

УДК 546.18

## ЦИКЛОДИФОСФАЗАНЫ

*А. Ф. Грапов, Н. Н. Мельников и Л. В. Разводовская*

В последние годы широко изучается химия четырехчленных циклических азот-фосфорсодержащих препаратов, которые могут найти применение для получения термостойких пластических масс и синтеза биологически активных соединений. В настоящем обзоре освещены вопросы, касающиеся установления строения, изучения физических и химических свойств молекул циклодифосфазанов, содержащих трехвалентный, тетракоординационный и пентакоординационный атомы фосфора, методов их синтеза и химических превращений.

Библиография — 103 наименования.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	39
II. Строение циклодифосфазанового кольца . . . . .	40
III. Циклодифосфазаны с трехкоординационным атомом фосфора . . . . .	45
IV. Циклодифосфазаны с тетракоординационным атомом фосфора . . . . .	48
V. Циклодифосфазаны с пентакоординационным атомом фосфора . . . . .	54

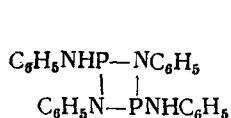
## I. ВВЕДЕНИЕ

В конце XIX — начале XX веков Михаэлис<sup>1, 2</sup> впервые описал соединения, содержащие четырехчленный цикл с чередующимися атомами фосфора и азота. Результатом работ Михаэлиса и его школы явилась разработка простейших методов синтеза таких соединений. Затем этот класс органических производных фосфора на длительное время оказался в стороне от столбовой дороги развития органической химии. Лишь несколько лет назад четырехчленные фосфор-азотсодержащие циклы вновь привлекли к себе внимание исследователей. Началом нового периода в изучении названных соединений следует считать 1959 г., когда Кирсанов и Жмурова опубликовали работу по получению димерных трихлорфосфазоарилов<sup>3</sup>. В последние годы разработаны новые методы синтеза, изучена реакционная способность, проведены физико-химические исследования препаратов с целью установления структуры и выяснения взаимного влияния атомов.

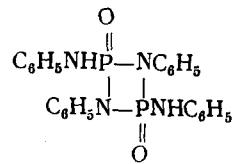
В настоящее время получены четырехчленные циклы, содержащие как трехвалентный, так и тетракоординационный и пентакоординационный атомы фосфора.

В номенклатуре подобных циклических систем нет единобразия. В монографии Сассе<sup>4</sup> они называются производными имидофосфористой, имидофосфорной, имидофосфоновой, имидотиофосфорной и имидотиофосфоновой кислот. В литературе на английском языке их иногда называют 1,3,2,4-диазадифосфетидинами<sup>5</sup>. Довольно часто встречается термин «димерные фосфазосоединения». Наиболее удачно предложенное Шоу с сотр.<sup>6</sup>, а также Давыдовой и Воронковым<sup>7</sup> название цикло-

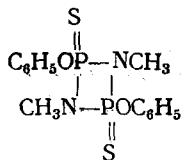
дифосфазаны, например:



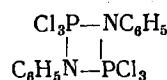
1,3-Дифенил-2,4-дианилидоциклогидофосф(III)азан



1,3-Дифенил-2,4-дианилидо-2,4-диоксоциклогидофосфазан



1,3-Диметил-2,4-дифенокси-2,4-дитиоциклогидофосфазан



1,3-Дифенил-2,2,4,4,4-тексахлорциклогидофосфазан.

Этой номенклатуры мы и будем придерживаться в данной статье.

## II. СТРОЕНИЕ ЦИКЛОДИФОСФАЗАНОВОГО КОЛЬЦА

Для установления структуры циклогидофосфазанов использованы различные физико-химические методы: рентгенография, дипольные моменты, ИК и УФ спектры, спектры комбинационного рассеяния света и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Полученные данные позволили не только установить взаимное расположение атомов в молекулах, но и сделать некоторые выводы о характере связи азот—фосфор.

К сожалению, практически все исследования такого рода относятся к соединениям с тетра- и пентакоординационными атомами фосфора. Данные по изучению циклогидофосфазанов с трехвалентным атомом фосфора физико-химическими методами в литературе отсутствуют.

### 1. Колебательные и электронные спектры

В ИК спектрах диалкил- или диарилгексахлорциклогидофосфазанов интенсивное поглощение в области  $850-865 \text{ см}^{-1}$  большинство авторов относит к Р—N-колебаниям четырехчленного кольца<sup>8-10</sup>. Сильная полоса  $1160-1165 \text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к N-алкил-колебаниям<sup>11</sup>, но не к мостиковым Р—N—Р- или Р—N-валентным колебаниям<sup>8-12</sup>.

В ИК и КР спектрах диметилгексафторциклогидофосфазана отнесение частот колебаний (см. табл. 1)<sup>13</sup> сделано по аналогии со спектрами алкилфторфосфоранов<sup>14-15</sup>.

Спектры дитиоциклогидофосфазанов исследованы наиболее подробно<sup>11</sup>. Интенсивные полосы поглощения в области  $850-900 \text{ см}^{-1}$  ИК спектров 1,3-диалкилдитиоциклогидофосфазанов относятся к антисимметричным колебаниям четырехчленного кольца. Замена группы N-алкил на N-арил приводит к повышению частоты колебаний на  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ . Симметричные колебания кольца проявляются только в спектре КРС в

области 430—570  $\text{см}^{-1}$ . С этими результатами хорошо согласуются данные по изучению ИК спектров бис-(дифенилтиофосфоно)-N-алкиламинов. Полоса антисимметричных колебаний P—N—P в них лежит в области 912—928  $\text{см}^{-1}$ , а полоса симметричных колебаний P—N—P<sup>16</sup> в области 528—583  $\text{см}^{-1}$ .

Полосы поглощения при 1150—1180  $\text{см}^{-1}$  в ИК спектрах 1,3-диалкил-2,4-дитиоциклических фосфазанов отнесены к N—C(алкил)-колебаниям. При переходе к N-арильным аналогам эти полосы проявляются при 1250—1270  $\text{см}^{-1}$ . 2,4-Диалкил-2,4-дитиоциклические фосфазаны обнаруживают поглощение в интервале 615—630  $\text{см}^{-1}$ , которое может быть отнесено к колебаниям P=S. При переходе к 2,4-дифенил-2,4-дитиоциклическим фосфазанам поглощение смещается в область 650—670  $\text{см}^{-1}$ . Такое повышение частоты колебаний P=S в зависимости от ближайшего окружения фосфора согласуется с известными данными<sup>17, 18</sup>.

УФ спектры 1,3-диарил-2,4-диалкил-2,4-дитиоциклических фосфазанов практически не отличаются от спектров дианилидов метилтиофосфоновой кислоты<sup>11</sup> (см. табл. 2).

Спектры 1,3-диалкил-2,4-дифенил-2,4-дитиоциклических фосфазанов по сравнению со спектрами N,N'-диалкилдиамидобензотиофосфонатов обнаруживают батохромное смещение ближней полосы поглощения и увеличение ее интенсивности, в спектрах появляется также дополнительный максимум при 245  $\text{ммк}$ .

ТАБЛИЦА 1  
ИК и КР спектры диметилгексафторциклических фосфазанов

Частоты максимумов полос, $\text{см}^{-1}$		Отнесение
ИК, (пары)	КР (жидкость)	
1264	1202	C—N-антисимметричные
~964	960	C—N-симметричные
934	904	P—F <sub>экв</sub> -антисимметричные
858	839,5	P—F <sub>экв</sub> -симметричные
807	741,5	P—F <sub>акс</sub>
614	626	P—N <sub>экв</sub>
535	563	P—N <sub>акс</sub>

ТАБЛИЦА 2  
Положение и интенсивности УФ полос поглощения растворов в гептане

Соединение	$\lambda_{\text{макс.}} \text{ ммк}$	$\epsilon_{\text{макс}}$
[CH <sub>3</sub> P(S)NCH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	(I)	220
[CH <sub>3</sub> P(S)NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub>	(II)	222
[CH <sub>3</sub> P(S)NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub>	(III)	236, 280
[CH <sub>3</sub> P(S)NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> —4] <sub>2</sub>	(IV)	239, 280
[CH <sub>3</sub> P(S)NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl—4] <sub>2</sub>	(V)	243, 285
[CH <sub>3</sub> P(S)NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> —4] <sub>2</sub>	(VI)	238, 282
[CH <sub>3</sub> P(S)NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —4] <sub>2</sub>	(VII)	238, 282
[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P(S)NCH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	(VIII)	220, 242, 283
[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P(S)NC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -изо] <sub>2</sub>	(IX)	220, 245, 292
[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P(S)NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub>	(X)	236, 265, 300
[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P(S)NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —4] <sub>2</sub>	(XI)	236, 270, 295
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P(S)[NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -изо] <sub>2</sub>	(XII)	255
CH <sub>3</sub> P(S)(NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	(XIII)	238, 278
CH <sub>3</sub> P(S)(NHC <sub>6</sub> N <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> *	(XIV)	238, 278

\* В спирте. Буквой п обозначено плечо.

