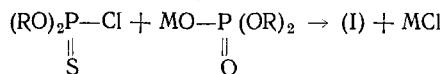
Во второй стадии реакции соль (II) подвергается фосфорилированию по схеме (1).

Тетраалкилиоfosфаты (I) получены действием фосгена или тиофосгена на аммониевые соли диалкилиоfosфорных кислот^{1, 10-12}:



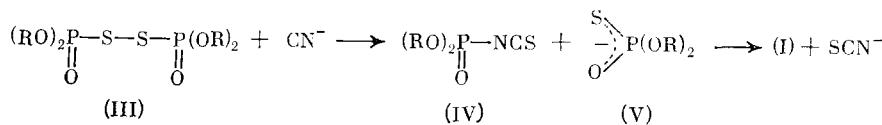
Механизм этой реакции до сих пор не выяснен достаточно полно.

Аналогичный метод синтеза монотиопирофосфатов основан на тиофосфорилировании диалкилфосфорных кислот или их солей⁹:



Эта реакция косвенно свидетельствует о несимметричной структуре (I).

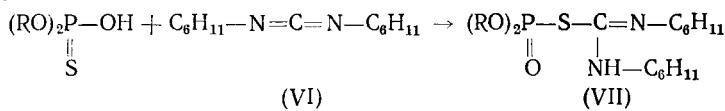
Специального обсуждения требует реакция между дифосфодисульфидами (III) и цианистым калием¹³. Дисульфиды (III) легко образуются при окислении солей диалкилиоfosфорных кислот¹⁴, вследствие чего этот метод синтеза ТПФ имеет препаративное значение. Проведенные в нашей лаборатории¹⁵ исследования по синтезу и химии фосфорорганических тиоцианатов указывают на двухстадийный ход реакции:



В качестве промежуточного продукта образуется весьма неустойчивый тиоцианат, который превращается в изотиоцианат (IV) и затем реагирует с образовавшимся анионом диалкилиоfosфорной кислоты (V). Хорошо видна аналогия между этой реакцией и реакциями фосфорилирования тиофосфорных кислот, протекающими по схеме (1).

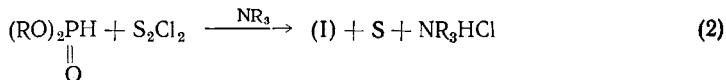
К этому же типу реакций принадлежит и реакция конденсации диалкилфосфорных кислот с дициклогексилкарбодиимидом (VI)⁹. В этой двухстадийной реакции сначала образуется промежуточный аддукт

(VII) 16:

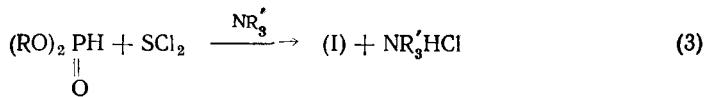


Во второй стадии (VII) фосфорилирует другую молекулу тиофосфорной кислоты.

Следует упомянуть еще два метода получения тетраалкилтиопирофосфатов. Первый из них основан на реакции диалкилфосфитов с S_2Cl_2 в присутствии амина¹⁷⁻¹⁹:



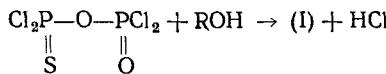
Конечный продукт выделяется из реакционной смеси дистилляцией. Второй метод основан на реакции диалкилфосфитов с SCl_2 в присутствии третичных аминов¹⁸⁻²³:



Амини и двуххлористая сера могут быть заменены хлористым диалкил-аминсульфенилом $R_2'NSCl$ ^{20, 21}.

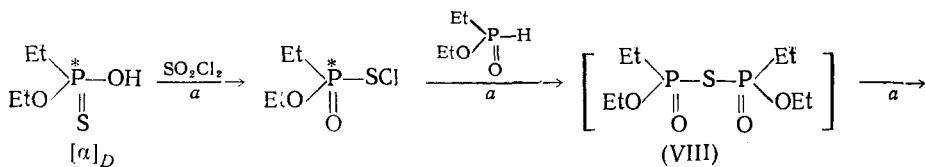
В свете современных знаний можно утверждать, что первичным продуктом реакции (2) является дифосфодисульфид (III), который распадается с образованием *асим*-ТПФ²⁴. В реакции (3) образуется сначала *сим*-ТПФ, который при более высокой температуре и в присутствии амина изомеризуется в *асим*-ТПФ.

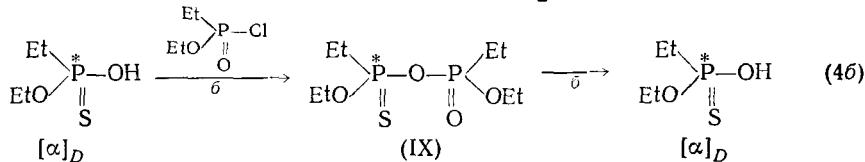
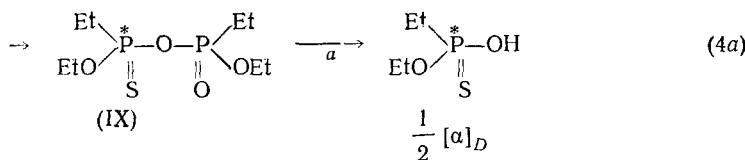
Особым методом синтеза *асим*-ТПФ, при котором не нарушается группировка (S)P—O—P(O) исходного продукта, является алкоголизация тетрахлортиопирофосфата²⁵:



Одновременно протекает алкоголизация связи Р—О—Р.

