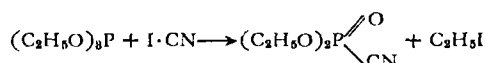


新法制备二烷基磷酰胍酯*

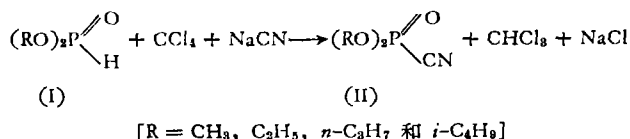
童曾寿 戴昌世

二乙基磷酰胍酯具强烈的生理效应^[1]。这化合物首先由 Saunders 等^[2]制得,其方程如下:



此法本身不复杂,但制备原料繁琐,某些药品耗量甚大^[1,2]。前人和 Holmstedt 曾先后用二乙基磷酰氯酯和氰化物作用试制,惜均未成功。迄今为止,除二乙基磷酰胍酯外,尚未见到其他报导。

本文介绍一简便的制备方法。按二烷基亚磷酸酯 (I) 和四氯化碳与胺作用,易得二烷基磷酰胺酯^[3,4a]; (I) 和四氯化碳与醇钠作用,易得三烷基正磷酸混合酯^[5]。由此设想,利用氰化钠与 (I) 和四氯化碳作用,理应发生以下的反应,可以简易制取二烷基磷酰胍酯 (II)。此种设想已实现,不仅手续简便,结果良好,并且原料 (I) 制取亦甚方便。方程如下:



在上反应中,随 I 中烷基碳原子数的增加而反应趋于缓慢。如 I 中烷基为甲基时,反应自动放热,故反应前宜冷却,继置室温中一小时半。如系丙基或异丁基,则反应需加温进行,作用时间也需延长。可见烷基不同反应条件亦异。此外,温度、时间及反应中搅拌情形均影响产率。实验结果表明, I 与四氯化碳和氰化钠作用时,其相对活性的次序为:二甲基->二乙基->二正丙基->二异丁基亚磷酸酯。

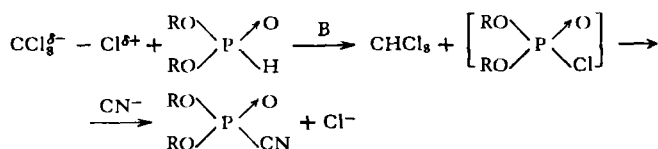
在上述制备 II 中,当反应条件较强时,还获得副产品。其沸点远比 II 为高(高真空蒸出)。根据分析结果和分子折射度的计算,推定其为四烷基焦磷酸酯 (III)。

按 I 和四氯化碳与碱水作用^[4a]可产生焦磷酸酯^[4]。因此,试用无水碳酸钠代替氰化钠与 I 和四氯化碳在较强条件下作用,结果也获得同样的产品 III。所有上述化合物 II 及 III 的结构均由元素分析及分子折射度的计算结果所确定。结果列于表 1 和 2。

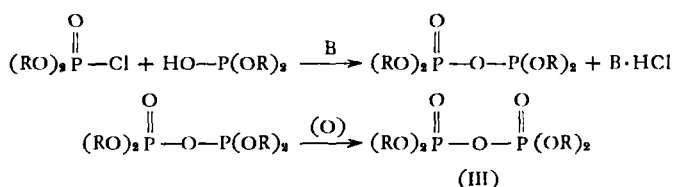
关于反应的机理,似可用一近似反应的机理^[3a,c,4a]来解释,即在强碱(B)和四氯化碳共存之下,化合物 I 先失去一质子,并经过中间体磷酰氯与氰化钠作用而生成 II。然此解释与前人^[1,2]的说法不能符合,因为他们曾指出由二乙基磷酰氯酯和氰化物未曾得到 II (R =

* 一九六四年三月一日收到。

C₂H₅)。此点,尚有待研究。



至于副产品 III 的生成,可能是由于部分中间体和原料 I 在碱的影响下,先脱去一分子氯化氢,形成磷酸和亚磷酸酯的混合酐^[6]。此化合物在空气中易氧化成 III^[6]。