## 2. Спектры ядерного магнитного резонанса

В спектрах ЯМР-<sup>1</sup>H диметилгексахлорциклофосфазана наблюдается тройной сигнал 1:2:1 при 3,00 м. д.\* с константой спин-спинового взаимодействия  $J_{P-N-C-H} = 20 \text{ гц}$ <sup>8, 19</sup>. Сигнал протонов H—C—N—P в его гомологах лежит в области 3,29—3,58 м. д., константа взаимодействия 28—29 гц. Во фторированных аналогах [CH<sub>3</sub>NPF<sub>2</sub>X]<sub>2</sub>, где X=F, алкил, арил, химический сдвиг протонов 2,32—2,48 м. д., константа взаимодействия  $J = 12,5—12,9 \text{ гц}$  (для [CH<sub>3</sub>NPF<sub>3</sub>]<sub>2</sub>  $J_{P-N-C-H} = 14,5 \text{ гц}$ )<sup>19, 20</sup>.

Химический сдвиг <sup>31</sup>P в [RNPCl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>+78,2—79,8 м. д., в [CH<sub>3</sub>NPF<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>+56,1 м. д. (относительно 30%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sup>8, 21</sup>, т. е. ядро фосфора в хлорциклофосфазанах более экранировано, чем во фтор-производных. Сильный сдвиг указывает на то, что фосфор в этих соединениях обладает координационным числом 5 (для PCl<sub>5</sub>  $I = +80 \text{ м. д.}$ )<sup>22</sup>.

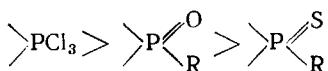
В 1,3-диалкил-2,4-диоксоциклофосфазанах константа спин-спинового взаимодействия протона с ядром фосфора через 3 связи H—C—N—P составляет для соединений этого ряда 13,0—16,3 гц, химический сдвиг сигнала протонов 2,6—3,37 м. д.<sup>19</sup>

В спектрах ЯМР-<sup>31</sup>P наблюдается сигнал в области от —7,0 до +5,7 м. д.<sup>10, 19</sup>, что характерно для группы P=O<sup>23</sup>.

В спектре ЯМР-<sup>1</sup>H 1,3-диметил-2,4-дифенил-2,4-дитиоциклофосфазана Триппеттом<sup>24</sup> наблюдался тройной сигнал 1:2:1 ( $\delta = 2,32 \text{ м. д.}$ ,  $J = 14 \text{ гц}$ ) и второй тройной сигнал, в 10 раз менее интенсивный, при 2,56 м. д. ( $J = 15,5 \text{ гц}$ ). По данным<sup>11</sup>, спектр ЯМР препарата, полученного другим способом, содержал один тройной сигнал при 2,52 м. д. ( $J = 15 \text{ гц}$ ). 1,3-Дибензильный аналог этого соединения имел в спектре ЯМР-<sup>1</sup>H два тройных сигнала примерно равной интенсивности при 4,14 и 3,99 м. д. ( $J = 15,0$  и  $18,0 \text{ гц}$ ). Наличие двух тройных сигналов, вероятно, обусловлено присутствием в исследованных образцах *цикло*- и *транс*-изомеров 1,3-диметил- и 1,3-дибензил-2,4-дифенил-2,4-дитиоциклофосфазанов.

Эти данные хорошо согласуются с результатами измерения дипольных моментов 1,3-диметил-2,4-дифенил-2,4-дитиоциклофосфазанов<sup>25</sup>.

Химический сдвиг в спектрах ЯМР <sup>31</sup>P дитиоциклофосфазанов лежит в пределах от —51,5 до —60 м. д.<sup>10</sup>, т. е. происходит уменьшение экранирования фосфора в ряду



## 3. Длины связей и валентные углы

Хессом и Форстом<sup>26</sup>, а также Хоадом и Якобсоном<sup>27</sup> методом дифракции X-лучей определены углы и длины связей в 1,3-диметил-2,2,2,4,4,4-гексахлорциклофосфазане. Подобные измерения для 1,3-диметил-2,4-дифенил-2,2,4,4-тетрафторциклофосфазана [MeNPF<sub>2</sub>Ph]<sub>2</sub> и соединения, которое выделили Беке-Геринг, Лайхнер и Шарф<sup>10</sup> (см. стр. 55) проведены Коксом и Кореем<sup>28</sup>, Вайсом и Хартманом<sup>29</sup> (см. табл. 3).

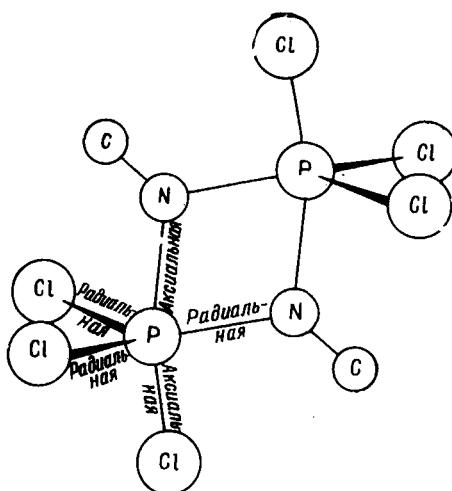
Для молекулы циклофосфазанов с пентаковалентным атомом фосфора характерна центросимметричная структура с плоским четырехчленным циклом (см. рисунок). Каждый атом фосфора обладает  $dsp^3$ -гибридизацией и представляет собой тригональную бипирамиду. В подобных

\* В ЯМР-<sup>1</sup>H спектрах химические сдвиги даны в шкале  $\delta$  относительно тетраметилсилона как внутреннего стандарта.

ТАБЛИЦА 3  
Длины связей, Å и величины углов, °

Связи и углы	По <sup>24</sup>	По <sup>27</sup>	По <sup>28</sup>	По <sup>29</sup>
<i>Связи</i>				
P—Cl аксиальная	2,152	2,133	—	2,16
P—N аксиальная	1,776	1,769	1,78	1,71
P—F аксиальная			1,62	
P—Cl радиальная	2,022; 2,018	2,026		2,05
P—N радиальная	1,629	1,635	1,64	1,66
P—F радиальная			1,57	
P—C			1,79	
N—C	1,476	1,475	1,44	
<i>Углы</i>				
P—N—P	98,3	99,5	99,4	99,1
N—P—N	81,7	80,5	80,6	80,7

гибридах аксиальные орбитали длиннее радиальных в 1,1—1,2 раза. Это отношение для связей P—Cl равно 1,05—1,07; для связей P—N 1,085—1,09; для связей P—F 1,08. Величина угла P—N—P составляет 98,3—99,5°; угла N—P—N 80,5—81,7°.



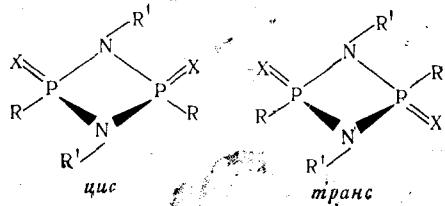
В 1,3-диметил-2,4-дихлор-2,4-дитиоциклофосфазане, содержащем атом фосфора в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, связи P—N не отличаются по длине и равны 1,67 Å, т. е. они имеют среднее значение между длинами радиальной и аксиальной связей<sup>30</sup>. Длины других связей и углы между ними приведены ниже.

Длина связи P—S(Cl)*	1,93 Å
N—C	1,46 Å
Величина угла N—P—N	84,0°
P—N—P	96,0°
N—P—S(Cl)	114,7°
S—P—Cl	111,5°

\* Авторы<sup>30</sup> не различают S и Cl, обычно длина связи P—Cl равна 2,02 Å<sup>23</sup>.

#### 4. Дипольные моменты

Циклодифосфазаны с тетракоординационным атомом фосфора могут существовать в виде *цис*- или *транс*-изомеров<sup>25</sup>:



Наличие *цис*-*транс*-изомерии в ряду 2,4-дитиоциклофосфазанов достаточно убедительно подтверждено данными измерений и расчетов их дипольных моментов (см. табл. 4), хотя для расчетов использована упрощенная схема и экстраполированные данные относительно небольшого числа измерений различных авторов.

Значительные отклонения экспериментально найденных дипольных моментов *транс*-изомеров от нуля можно объяснить частичной инверсией их в растворе.