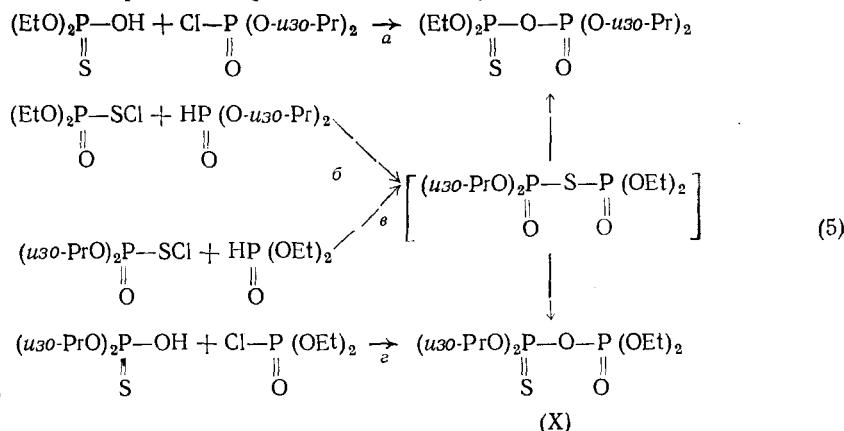
Термохимические оценки указывают на то, что в ТПФ несимметричный скелет устойчивее симметричного на ~ 35 кДж/моль²⁶. Это обстоятельство позволяло предполагать, что устойчивость ТПФ с фрагментом Р—S—Р должна быть достаточной для их выделения. В 1962 г. стереохимическим методом было доказано^{27, 28}, что в реакции оптически активных S-хлордиалкилиоfosфонатов с эфирами алкилфосфонистой кислоты образуется промежуточный продукт с фрагментами Р—S—Р. Представленный ниже цикл реакций (путь (4а)) приводит к уменьшению вдвое оптической активности исходной тиофосфоновой кислоты. Такой экспериментальный результат может быть объяснен только образованием симметричной системы связей (O)Р—S—P(O) в промежуточном продукте (VIII), который далее превращается в продукт (IX).





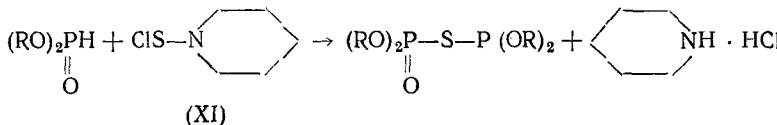
Этот вывод подтвержден циклом реакции (4б), в результате которого оптическая активность субстрата практически не изменялась.

Доказательство образования промежуточного сим-ТПФ получено при исследовании реакций S-хлордиалкилтиоfosфатов с диалкилфосфитами²⁹. Протекание реакции представлено следующей схемой:

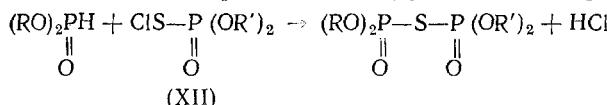


Конечным продуктом реакции (5б) и (5в) является всегда асим-ТПФ (X). Это убедительно подтверждает, что реакции (5а) и (5г) фосфорилирования диалкилтиофосфорных кислот при помощи диалкилхлорфосфатов, идущие по схеме (1), ведут непосредственно к образованию связи Р—O—Р без образования промежуточного продукта с симметричным скелетом.

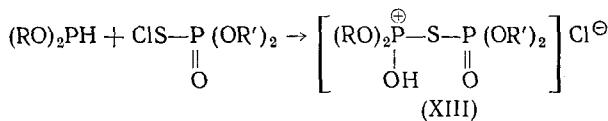
В дальнейшем было установлено²³, что *сим*-ТПФ образуются в реакции S-хлордиалкилтиофосфата с диалкилфосфитами²³. Общим методом синтеза *сим*-ТПФ оказалась реакция диалкилфосфитов с хлористым S-пиперидилсульфенилом (XI)^{23, 30}, приводящая к *сим*-ТПФ с четырьмя одинаковыми заместителями:



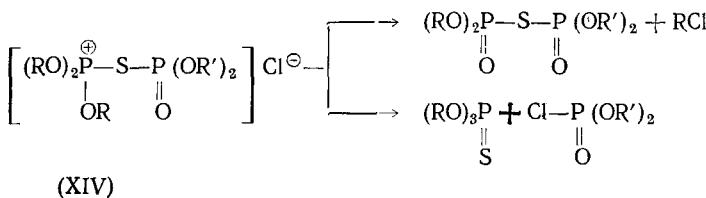
Более общим методом получения сим-ТПФ является реакция диалкилфосфитов с S-хлордиалкилтиофосфатом (XII)^{31, 32}, которая позволяет вводить разные заместители при одном и другом атомах фосфора:



Эти реакции, по-видимому, идут по схеме реакций типа Арбузова^{28, 30-32} с образованием промежуточного фосфониевого комплекса (XIII):



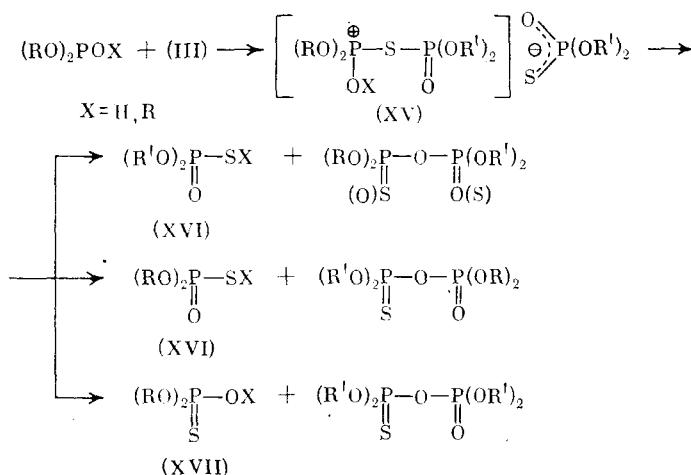
Комплекс (XIII) распадается, образуя *сим*-ТПФ и хлористый водород. Использование триалкилфосфитов $(RO_3)_2P$ вместо диалкилфосфитов $(RO)_2POH$ может изменить направление распада комплекса вида (XIV)³¹.



(XIV)

В этом случае наряду с *сим*-ТПФ наблюдается образование соответствующих триалкилионфосфата и диалкилхлорфосфата.

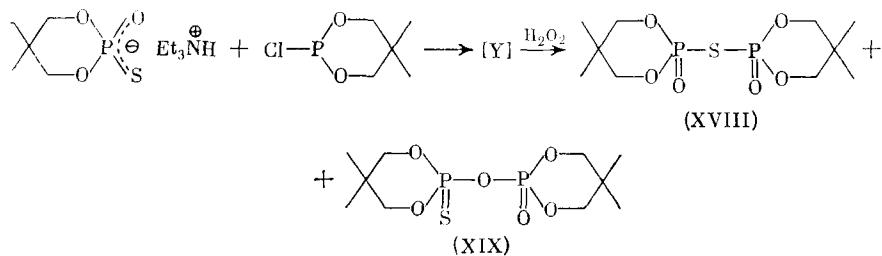
Специальной группой реакций синтеза монотиопирофосфатов являются реакции дифосфодисульфидов (III) с диалкил-^{33, 34} или триалкилфосфитами³⁵. Современный уровень знаний позволяет утверждать, что наиболее вероятным механизмом этих реакций является образование промежуточного продукта со структурой фосфониевого комплекса (XV):



Если в промежуточном продукте (XV) заместитель (X) — это атом водорода ($X=H$), то катион комплекса (XV) идентичен с катионом соединения и распад (XV) приводят к *сим*-ТПФ. Если X — это алкильная группа, то в катионе (XV) существуют три электрофильтных центра: заместитель X и два атома фосфора; при этом протекают три параллельные реакции замещения анионом, так как диалкилирование катиона (XV) медленнее депротонирования катиона (XIII). Продуктами реак-

ции замещения у алкильной группы X являются триалкилтиофосфат (XVI) и два изомерных *асим*-ТПФ, образующиеся вследствие изомеризации симметричного скелета. Две другие реакции протекают в результате замещения анионом у двух атомов фосфора. Замещение у фосфониевого атома P⁺ приводит к триалкилтиолфосфату (XVI) и *асим*-ТПФ, в то время как замещение у атома фосфора фосфорильной группы ведет к образованию триалкилтионфосфата (XVII) и *асим*-ТПФ с четырьмя одинаковыми заместителями. По аналогичной схеме идут также реакции дисульфида *бис*-(2-оксо-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринила) с трифенилфосфином³⁶. Продуктами этой реакции являются *асим*-ТПФ и дитиопирофосфат.

Следует вспомнить о первом³⁷ синтезе устойчивого симметричного монотиопирофосфата; это был сульфид *бис*-(2-оксо-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринила) (XVIII), полученный из аммониевой соли тиофосфорной кислоты и хлорфосфита:



Для полученного в первой стадии синтеза неидентифицированного неустойчивого продукта Y можно предположить три изомерные структуры³⁸: (O)P—S—P, (O)P—P(S) и (S)P—O—P. Окисление продукта Y непосредственно после синтеза ведет к *сим*-ТПФ (XVIII), в то время как окисление Y после хранения приводит к *асим*-ТПФ (XIX). Первоначальные попытки получения *сим*-ТПФ окислением веществ, содержащих фрагмент P—S—P, всегда приводили к несимметричному изомеру^{39, 40}.