实 验 部 份*

二烷基亚磷酸酯

系参照专利^[7]方法并改用 3 克分子普通醇和 1 克分子三氯化磷作用。得率 75—80%, 比该专利增加近一倍。按常法制备^[8]均在溶剂(如四氯化碳或乙醚)中进行。在冰盐冷却和搅拌下的 3 克分子醇中,滴入 1 克分子三氯化磷,使反应温度控制在约 15°。三氯化磷滴完后,除去冷剂,放置一小时余,即通空气,以排除产生的氯化氢(共约一小时余),进行减压蒸馏。照上述条件制备二甲基亚磷酸酯时,产率甚低;如在三氯化磷加完后,立即通空气约半小时余。然后进行减压蒸馏,产率可提高至 76%。反应完毕后,如不及时处理,产率均下降或得不到产品。以上化合物均系已知。有关物理性质见文献[8]。

二烷基磷酰酐的制备通法

在装搅拌器和温度计的三口烧瓶内,先称入氰化钠粉(1 克分子)(为避免粉状氰化钠在空气中久置吸收二氧化碳而变质,故用大块氰化钠磨细后,在五氧化二磷真空干燥器内干燥备用),加纯四氯化碳(2 克分子),在良好搅拌下,加入二烷基亚磷酸酯(1 克分子),加毕继续搅拌。并使反应温度控制在特定的温度(从 20—50° 不等;详后)。搅拌时间为半小时至七小时不等(详后)。注意一次搅毕,中途切勿间歇。反应物最后呈棕色,稍放片刻,即用玻璃垂熔漏斗吸滤入有短颈分馏柱的蒸馏瓶内,进行减压浓缩和蒸馏。重蒸时,可在常用减压蒸馏瓶内进行。

二甲基磷酰酐

于冰冷的氰化钠 5.5 克(0.112 克分子)和四氯化碳 35 克(0.24 克分子)中,加入二甲基亚磷酸酯 13.5 克(0.112 克分子)。加毕,于 20—25° 搅拌一小时半,即可。结果见表 1。

二乙基磷酰酐

于冰冷的氰化钠 5.3 克(0.1 克分子)和四氯化碳 33 克(0.2 克分子)中加入二乙基亚

* 所有沸点均未校正;元素分析系董蓉卿、苟中坤两同志代作,特此志谢。

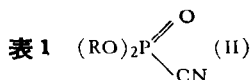
磷酸酯 13.8 克(0.1 克分子)。加毕,于 30—40° 搅拌二小时至二小时半,即可。结果见表 1。

二正丙基磷酰酯

于氰化钠 2.5 克(0.051 克分子)和四氯化碳 17.5 克(0.12 克分子)中,加入二正丙基亚磷酸酯 8.5 克(0.051 克分子),于 40° 左右搅拌三小时制得。结果见表 1。

二异丁基磷酰酯

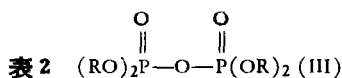
于氰化钠 5.3 克(0.1 克分子)和四氯化碳 33 克(0.2 克分子)中,加入二异丁基亚磷酸酯 19.5 克(0.1 克分子),于 40—50° 搅拌七小时即制得。结果见表 1。



编号	R	分子式	沸 点 ℃,毫米	$n_D^{(t)}$ °	$d_4^{(t)}$ °	MRD		P, %		产率 %
						计算值	实验值	计算值	实验值	
1	CH ₃	C ₆ H ₁₄ PNO ₃	80°(9)	1.3921(28)	1.0870(28)	27.32	29.55	22.96	23.07	52
2	C ₄ H ₉	C ₈ H ₁₈ PNO ₃	90—93°(12)	1.4025*(20.5)	1.0860(20.5)	36.51	36.57	19.01	19.23	70
3	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	C ₁₂ H ₂₆ PNO ₃	85—88°(6)	1.4132(22)	1.0570(22)	45.95	45.07	15.70	15.84	63
4	<i>i</i> -C ₄ H ₉	C ₈ H ₁₈ PNO ₃	117°(9)	1.4172(17)	0.9964(17)	55.23	55.29	14.14	14.36	64

* 文献值 n_D^{20} 1.4013^[13]。

以上所述之反应条件是比较适宜的。如反应条件较强(如温度过高,时间过久或者中途长时间歇等原因),蒸馏时 II 的产率明显下降,而烧瓶内之残留物大为增加。经高真空蒸馏可获得 III。