#### 5. Энергии связей

По термохимии циклодифосфазанов имеется лишь одна работа Фоуэла и Мортимера<sup>31</sup>, которые нашли среднее значение энергии связи P—N в 1,3-диметил-2,2,4,4,4-гексахлорциклофосфазане по измерению теплоты гидролиза равным 74,3 ккал/моль. Это близко к значению энергии связи P—N в циклотрифосфазенах (72,3 ккал/моль) и циклотетрафосфазенах (72,5 ккал/моль).

ТАБЛИЦА 4

Дипольные моменты некоторых дитиоциклофосфазанов

R	R'	$\mu_{\text{эксп}}$	$\mu_{\text{цис. расч.}}$
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6,11	7,48
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5,84	6,70
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,82	7,18
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	0,7	6,70
Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,32	3,57

32 и значительно выше энергии той же связи в гексаэтилтриаминоfosфине (66,8 ккал/моль)<sup>33</sup>.

На термодинамическую выгодность образования циклодифосфазанового кольца указывают и некоторые химические данные. При реакции

гексаэтилтриаминофосфина с анилином образуется соответствующий циклодифосф(III)азан<sup>34</sup>.

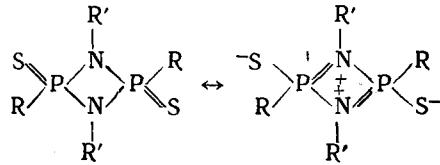
Энергия связи P—Cl равна 63,1 ккал/моль<sup>31</sup>, она на 13,1 ккал/моль меньше, чем в PCl<sub>5</sub><sup>35</sup>.

#### 6. Характер связи азот — фосфор

Полученные физико-химические данные о структуре циклодифосфазанов позволяют сделать некоторые выводы о природе связи P—N.

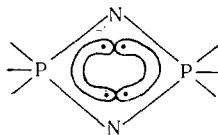
Укорочение связей P—N, планарность димера, плоскостное строение атомов N (по результатам рентгеноструктурного анализа), термохимические данные, сравнительно высокая прочность кольца у циклодифосфазанов с тетра- и пентакоординатными атомами фосфора (см. IV и V) свидетельствуют о дополнительном взаимодействии атомов азота и фосфора.

Идея об упрочнении молекулы дитиоциклодифосфазанов за счет изомеризации, описываемой резонансом структур<sup>24</sup>,



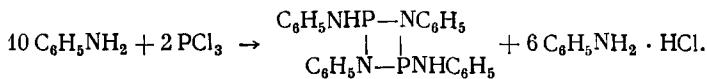
не подтверждается физико-химическими исследованиями.

Наиболее вероятно, что стабилизация молекул циклодифосфазанов осуществляется вследствие взаимодействия неподеленных пар электронов атомов азота с *d*-орбиталами соседних атомов фосфора<sup>26,36</sup> посредством трехцентровых  $\pi$ -молекулярных орбиталей<sup>37,38</sup>:



### III. ЦИКЛДИФОСФАЗАНЫ С ТРЕХКООРДИНАЦИОННЫМ АТОМОМ ФОСФОРА

При реакции треххлористого фосфора с ароматическими аминами в неполярном растворителе образуются 2,4-диамидоциклодифосф(III)азаны<sup>39,40</sup>:

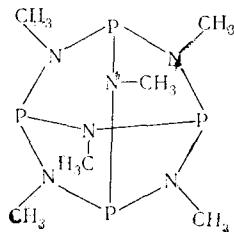


В качестве акцептора хлористого водорода можно использовать избыток амина, вводимого в реакцию, или третичный амин<sup>5</sup>. Аналогично реагирует и фенилдихлорфосфин<sup>39</sup>.

Взаимодействие треххлористого фосфора с аммиаком и первичными алифатическими аминами протекает неоднозначно. С аммиаком образуется ряд продуктов, описываемых следующей схемой<sup>41,42</sup>:

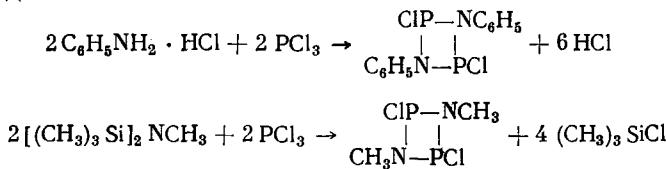


Треххлористый фосфор с метиламином дает соединение уротропиноподобной структуры<sup>43,44</sup>:



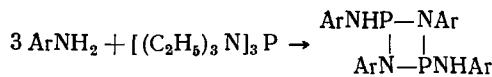
При введении в реакцию первичных аминов нормального строения, содержащих два и более атомов углерода, образуются соответствующие циклодифосф(III)азаны<sup>40</sup>.

При взаимодействии хлоридрата анилина с треххлористым фосфором образуется 1,3-дифенил-2,4-дихлорциклофосф(III) азан<sup>45</sup>. Его 1,3-диметильный аналог получен аминированием треххлористого фосфора гептаметилдисилазаном<sup>46</sup>:

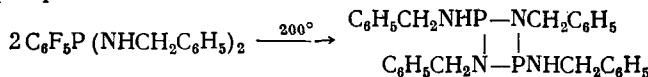


Следует отметить, что при реакции N-этил-гексаметилдисилазана с треххлористым фосфором образуется смесь, содержащая 1,3,5-триэтил-2,4,6-трихлорциклотрифосфазан и 1,3,5,7-тетраэтил-2,4,6,8-тетрахлорциклотетрафосфазан<sup>47</sup>.

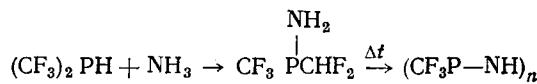
Взаимодействие гексаэтилтриаминоfosфина с анилином или *p*-толуидином при 60—70° приводит к образованию 1,3-диарил-2,4-диамилидокциклофосф(III) азанов<sup>34</sup>:



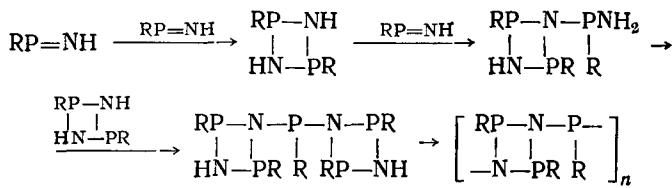
Интересен синтез 1,3-дибензил-2,4-ди(бензиламидо)-циклофосф(III) азана термическим расщеплением N,N'-ди(бензиламидо)-пентафторфенилфосфонита<sup>48</sup>:



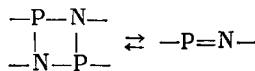
Циклофосфазаны могут входить в состав некоторых полимерных соединений. Так, при термическом разложении амида пентафтордиметилфосфонистой кислоты, полученного аммонолизом бис-трифторметилфосфина жидким аммиаком при —78°, образуются линейные и сетчатые полимеры:



Вероятная схема их образования представлена ниже<sup>49</sup>:

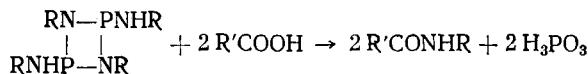


Циклофосфазаны, содержащие трехвалентный атом фосфора, в растворе находятся в равновесии с соответствующими фосф(III) азо-соединениями. При повышении температуры и увеличении полярности растворителя равновесие сдвигается вправо<sup>5, 40</sup>:

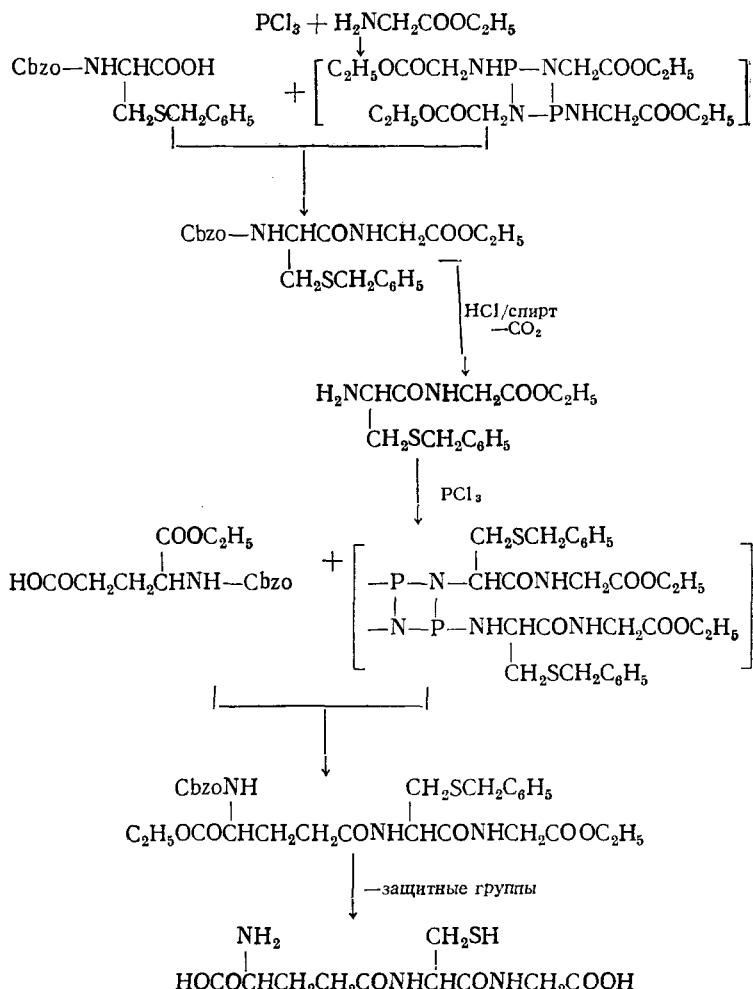


Наличие этого равновесия во многом объясняет легкость разрыва циклофосфазанового кольца при действии нуклеофильных агентов.