В общем методы получения ТПФ можно разделить на две группы: реакции, непосредственно приводящие к *асим*-ТПФ, и реакции, в которых образуются *сим*-ТПФ, по крайней мере в качестве переходных продуктов. К первой группе принадлежат реакции фосфорилирования диалкилтиофосфорных кислот или тиофосфорилирования диалкилфосфорных кислот соединениями типа галогенангидридов диалкилфосфорных кислот. При этом первый или второй субстраты часто являются промежуточными продуктами, образующимися в реакционной среде. Мы считаем, что к этой группе методов также можно причислить ряд описанных в литературе приводящих к ТПФ реакций, механизмы которых до сих пор не полностью исследованы^{18, 41–45}. Вторая группа методов получения ТПФ основана на реакциях диалкилфосфитов с соединениями сульфенильной серы. В этих реакциях, идущих через стадию фосфониевого комплекса, образуются *сим*-ТПФ, однако часто их невозможно выделить из реакционной среды^{18–22, 31, 46–49} вследствие изомеризации. Присутствие аминов, кислот или аммониевых солей, а также неправильная методика очистки продукта приводят к быстрому переходу *сим*-ТПФ в *асим*-ТПФ. В свете этих фактов понятно, почему во многих ранних работах получались исключительно *асим*-ТПФ. С формальной точки зрения изомеризацию *сим*-ТПФ в *асим*-ТПФ можно считать эффективным методом получения последних.

III. СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Тетраалкилмонотиопирофосфаты — маслянистые, нелетучие жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях и плохо — в воде. Некоторые из них — кристаллические вещества, например производные *neo*-пентиловых гликоля и спирта.

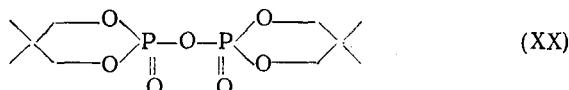
Давно известна высокая биологическая активность *асим*-ТПФ, которые являются ядами, блокирующими холинэстеразную систему^{50, 51}. Учитывая сильные фосфорилирующие свойства *сим*-ТПФ, можно ожидать, что они также обладают высокой биологической активностью. Работа с ТПФ требует осторожности.

Спектральные и некоторые другие свойства монотиопирофосфатов описаны в^{30–32}. Наиболее характерными являются ИК- и ЯМР³¹ Р-спектры. ИК-спектры *сим*-ТПФ содержат полосу поглощения в области 520—545 см^{-1} , соответствующую колебаниям связей Р—S—P. Характерная полоса группы P=O появляется при 1270—1315 см^{-1} , причем для *сим*-ТПФ она смешена в сторону низшего волнового числа. Полосы поглощения группы P=S и фрагмента P—O—P *асим*-ТПФ менее интенсивны и обычно выступают в области деформационных колебаний связей алкильных заместителей.

Как можно предвидеть, сигналы ядер фосфора в спектре ЯМР³¹Р монотиопирофосфатов после развязки спинового взаимодействия ядер Р и Н имеют вид пары разделенных синглетов. В спектрах *сим*-ТПФ с четырьмя одинаковыми заместителями наблюдаются синглетные сигналы ЯМР³¹Р. Химический сдвиг фосфорильной группы *сим*-ТПФ относительно H_3PO_4 составляет -15 ± -5 м. д. В спектрах *асим*-ТПФ химические сдвиги фосфорильной и тиофосфорильной групп равны 12 ± 25 и -55 ± -40 м. д. соответственно.

Для подтверждения несимметричной структуры *асим*-ТПФ были использованы ИК-спектры^{9, 54} и спектры комбинационного рассеяния⁵⁵. В настоящее время наиболее удобной методикой исследования строения ТПФ и их идентификации является спектроскопия ЯМР³¹Р и дополнительно ЯМР¹Н. Недавно *асим*-тетраэтилмонотиопирофосфат был использован для исследования структуры органических соединений с помощью эффекта Фарадея⁵⁶.

Изучена структура кристаллической решетки⁵⁷ циклически замещенных монотиопирофосфатов (XVIII) и (XIX) и аналогичного циклического пирофосфата (XX).



Результаты рентгенографических исследований представлены в табл. 1. *асим*-ТПФ (XIX) и пирофосфат образуют изоструктурные кристаллы в

ТАБЛИЦА 1

Кристаллографические данные для сложных эфиров неопентилового гликоля пирофосфорной и монотиопирофосфорных кислот⁵⁷

Соединение	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки					Рентгенографическая плотность, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	
		число молекул	постоянные решетки, Å					
			a	b	c			
(XVIII)	Pbcn	4	18,66	9,25	9,05	1,40		
(XIX)	Pbsa	8	27,96	9,84	11,28	1,41		
(XX)	Pbsa	8	26,90	10,00	11,13	1,39		

форме ромбических бипирамид. У *сим*-ТПФ (XVIII) также ромбическая решетка, но с другой симметрией и параметрами элементарной ячейки. Молекула соединения (XVIII), строение которой в кристалле⁵⁸ представлено на рис. 1, в противоположность пирофосфату⁵⁹ и *асим*-ТПФ имеет двойную ось симметрии, лежащую в плоскости системы связей Р—S—Р и проходящую через центральный атом S. Для этой молекулы характерны длинные связи Р—S и относительно отдаленные атомы кислорода в группах Р=O. Диоксаfosфоринановые кольца в гетероатомных частях более плоские, чем у циклогексана. Такое сплющивание кольца типично также и для других диоксаfosфоринанов^{59, 60}. Цент-