编号	R	分子式	沸 点 ℃,毫米	$n_D^{(t)}$ °	$d_4^{(t)}$ °	MRD		P, %	
						理论值	实验值	理论值	实验值
1	CH ₃	C ₄ H ₁₀ P ₂ O ₇	127—130°(0.15)	1.4111†(29.5)	1.3350(29.5)	43.52	43.52	—	—
2	C ₄ H ₉	C ₈ H ₂₀ P ₂ O ₇	150—152°(0.2)	1.4198‡(12)	1.1670(11)	62.10	62.84	—	—
3	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	C ₁₂ H ₂₆ P ₂ O ₇	147°(0.175)	1.4252‡(30)	1.1020(30)	80.80	80.24	17.90	17.74
4	<i>i</i> -C ₄ H ₉	C ₁₂ H ₂₆ P ₂ O ₇	141—143°(0.15)	1.4269(23)	1.0379(23)	99.38	99.40	15.42	15.54

注: n_D^{20} 文献值^[16]; †, 1.4121; ‡, 1.4180, 1.4182; 丰, 1.4248。

无水碳酸钠与二正丙基亚磷酸酯的反应

以无水碳酸钠 4 克代替上述反应中的氰化钠,并在比较长的时间下,加热搅拌,亦可获得四正丙基焦磷酸酯。倘在反应中滴加少许三乙胺,在相同情况下加热搅拌,可使产率接近 50%。

摘 要

(1) 用二烷基亚磷酸酯与四氯化碳和氰化钠反应,制备二烷基磷酰酯,并讨论其

反应机理。二烷基亚磷酸酯的相对活泼性依下列次序递减：二甲基- > 二乙基- > 二正丙基- > 二异丁基亚磷酸酯。

(2) 在制备二烷基磷酰氰酯时，如反应条件较强，容易获得副产品，四烷基焦磷酸酯。

参 考 文 献

- [1] B. Holmstedt, *Acta Physiol. Scand.* **25**, Suppl. 90, 21, 28 (1951).
- [2] B. C. Saunders, G. J. Stacey, F. Wild and I. G. E. Wilding, *J. Chem. Soc.* 699 (1948).
- [3] (a) 童曾寿、陈世驥, 化学学报 **24**, 30 (1958);
(b) 童曾寿, 化学学报 **23**, 307 (1957);
(c) F. R. Atherton, H. T. Openshaw and A. R. Todd, *J. Chem. Soc.* 660 (1945).
- [4] (a) F. R. Atherton and A. R. Todd, *J. Chem. Soc.* 677 (1947).
(b) A. D. F. Toy, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3882 (1948).
- [5] 童曾寿, 化学学报 **27**, 160 (1961).
- [6] J. Michalski *et al.*, *J. Chem. Soc.* 4904 (1961).
希拉台尔著《有机磷杀虫剂》孙令衡、杨 青译, 34 页, 科学出版社, 1954.
- [7] Farbenfabriken Bayer A. G., *Brit.* 730, 957, June 1, 1955; *C. A.* **50**, 5724 (1956).
- [8] G. M. Kosolapoff, "Organophosphorus Compounds", p. 202, Wiley, New York, 1950.

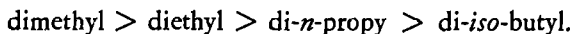
A NEW METHOD FOR THE PREPARATION OF O, O'-DIALKYLPHOSPHORYL CYANIDES

TUNG TZENG-SHOU AND TAI CHANG-SHIH

ABSTRACT

The O, O'-dialkyl phosphoryl cyanides (II) were prepared in good yields by the reaction of sodium cyanide with dialkylphosphonates (I) in the presence of carbon tetrachloride under appropriate conditions. The reaction mechanism was briefly discussed.

In the above reaction, the order of the relative reactivities of dialkylphosphonates is as follows:



In the course of the preparation, side reactions were found, in which by-products such as tetraalkylpyrophosphates (III, R=Me, Et, *n*-Pr, and *i*-Bu) were obtained. However, under suitable conditions, these side reactions can be almost completely suppressed. A detailed procedure is given.