При действии воды на диамидоциклодифосф(III) азаны образуются диамидофосфористые кислоты. Минеральные кислоты разрушают циклодифосфазаны до фосфористой кислоты и солей аминов. Органические кислоты реагируют с получением амидов карбоновых кислот<sup>45, 50, 51</sup>:

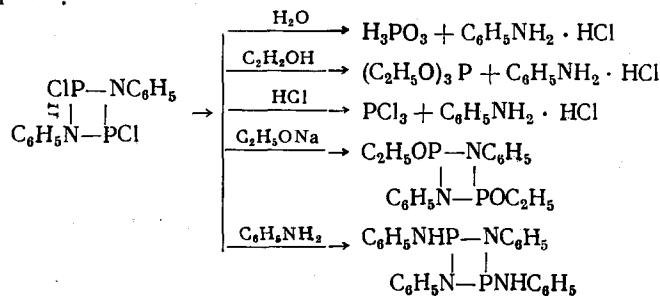


Соли карбоновых кислот не взаимодействуют с циклодифосфазанами. На основании этих данных<sup>50-56</sup> разработаны препаративные методы синтеза амидов кислот, замещенных мочевиной и ди-, три- и тетрапептидов. Для получения пептидов производные аминокислот вводят в реакцию с треххлористым фосфором с последующей обработкой реакционной массы аминокислотой, не выделяя циклодифос(III)азан в чистом виде. В качестве примера можно привести изящный синтез глутатиона<sup>51</sup>.

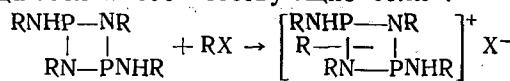


1,3-Дифенил-2,4-дихлорциклодифосф(III)азан также легко реагирует с разрывом цикла при действии нуклеофильных агентов в условиях кислотного катализа. С нуклеофильными реагентами щелочного харак-

тера (алкоголяты натрия, пиперидин, анилин) он вступает в реакцию замещения<sup>45, 56</sup>:



Циклодифосф(III)азаны вступают также в реакцию присоединения электофильных агентов за счет неподеленных пар электронов. Так, 1,3-диалкил-2,4-ди(алкиламино)-циклодифосфазаны при взаимодействии с галоидными алкилами, галоидными аралкилами и галоидметиловыми эфирами превращаются в соответствующие соли<sup>5</sup>:

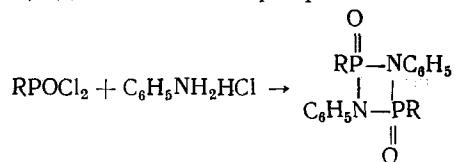


Распределение зарядов в этой молекуле не изучалось. При действии на 1,3-дифенил-2,4-дианилидоциклодифосфазан метилмагнийиода и диметилсульфата выделен N-метиланилин<sup>53</sup>.

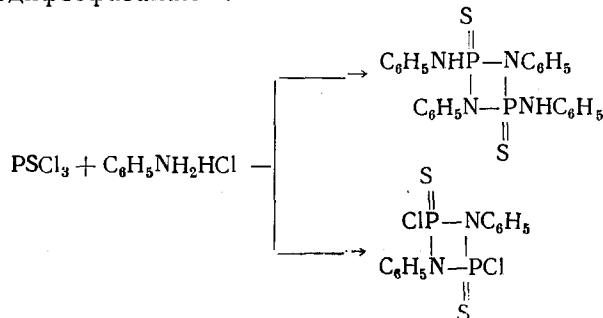
#### IV. ЦИКЛОДИФОСФАЗАНЫ С ТЕТРАКООРДИНАЦИОННЫМ АТОМОМ ФОСФОРА

Циклодифосфазаны с тетракоординационным атомом фосфора получают как из линейных молекул, так и из готовых циклических структур.

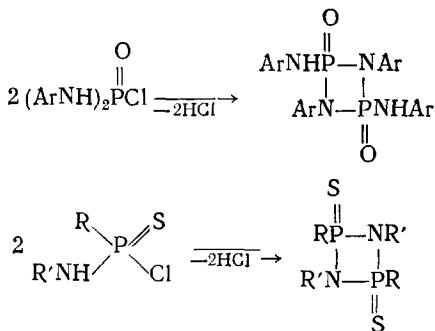
При многочасовом нагревании хлоргидратов ароматических аминов<sup>2, 57, 58</sup> или свободных аминов<sup>59</sup> с хлорокисью фосфора, амидодихлорфосфатами, O-арилдихлорфосфатами или фенилдихлорфосфонатами в ксиоле получают 2,4-диоксоциклодифосфазаны:



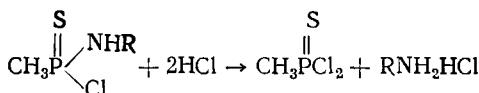
Реакция тиотреххлористого фосфора с хлоргидратами анилинов в зависимости от соотношения компонентов и условий проведения процесса приводит к 1,3-дифенил-2,4-дианилидо- или к 1,3-дифенил-2,4-дихлор-2,4-дитиоциклодифосфазанам<sup>60</sup>:



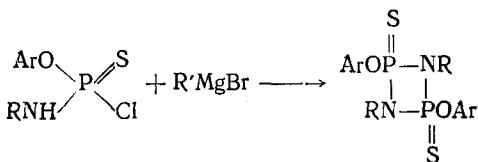
При термическом дегидрохлорировании хлорангидридов амидокислот пятивалентного фосфора, содержащих первичный или вторичный атом азота, образуются соответствующие 2,4-диоксо- или 2,4-дитиоциклоклодифосфазаны<sup>1, 11, 58</sup>:



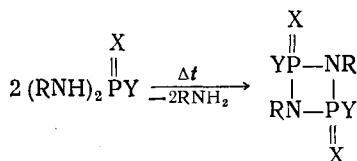
Последнюю реакцию проводят в вакууме при 100—200 мм рт. ст. и 120—150°. В качестве побочных продуктов при этом выделены дихлорангидрид метилтиофосфоновой кислоты и хлоргидрат соответствующего амина. Образование их можно объяснить следующей схемой<sup>11</sup>:



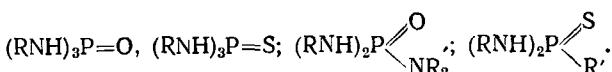
Попытки использования третичных аминов в качестве акцептора хлористого водорода в этом процессе не увенчались успехом. Однако совершенно неожиданно оказалось, что в качестве дегидрохлорирующих агентов могут быть использованы магнийорганические соединения. Так, при действии бутил- или амилмагнийбромида на O-арил-N-алкиламидохлортиофосфаты, выделены соответствующие дитиоциклоклодифосфазаны, наряду с O-арил-N-алкиламилоалкилтиофосфонатами<sup>61</sup>:



Наиболее общим методом синтеза диоксо- и дитиоциклоклодифосфазанов различного строения является термическое дезаминирование амидов кислот фосфора, содержащих по крайней мере две вторичные амидогруппы<sup>1, 24, 58, 62—66</sup>:

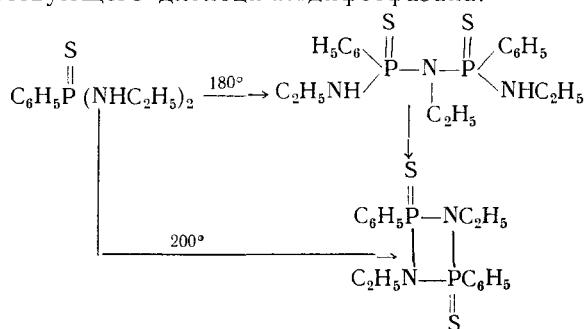


В качестве исходных продуктов использованы соединения следующих типов:

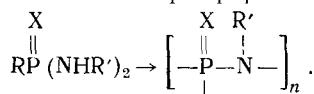


Реакцию проводят в токе инертного газа при 200—300°. Производные тиокислот обычно разлагаются при более низкой температуре и дают более высокие выходы конечных продуктов, чем кислородные аналоги. Так, при нагревании *трист-(изобутиламино)тиофосфата* в интервале температур 260—280° соответствующий дитиоциклический фосфазан выделен с выходом 56 %. Для получения кислородного аналога требуется температура 280—295°, а выход уменьшается до 21 %<sup>64</sup>.