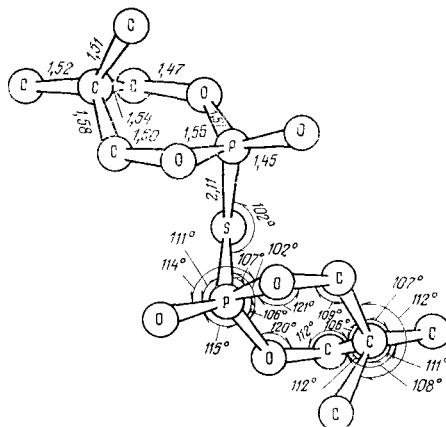


Рис. 1. Строение молекулы сим-ТПФ (XVIII) — сульфида бис-(2-оксо-5,5-диметил-1,3,2-диксифосфоринанила) — в кристалле

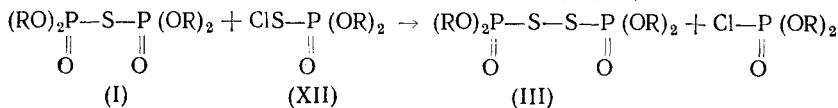
ральный атом S в молекуле *сим*-ТПФ, так же как и центральный атом O в молекуле пироfosфата, находится в кристалле в аксиальных положениях^{58, 59} по отношению к главной плоскости диоксаfosфоринановых колец. В растворах такое строение молекулы (XVIII), по-видимому, не типично, так как из спектров ЯМР ¹H растворов следует экваториальное⁶¹ расположение атома S.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Молекулы тетраалкилмонотиопирофосфатов содержат три вида реакционных центров: электрофильные атомы фосфора и углерода и нуклеофильный атом серы. Вследствие этого для ТПФ характерны три типа реакций.

Химические свойства органических монотиопирофосфатов в основном определяются наличием около атомов фосфора двух сильных электрофильных центров и «хороших» уходящих групп. В этом смысле ТПФ похожи на свои кислородные аналоги — пирофосфаты.

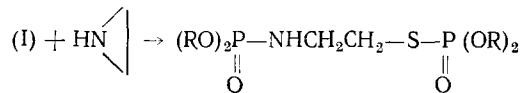
Примерами реакций, в которых ТПФ проявляют нуклеофильные свойства, являются реакция *асим*-ТПФ с элементарным хлором, в результате которой образуется смесь продуктов содержащих группу Р—SCl, а также медленная реакция *сим*-ТПФ с S-хлордиалкилтиофосфатом (XII), приводящая к дифосфодисульфиду (III)³²:



При нуклеофильном замещении при атомах углерода ТПФ могут проявлять алкилирующие свойства. Такие реакции не были исследованы

систематически, однако после хранения или нагревания *асим*-ТПФ обнаружены соответствующие фосфаты, тиофосфаты и полимерные продукты⁹.

Недавно в патентной литературе была описана реакция присоединения этиленимина к фрагменту P—S—P тиопирофосфатов⁶², приводящая к *бис*-фосфорилированным производным β-меркаптоэтиламина. В случае *сим*-ТПФ реакция протекает по схеме:



В первой стадии реакции, по-видимому, происходит нуклеофильное замещение у атома фосфора; затем анион тиофосфорной кислоты присоединяется к остатку этиламина.

Принимая во внимание разницу энергий связей между атомами кислорода и фосфора или атомами серы и фосфора^{26, 63} в скелетах ТПФ, можно заранее предсказать, что в реакциях фосфорильного центра с нуклеофильными соединениями *сим*-ТПФ будут реагировать более энергично, чем *асим*-ТПФ. Здесь мы имеем дело с интересным случаем при участии уходящей группы, которая является «лучшей» группой не только из-за устойчивости образующегося аниона, но и вследствие того, что меньше энергия разрывающейся связи.

В симметричных монотиопирофосфатах реакционными центрами являются две фосфорильные группы. Их относительная реакционная способность зависит только от характера заместителей при атомах фосфора. Асимметричные монотиопирофосфаты содержат две разные группы: фосфорильную и тиофосфорильную. Реакции нуклеофильного замещения на фосфорильном центре протекают быстрее, чем на тиофосфорильном^{37, 64}. Участие этой второй реакции удается наблюдать при условии понижения реакционной способности фосфорильного центра соответствующим подбором заместителей; такое понижение может быть обусловлено и видом применяемого нуклеофильного реагента⁶⁵.

Реакция гидролиза *асим*-ТПФ идет почти исключительно по фосфорильному центру. На основании кинетических данных⁶⁶ гидролиза тетраэтилпирофосфата и аналогичного *асим*-ТПФ можно утверждать, что присутствие атома серы в молекуле *асим*-ТПФ оказывает относительно небольшое влияние на реакционную способность фосфорильного центра (табл. 2). Сравнение результатов кинетических исследований по гидролизу моно- и дитиопирофосфатов^{67, 68} (табл. 2) подтверждает известную для трехзамещенных фосфатов и тиофосфатов меньшую реакционную способность тиофосфатов^{69, 70}.