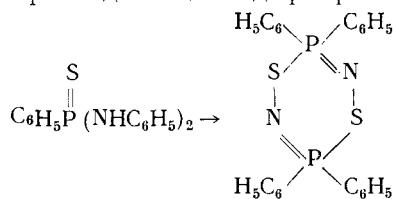
Ибрагим и Шоу<sup>65</sup> получили данные,косвенным образом свидетельствующие о том, что процесс термической циклизации амидов кислот фосфора носит ступенчатый характер. Так, при нагревании до 180° ди-этилдиамидофенилтиофосфоната образуется *бис*-(N-этиламидофенилтиофосфона)-этиламин, тогда как реакция при 200° приводит к образованию соответствующего дитиоциклогифосфазана:



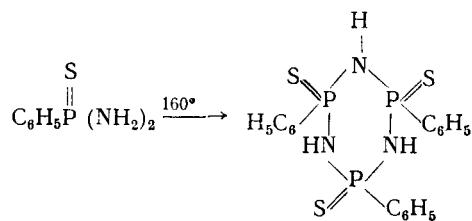
Побочным процессом при получении диоксо- и дитиоциклогифосфатов методов термического дезаминирования амидов кислот фосфора является реакция поликонденсации, протекающая с образованием полимеров, содержащих связи азот — фосфор <sup>67-69</sup>:



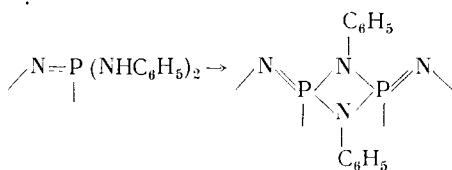
Расщепление дианилида фенилтиофосфоновой кислоты при 265° приводит к 1,1,4,4-тетрафенил-2,5-диаза-3,6-дитиа-1,4-дифосфациклогексадиену-1,4<sup>65</sup>, а не тетрафенилдитиоциклогексофазану:



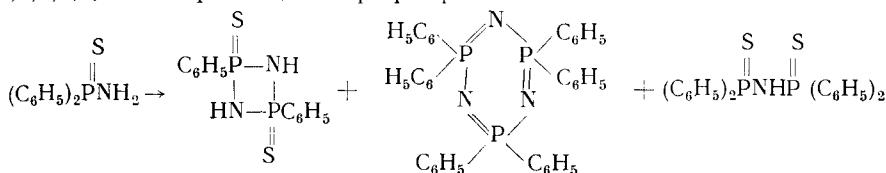
Термическое дезаминирование диамидофенилтиофосфоната при 160° приводит к 2,4,6-трифенил-2,4,6-тритиоциклотрифосфазану, в то время как N-алкильные гомологи дают в этих условиях дитиоциклогифосфазаны<sup>65</sup>:



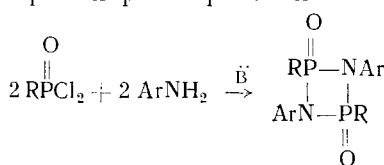
Вероятно, образующиеся при термической конденсации гексаанилидоциклотрифосфазенов полимерные продукты содержат циклодифосфазановые структуры<sup>70</sup>:



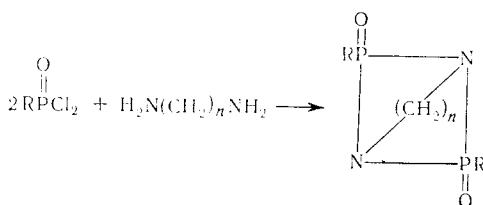
Из смеси, полученной при термическом разложении дифенилтиофосфинамида при 280° в течение 30 мин., выделен 2,4-дифенил-2,4-дитиоциклоциклотрифосфазан с выходом 17%, а также *bis*-(дифенилтиофосфон) имид и 2,2,4,4,6,6-гексафенилциклотрифосфазен<sup>71</sup>:



Удобным методом синтеза 1,3-диалкил(арил)-2,4-диалкил(арил)-2,4-диоксоциклоциклотрифосфазанов является реакция дихлорангидридов алкил(арил)fosфоновых кислот с первичными алифатическими или ароматическими аминами в присутствии оснований (молярное соотношение компонентов 1 : 1 : 2) в инертных растворителях<sup>66, 72-76</sup>:

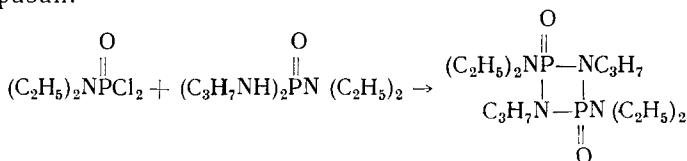


По мнению Биндера и Хейнле<sup>72</sup>, при реакции 1 моля алкилендиамина с 2 молями дихлорангидрида fosфоновой кислоты могут образоваться диоксоциклоциклотрифосфазаны с алкиленовым мостиком между атомами азота:

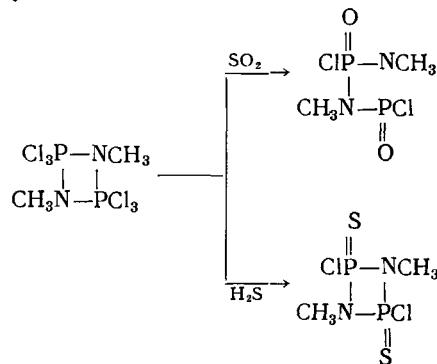


Однако строение полученного соединения не доказано.

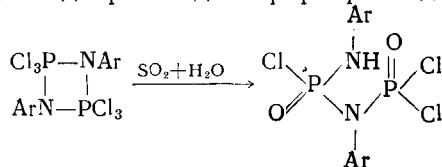
Бок и Вигребе<sup>64</sup> предложили интересный метод синтеза диоксоциклоциклотрифосфазанов с различными заместителями у атома фосфора. При нагревании дихлорангидрида диэтиламидофосфорной кислоты с N-диэтил-*bis*-(N'-пропил)триамидофосфатом в бензоле в присутствии триэтиламина получен 1,3-дипропил-2,4-*bis*-(диэтиламило)-2,4-диоксоциклоциклотрифосфазан:



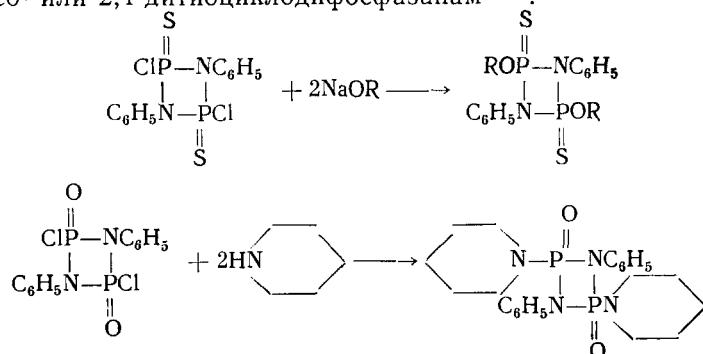
Превращение 2,2,2,4,4,4-гексахлорциклогексанов в 2,4-дихлор-2,4-диоксо- или 2,4-дихлор-2,4-дитиоциклогексаны происходит при обработке первых сухим сернистым газом или сероводородом в присутствии пиридина<sup>10, 19</sup>:



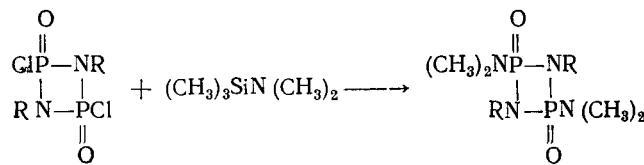
При обработке гексахлорциклогексофосфазанов сернистым газом в присутствии влаги в среде хлорокиси фосфора происходит разрыв цикла и образуются N, N'-диарил-N-дихлор-фосфинилдиамидохлорфосфат 7:



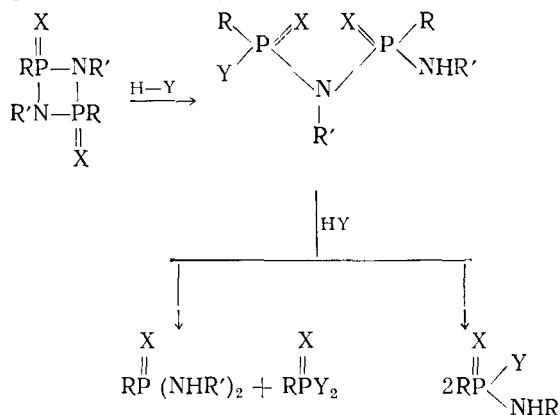
Реакция замещения атомов галоида у 2,4-дихлор-2,4-диоксо- или 2,4-дитиоциклогексофазанов может быть использована для введения в молекулу различных радикалов. Так, при действии алкоголятов или феноятов натрия в мягких условиях образуются 2,4-диалкокси-производные. Реакции с аминами или анилинами приводят к 2,4-диаминозамещенным 2,4-диоксо- или 2,4-дитиоциклогексофазанам<sup>2,60</sup>:



Замещение атомов галоида у 2,4-дихлор-2,4-диоксоциклогидофосфазанов на диалкиламино- и алкилмеркаптогруппы осуществлено также действием диалкиламино- или соответственно алкилмеркаптотриметилсиланов<sup>19</sup>:

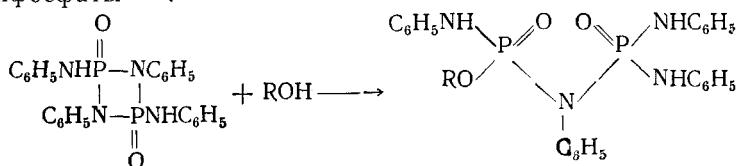


Циклодифосфазаны с тетракоординационным атомом фосфора являются достаточно стабильными соединениями. Однако при действии на них нуклеофильных агентов с подвижным атомом водорода, таких, как вода, спирты, фенолы, амины,  $\beta$ -дикетоны, эфиры  $\beta$ -кетокислот и др., при высокой температуре происходит разрыв четырехчленного цикла<sup>1, 2, 58, 62, 63, 78, 79</sup>. Этот процесс носит ступенчатый характер:

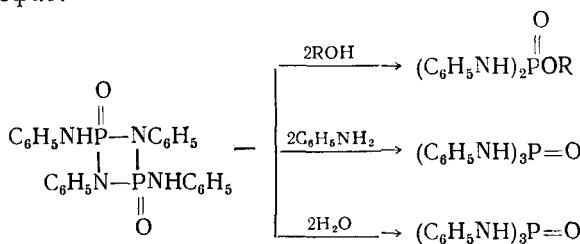


Вначале происходит разрыв одной связи Р—N и образуется несимметричный имидодифосфат (соответственно имидодифосфонат или их тиоаналоги), который реагирует с молекулой нуклеофильного реагента с расщеплением второй Р—N-связи. В результате могут образоваться соединения как симметричного, так и несимметричного строения<sup>63, 79</sup>.

Более подробно исследованы реакции расщепления 2,4-диоксоцикло-дифосфазанов. В работах Михаэлиса<sup>1, 2</sup> было показано, что процесс может быть остановлен и на первой стадии. Например, при действии 1 моля фенола, этилового спирта или алкоголята натрия на 1,3-дифенил-2,4-дианилидо-2,4-диоксоцикло-дифосфазан образуются соответствующие имидодифосфаты<sup>2, 58</sup>:

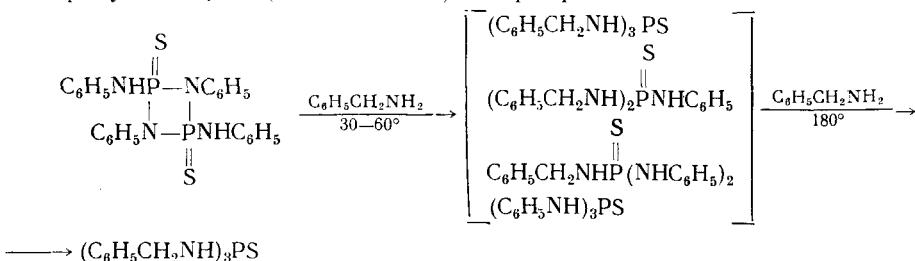


При реакции с двумя молями фенола или спирта выделены эфиры дианилидофосфорной кислоты. Взаимодействие с двумя молями воды<sup>58</sup> приводит к трианилидофосфату. При действии анилина также выделен трианилидофосфат:



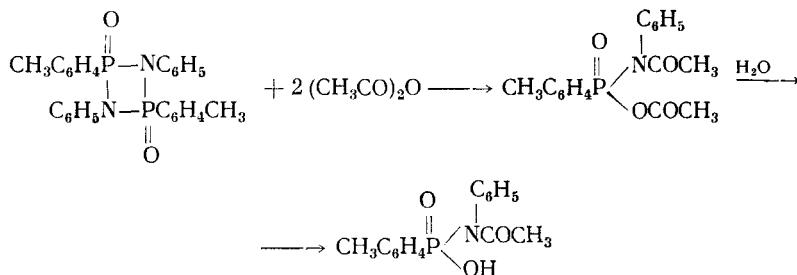
Реакция 1,3-дифенил-2,4-дианилидо-2,4-дитиоцикло-дифосфазана сベンзиламином при 30—60° приводит к смеси триамидов тиофосфорной

кислоты, разделить которую авторам не удалось. При нагревании этой смеси с избытком бензиламина при 180° происходит переаминирование и образуется *трист-(бензиламидо)-тиофосфат*<sup>63</sup>:

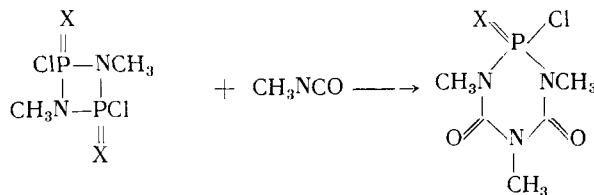


При взаимодействии 1,3-дифенил-2,4-диметил-2,4-дитиоциклической фосфазан с бутиламином в запаянной трубке при 160—170° в течение нескольких часов получена смесь продуктов, содержащая дианилид метилтиоfosфоновой кислоты, N-бутил-N'-фенилдиамид метилтиоfosфоновой кислоты и N,N'-ди-n-бутилдиамид метилтиоfosфоновой кислоты. Разделить полученную смесь удалось с использованием методов тонкослойной и колоночной хроматографии<sup>79</sup>.

При действии уксусного ангидрида на 1,3-дифенил-2,4-дитолил-2,4-диксоциклический фосфазан выделен N-ацетилированный смешанный ангидрид фосфоновой и уксусной кислот, который при действии воды легко гидролизуется и образует соответствующую амидаfosфоновую кислоту<sup>2</sup>:



При реакции 1,3-диметил-2,4-дихлор-2,4-диксоциклической фосфазана или его сернистого аналога с метилизоцианатом образуется 1-хлор-2,4,6-три-метил-1,2,4,6-фосфатриазантрон-1,3,5. Процесс проводят в запаянной трубке в среде сухого бензола при 100° в течение нескольких дней<sup>80</sup>:

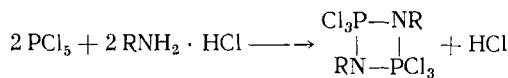


где X = O или S.

## V. ЦИКЛОДИФОСФАЗАНЫ С ПЕНТАКООРДИНАЦИОННЫМ АТОМОМ ФОСФОРА

Простейшим и наиболее общим способом получения 2,2,2,4,4,4-гексахлор-1,3-диалкил- или 1,3-диарилциклических фосфазанов является взаимодействие пятихлористого фосфора с первичными алифатическими ами-

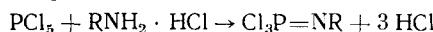
нами, а также с хлоргидратами алифатических и ароматических аминов<sup>3, 8, 81–87</sup>:



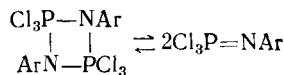
Эту реакцию открыли Кирсанов и Жмурова<sup>3</sup> в 1959 г. Заметим, однако, что впервые взаимодействие пятихлористого фосфора с хлоргидратом анилина изучал Гиллпин<sup>88</sup>, но ему не удалось установить строение полученного соединения.

Возможность протекания реакции зависит от основности исходного амина. Для замещенных анилинов на основании экспериментальных данных выведено эмпирическое правило, по которому образование гексахлорциклогексофосфазанов происходит только в том случае, если константа основности исходного анилина выше  $1 \cdot 10^{-13}$ .

В случае менее основных анилинов реакция протекает с образованием трихлорфосфазоарилов<sup>85, 87</sup>:



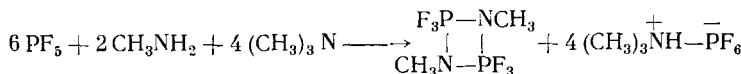
При нагревании в бензольном растворе или без растворителя до 150° и выше гексахлордиарилциклогексофосфазаны часто переходят в фосфазо-соединения, которые при упаривании раствора димеризуются и снова превращаются в циклические продукты<sup>85, 87</sup>:



В случае алифатических аминов важную роль играет не столько основность соединения, сколько строение алифатической цепи<sup>8, 82–84</sup>. Если амины с неразветвленной цепью и их хлоргидраты при реакции с  $\text{PCl}_5$  образуют гексахлордиалкилциклогексофосфазаны, то амины, содержащие заместители в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях дают, как правило, трихлорфосфазо-алкилы. Заместители в  $\gamma$ -положении не оказывают существенного влияния на течение реакции.

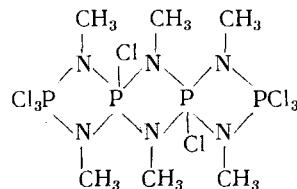
В реакцию с алифатическими и ароматическими аминами<sup>89, 90</sup> может вступать  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_4$ . В этом случае образуются 1,3-диалкил(диарил)-2,2,4,4-тетрахлор-2,4-дифенилциклогексофосфазаны.

Реакция аминов с пятифтористым фосфором протекает в присутствии третичных аминов:



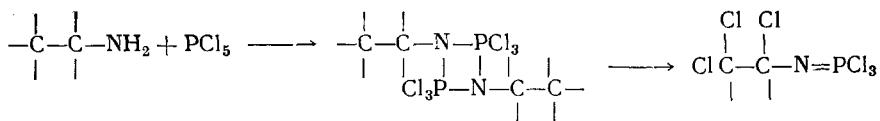
В ряде случаев удобно использовать аддукты аминов с пятифтористым фосфором. Так, при превращении аддукта анилина с  $\text{PF}_5$  (1:3) образуется гексафтор-2,4-дифенилциклогексофосфазан<sup>91, 92</sup>.

Из побочных реакций следует отметить образование трициклического соединения спиранового типа при действии  $\text{PCl}_5$  на хлоргидрат метиламина<sup>10</sup>:

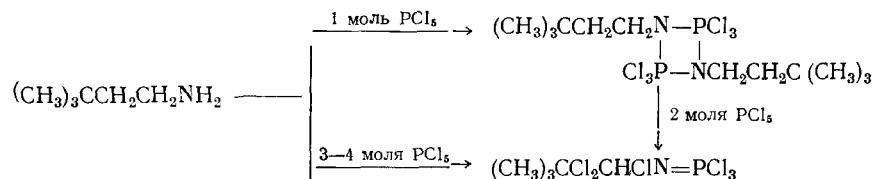


(I)

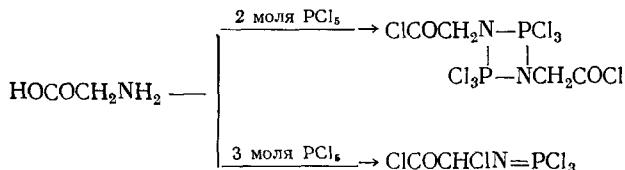
Другим побочным процессом является хлорирование углеродной цепи амина избыточным количеством  $\text{PCl}_5$ . Например, алифатические амины могут хлорироваться одновременно в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положение. Этот процесс носит многостадийный характер. Вначале, очевидно, образуется циклодифосфазан, который затем ступенчато хлорируется и переходит в трихлорфосфазохлоралкил<sup>93</sup>:



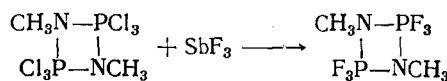
Эта схема косвенно подтверждается экспериментальными данными. Так, при взаимодействии  $\gamma,\gamma$ -диметилбутиламина с 1 молем  $\text{PCl}_5$  образуется соответствующий циклодифосфазан, реакция с 3–4 молями  $\text{PCl}_5$  приводит к трихлорфосфазо- $\alpha,\beta,\beta$ -трихлор- $\gamma,\gamma$ -диметилбутилу. Последний выделен также в качестве продукта взаимодействия 2 молей  $\text{PCl}_5$  с 1,3-ди-( $\gamma,\gamma$ -диметилбутил)-2,2,4,4,4-гексахлорциклофосфазаном:



Аналогично глицин с 2 молями  $\text{PCl}_5$  дает гексахлор-1,3-ди-(хлоркарбометил)-циклофосфазан. При увеличении количества  $\text{PCl}_5$  получают трихлорфосфазохлоркарбонилхлорметил<sup>84, 93</sup>:

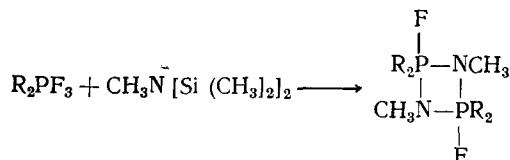


Синтез гексафторциклофосфазанов с высоким выходом может быть осуществлен обменной реакцией гексахлорциклофосфазанов с трехфтористой сурьмой<sup>94</sup>:

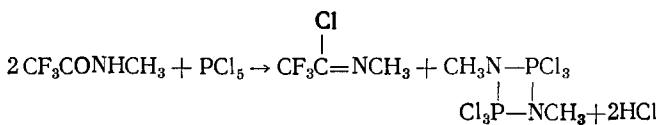


Фторирование может быть осуществлено также действием  $\text{KSO}_2\text{F}$  в нитробензоле, однако выходы при этом невысоки<sup>95</sup>.

Интересным методом получения фторированных циклофосфазанов является реакция гептаметилдисилазана с пятифтористым фосфором, алкил- и арилтетрафторфосфораном или диалкил- и диарилтрифтормосфораном<sup>96, 97</sup>:

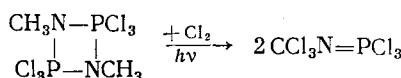


При нагревании метиламида трифторуксусной кислоты с пятихлористым фосфором выделен диметилгексахлорциклофосфазан и N-метил-1-хлор-2,2,2-трифторэтилиденимин<sup>98</sup>:

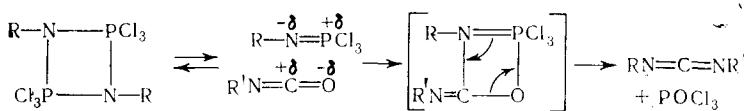


Все гексахлор- или тетрахлордифенилциклофосфазаны представляют собой белые кристаллы, хорошо растворимые в органических растворителях и легко гидролизующиеся влагой воздуха.

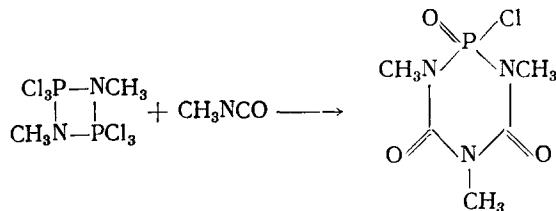
При фотохимическом хлорировании гексахлордиметилциклофосфазан превращается в мономерный трихлорфосфазотрихлорметил<sup>94</sup>:



Гексахлорциклофосфазаны легко реагируют с соединениями, содержащими поляризованную двойную связь<sup>99</sup>. Реакция протекает при температуре выше 150°. В этих условиях, вероятно, имеет место диссоциация циклодифосфазанов до фосфазосоединений. Например, гексахлордиметилциклофосфазан с фенилизоцианатом в *o*-дихлорбензоле при 175—180° образует метилфенилкарбодиимид. Аналогично из гексахлордифенилциклофосфазана получается дифенилкарбодиимид. Подобным образом при взаимодействии с сероуглеродом и углекислым газом образуются соответствующие изотиоцианаты и изоцианаты. Реакция протекает, вероятно, с образованием промежуточного четырехчленного циклического реакционного комплекса.



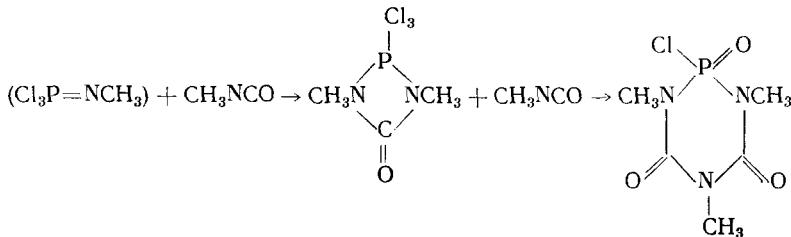
При длительном нагревании гексахлордиметилциклофосфазана с метилизоцианатом в запаянной трубке при 100° в среде сухого бензола получают 1-хлор-2,4,6- trimетил-1,2,4,6-фосфатриазантион-1,3,5<sup>80</sup>:



В качестве побочных продуктов образуются хлорокись фосфора и N-метилиминофосген.