Гидролиз тетраэтилмонотиопирофосфата протекает значительно быстрее в щелочной среде, чем в нейтральной, в то время как катализирующее влияние кислот незначительно. Некоторые кинетические данные этого процесса приведены в табл. 3. Механизм реакции объяснен на основе специфического кислотно-основного катализа.

Реакционная способность симметричных и асимметричных ТПФ была сравнена⁷¹ в реакциях нейтрального гидролиза в воднодиоксановых растворах на примере циклических соединений (XVIII) и (XIX). Продуктами гидролиза обоих соединений являются идентичные органические фосфорная и тиофосфорная кислоты. Симметричный изомер реагирует приблизительно в сто раз быстрее асимметричного (табл. 4). Существенное влияние на скорость реакции оказывает сольватация^{67, 71}. О роли сольватации свидетельствуют неодинаковая для *сим*- и *асим*-

ТАБЛИЦА 2
Сравнение скорости гидролиза тетраэтилпирофосфата, *асим*-тетраэтилТПФ и тетраэтилдитиопирофосфата

Соединение	Растворитель	Константа скорости гидролиза $10^6 k$, сек^{-1}	Параметры активации уравнения Аррениуса		Ссылки
			E , $\text{кдж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\lg A$	
$(\text{EtO})_2\overset{\parallel}{\underset{\parallel}{\text{P}}}-\text{O}-\overset{\parallel}{\underset{\parallel}{\text{P}}}(\text{OEt})_2$	вода	41,0*	44,0	3,12	66
$(\text{EtO})_2\overset{\parallel}{\underset{\parallel}{\text{P}}}-\text{O}-\overset{\parallel}{\underset{\parallel}{\text{P}}}(\text{OEt})_2$	вода:диоксан=1:1	21,8 2,53	51,9 67,8	4,02 5,43	66 67
$(\text{EtO})_2\overset{\parallel}{\underset{\parallel}{\text{P}}}-\text{O}-\overset{\parallel}{\underset{\parallel}{\text{P}}}(\text{OEt})_2$	вода:диоксан=1:1	0,85	116,9	12,18	68

* Вычислено по уравнению Аррениуса.

ТАБЛИЦА 3
Кинетические данные щелочного и кислотного гидролиза асимметричного тетраэтилмонотиопирофосфата⁶⁶ (при 25° С)

Растворитель	$10^6 k$	Параметры активации Аррениуса		$\lg A$
		E , $\text{кдж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\lg A$	
Вода KOH 0,02 моль/л HCl 5,78 моль/л	9600 $0,82 \text{ сек}^{-1}$ $1,19 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$	51,9 50,6 75,8	4,02 7,86 8,35	

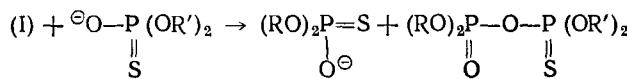
ТАБЛИЦА 4
Сравнение скорости гидролиза *сим*- и *асим*-ТПФ в водных растворах диоксана⁷¹ (при 80° С)

Соединение	Мольная доля диоксана	$10^6 k$, сек^{-1}	Параметры активации уравнения Аррениуса		Соединение	Мольная доля диоксана	$10^6 k$, сек^{-1}	Параметры активации уравнения Аррениуса	
			E , $\text{кдж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\lg A$				E , $\text{кдж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\lg A$
(XVIII)	0,2	103*	66,5	6,89	(XIX)	0,2	0,52	69,1	5,05
(XVIII)	0,6	17*	58,2	4,84	(XIX)	0,6	0,072	71,2	8,33

* Вычислено по уравнению Аррениуса.

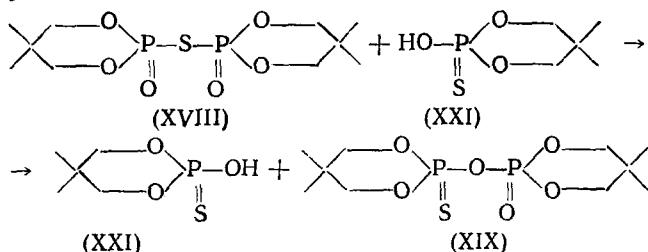
ТПФ зависимость констант скорости реакции гидролиза от содержания диоксана в растворителе (рис. 2).

Интересной реакцией является нуклеофильное замещение *сим*-ТПФ анионом диалкилтиофосфорной кислоты³²:



В реакции образуется асимметричный изомер и одновременно воспроизводится нуклеофильный реагент. Эта реакция бимолекулярная, но если

заместители в обоих реагентах одинаковы ($R=R'$), скорость реакции описывается кинетическим уравнением первого порядка. В ⁷² исследована кинетика реакции *сим*-ТПФ (XVIII) с кислотой (XXI):



Для этой реакции в полярном растворителе определены следующие параметры активации: $\Delta H^{\ddagger}=69 \text{ кдж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $S^{\ddagger}=-74 \text{ дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{град}^{-1}$. Реакция ускоряется в присутствии аминов.

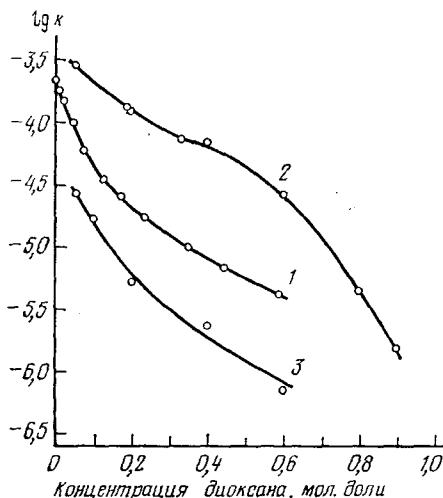


Рис. 2. Зависимость констант скорости реакции гидролиза ТПФ от мольной доли диоксана в растворителе вода — диоксан; 1 — асимметричный ТПФ (80° С)⁶⁷, 2 — *сим*-ТПФ (XVIII) (50° С)⁷¹, 3 — асим-ТПФ (XIX) (80° С)⁷¹

Рассмотренные выше реакции по всей вероятности протекают при хранении загрязненных препаратов *сим*-ТПФ и ведут к самопроизвольной изомеризации последних.

Была обнаружена термическая изомеризация *сим*-ТПФ, которая может проходить параллельно с описанной выше реакцией *сим*-ТПФ с органическими тиофосфорными кислотами. Реакция термической изомеризации мономолекулярная. Для *сим*-ТПФ (XVIII) в полярном растворителе определены термодинамические параметры этой реакции: $\Delta H^{\ddagger}=-128 \text{ кдж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta S^{\ddagger}=-16 \text{ дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{град}^{-1}$. Переходное состояние имеет вероятно биполярное строение.

Результаты наших кинетических исследований и некоторые качественные данные позволяют предположить, что протекают две независимые реакции образования асимметричных ТПФ из симметричных: мономолекулярная термическая реакция изомеризации и реакция бимолекулярного нуклеофильного замещения.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Schrader, W. Lorenz, R. Mühlmann, Angew. Chem., 70, 690 (1958).
2. A. E. Arbusov, B. A. Arbusov, J. prakt. Chem., 130, 103, (1931).
3. S. A. Hall, Adv. Chem. Ser., 1, 150 (1950).
4. G. M. Kosolapoff, Пат. США 2567154 (1951); C. A. 46, P2562 (1952).

5. B. Fiszer, J. Michalski, Roczn. Chem., 25, 514 (1951).
6. Б. А. Арбузов, П. И. Алимов, М. А. Зверева, И. Д. Неклесова, М. А. Кудрина, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 1038.
7. П. И. Алимов, М. А. Зверева, О. Н. Федорова, Химия и применение фосфороганических соединений, Тр. I конф., «Наука», М., 1955, стр. 164.
8. B. Fiszer, J. Michalski, J. Wieczorkowski, Roczn. Chem., 27, 482 (1953).
9. R. A. McIvor, G. D. McCarthy, G. A. Grant, Canad. J. Chem., 34, 1819 (1956).
10. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, Н. И. Ризположенский, Пат. СССР 100896 (1955); С. А., 51, Р 15550.
11. J. I. Cadogan, J. Chem. Soc., 1961, 3067.
12. G. Schrader, Герм. пат. 953795 (1955); Chem. Zentr., 1957, 10596.
13. R. Mühlmann, G. Schrader, Герм. пат. 947366 (1956); С. А., 51, 4413, (1957).
14. O. Foss, Acta Chem. Scand., I, 8, (1947).
15. A. Lopusinski, J. Michalski, W. Stec, Lieb. Ann. Chem., 1977, 924.
16. M. Mikolajczyk, Chem. Ber., 99, 2083 (1966).
17. D. Harman, A. R. Stiles, Пат. США 2630450 (1953); С. А., 48, 7047h (1954).
18. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, П. И. Алимов, К. В. Никоноров, Н. И. Ризположенский, О. Н. Федорова, Тр. Казанск. филиала АН СССР, сер. хим. наук, 1956, № 2, 7.
19. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, К. В. Никоноров, П. И. Алимов, Пат. СССР 105897 (1957); С. А., 52, Р 1201, (1958).
20. W. Lorenz, G. Schrader, Герм. пат. 820001 (1953); С. А., 47, 3332 (1953).
21. C. Lutter, E. Cauer, Англ. пат. 660833 (1951); Chem. Zentr., 1952, 3406.
22. J. Michalski, B. Pliszka, Chem. Ind. (London), 1962, 1052.
23. J. Michalski, M. Mikolajczyk, B. Młotkowska, A. Zwierzak, Angew. Chem., 79, 1069 (1967).
24. J. Michalski, M. Mikolajczyk, A. Ratajczak, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim., 11, 11 (1963).
25. E. Rother, Chem. Ber., 93, 2217 (1960).
26. R. F. Hudson, Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry, Acad. Press, London — N. Y., 1956, p. 123.
27. J. Michalski, M. Mikolajczyk, A. Ratajczak, Chem. Ind., London, 1962, 819.
28. J. Michalski, M. Mikolajczyk, A. Skowronska, Там же, 1962, 1053.
29. J. Michalski, M. Mikolajczyk, B. Młotkowska, A. Skowronska, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim., 11, 695 (1963).
30. J. Michalski, M. Mikolajczyk, B. Młotkowska, Chem. Ber., 102, 90 (1969).
31. J. Michalski, A. Skowronska, J. Chem. Soc., C, 1970, 703.
32. J. Michalski, B. Młotkowska, A. Skowronska, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1974, 319.
33. J. Michalski, J. Wasiak, J. Chem. Soc., 1962, 5056.
34. J. Michalski, J. Wieczorkowski, J. Wasiak, B. Pliszka, Roczn. Chem., 33, 247. (1959).
35. J. Michalski, J. Wieczorkowski, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim., 5, 917 (1957).
36. R. S. Edmundson, J. Chem. Soc., C, 1967, 1635.
37. R. S. Edmundson, Chem. Ind. London, 1963, 784.
38. V. L. Foss, Yu. A. Veits, I. F. Lutsenko, Phos. Sulfur, 3, 299 (1977).
39. C. Krawiecki, J. Michalski, Chem. Ind. London, 1957, 1323.
40. C. Krawiecki, J. Michalski, J. Chem. Soc., 1960, 881.
41. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, П. И. Алимов, К. В. Никоноров, Пат. СССР 105849 (1957); С. А., 51, Р 15060.
42. A. G. Schering, Герм. пат. 1129156 (1959); С. А., 57, Р 11021.
43. I. R. Geigy, Швейц. пат. 358787 (1957); С. А., 57, Р 8437.
44. В. Г. Песин, А. М. Халецкий, И. Г. Витенберг, Авт. свид. СССР № 154540 (1963); РЖХим. 1964, 13Н75.
45. В. Г. Песин, А. М. Халецкий, И. Г. Витенберг, Ж. общ. химии, 33, 388 (1963).
46. J. Michalski, B. Pliszka-Krawiecka, J. Chem. Soc., C, 1966, 2249.
47. A. Zwierzak, Tetrahedron, 25, 5177 (1969).
48. А. Звежек, Химия и применение фосфороганических соединений, Тр. IV конф., «Наука», М., 1972, стр. 216.
49. К. А. Петров, А. А. Неймышева, Ж. общ. химии, 29, 3030 (1959).
50. H. C. Froede, I. B. Wilson, The Enzymes, v. 5, part 5, ed. P. D. Boyer, Acad. Press, London — N. Y., 1971, p. 100.
51. G. Schrader, Z. Naturforsch., 18b, 965 (1963).
52. R. R. Y. Jones, A. R. Katritzky, J. Michalski, Proc. Chem. Soc., 1959, 321.
53. K. D. Bartle, R. S. Edmundson, D. W. Jones, Tetrahedron, 23, 1701 (1967).
54. D. G. Coe, B. J. Perry, R. K. Brown, J. Chem. Soc., 1957, 3604.
55. J. Michalski, R. Mierzecki, E. Rurarz, Roczn. Chem., 30, 651 (1956).
56. D. Troy-Lamiere, R. Turpin, D. Voigt, Bull. soc. chim. France, 1972, 889.

57. M. *Bukowska-Strzyzewska*, Roczn. Chem., 50, 1009 (1976).
58. M. *Bukowska-Strzyzewska*, J. *Michalski*, B. *Mlotkowska*, J. *Skoweranda*, Acta Cryst., B 32, 2605 (1976).
59. M. *Bukowska-Strzyzewska*, W. *Dobrowolska*, Там же, в печати.
60. Mazhar-ul-Haque, C. N. Caughlan, W. L. Moats, J. Org. Chem., 35, 1446 (1970).
61. A. R. Katritzky, J. *Michalski*, M. R. Nesbit, Z. *Tulimowski*, A. *Zwierzak*, J. Chem. Soc., B, 1970, 140.
62. P. B. Стрельцов, Л. Э. Кирилина, И. И. Шинкина, Н. К. Близнюк, Авт. свид. СССР № 478835 (1973); Бюл. изобр., 1975, № 28, 58.
63. В. Е. Бельский, Н. Н. Беззубова, З. В. Лустина, В. Н. Елисеенков, А. Н. Пудовик, Ж. общ. химии, 39, 181 (1969).
64. B. *Mlotkowska*, Zweszty Naukowe P. L., 27, 163 (1973).
65. B. *Mlotkowska*, Канд. дис., Политехнический ин-т, Лодзь, 1969.
66. В. Е. Бельский, М. В. Ефремова, З. В. Лустина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1236.
67. В. Е. Бельский, М. В. Ефремова, З. В. Лустина, Там же, 1967, 1455.
68. В. Е. Бельский, М. В. Ефремова, Там же, 1968, 409.
69. H. Teihmann, G. Hilgetag, Angew. Chem., 79, 1077 (1967).
70. Г. Слебоцка-Тильк, Канд. дис., Политехнический ин-т, Лодзь, 1977.
71. J. *Michalski*, W. *Reitschüssel*, R. *Kaminski*, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim., в печати.
72. Р. Каминьски, Канд. дис., Центр молекулярн. и макромолекулярн. исследований, ПАН, Лодзь, 1978.

Центр молекулярных и макромолекулярных исследований
Польской Академии наук,
Лодзь