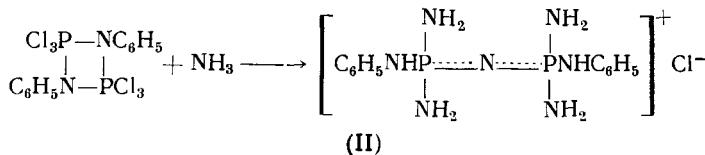
Для объяснения механизма этой реакции можно предположить атаку метилизоцианатом «интактного» четырехчленного цикла и образование многочленной циклической системы вследствие присоединения одной или нескольких молекул метилизоцианата. Посредством трансаннулярного обменного взаимодействия с другой молекулой метилизоцианата образуется энергетически выгодная шестичленная циклическая система.

При этом разорванные связи восстанавливаются и процесс может повторяться. С другой стороны, можно предположить, что с метилизоцианатом реагирует мономерный трихлорфосфазометил:

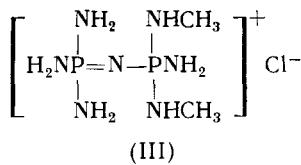


Реакции гексахлорциклических фосфазанов с сернистым ангидридом и сероводородом в присутствии оснований рассмотрены в предыдущем разделе.

Взаимодействие гексахлордифенилциклического фосфазана с жидким аммиаком приводит к получению фосфониевой соли (II) с выходом 41%<sup>100</sup>:

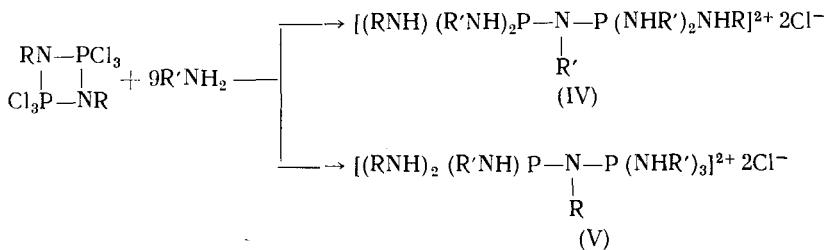


Гексахлордиметилциклический фосфазан аналогично вступает в реакцию с аммиаком: происходит замещение всех атомов хлора с одновременным разрывом цикла и образованием соли (III), строение которой подтверждено рентгено-структурным анализом<sup>102, 103</sup>:

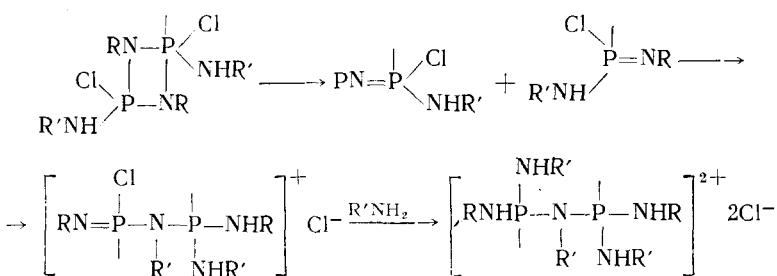


Метиламин с гексахлордифенилциклическим фосфазаном образует полимер с  $M = 1450$  и т. пл.  $58^\circ$ ; диметиламин даёт мономерные продукты<sup>101</sup> общей формулы  $C_6H_5N=PCl_n[N(C_2H_5)_2]_{3-n}$ .

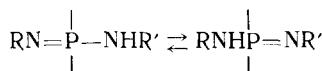
Гексахлордиалкилциклические фосфазаны с избытком первичных аминов дают бис-фосфониевые соли, строение которых, однако, не доказано<sup>104</sup>:



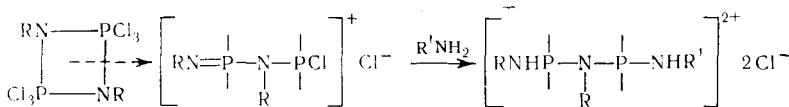
Для реакции аминолиза гексахлорциклических фосфазанов предложены два механизма<sup>104</sup>. Первый из них предполагает первоначальное образование фосфазо-структуры:



По этой схеме могут образоваться и соединения строения (IV), если принять во внимание возможность таутомерии промежуточного фосфазо-соединения:



По второму механизму происходит разрыв одной связи азот—фосфор на определенной стадии замещения атомов хлора на алкиламидогруппы:



В данную схему лучше укладываются имеющиеся экспериментальные данные; она также хорошо согласуется со схемой, предложенной для реакции циклодифосфазанов с тетракоординационным атомом фосфора и нуклеофильными реагентами<sup>79</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Michaelis, Lieb. Ann., **326**, 129 (1903).
2. A. Michaelis, Там же, **407**, 290 (1915).
3. И. Н. Жмуркова, А. В. Кирсанов, ЖХХ, **29**, 1687 (1959).
4. K. Sasse, Organische Phosphor-verbindungen, Stuttgart, Thieme, 1963.
5. H. E. Wilson, C. E. Glassick, Am. pat. 3187040 (1965); C. A., **62**, 16068 (1965).
6. R. A. Shaw, B. W. Fitzsimmons, B. C. Smith, Chem. Rev., **62**, 247 (1962).
7. В. П. Давыдова, М. Г. Воронков. Полифосфазаны, Изд. АН СССР, М., 1962.
8. V. Gutmann, K. Utváry, M. Bergmann, Monatsh., **97**, 1745 (1966).
9. A. C. Chapman, W. C. Holmes, N. L. Paddock, H. T. Searle, J. Chem. Soc., **1961**, 1825.
10. M. Becke-Goehring, L. Leichner, B. Scharf, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **343**, 154 (1966).
11. Н. Н. Мельников, А. Ф. Грапов, Л. В. Разводовская, Т. М. Иванова, ЖХХ, **37**, 239 (1967).
12. L. Horner, H. Oediger, Lieb. Ann., **627**, 142 (1959).
13. A. J. Downs, Chem. Comm., **1967**, 628.
14. A. J. Downs, R. Schmutzler, Spectrochim. acta, **21**, 1927 (1965).
15. A. J. Downs, R. Schmutzler, Там же, **23A**, 681 (1967).
16. A. Schmidpeter, H. Groeger, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **345**, 106 (1966).
17. Е. М. Попов, М. И. Кабачник, Л. С. Маяниц, Усп. химии, **30**, 846 (1961).
18. А. Ф. Васильев, А. Ф. Грапов, Г. А. Руденко, Тр. НИУИФ, Госхимиздат, М., 1963.
19. M. Green, R. N. Haszeldine, G. S. A. Hopkins, J. Chem. Soc., **1966** (A), 1766.
20. J. F. Nixon, R. Schmutzler, Spectrochim. acta, **22**, 565 (1966).
21. E. Fluck, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **320**, 64 (1963).
22. Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.

23. Ван Везер, Фосфор и его соединения, ИЛ, М., 1962.
24. S. Trippett, J. Chem. Soc., **1962**, 4731.
25. В. А. Гранжан, А. Ф. Грапов, Л. В. Разводовская, Н. Н. Мельников, ЖОХ, **39**, 1501 (1969).
26. H. Hess, D. Forst, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **342**, 240 (1966).
27. L. G. Hoard, R. A. Jacobson, J. Chem. Soc., **1966** (A), 1203.
28. J. W. Cox, E. R. Cooley, Chem. Comm., **1967**, 123.
29. J. Weiss, G. Hartmann, Ztschr. anorg. allgem. hem., **351**, 152 (1967).
30. J. Weiss, G. Hartmann, Naturforsch., **21b**, 891 (1966).
31. P. A. Fowell, C. T. Mortimer, Chem. a. Ind., **1960**, 444.
32. S. J. Hartley, N. L. Paddock, H. T. Searle, J. Chem. Soc., **1961**, 430.
33. P. A. Fowell, C. T. Mortimer, Там же, **1959**, 2913.
34. G. Peiffer, A. Guillemonat, J. C. Tulaudard, C. r., Ser. C, **266**, 400 (1968).
35. J. R. Van Wazer, Rec. chem. progr., **19**, 113 (1958).
36. Р. Хадсон, Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений, «Мир», М., 1967.
37. M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken, M. A. Whitehead, J. Chem. Soc., **1960**, 2423.
38. М. Дж. Дьюар, Усп. химии, **34**, 356 (1965).
39. A. Michaelis, F. Oster, Lieb. Ann., **270**, 123 (1892).
40. H. W. Grimmel, A. Guenther, J. F. Morgan, J. Am. Chem. Soc., **68**, 539 (1946).
41. H. Moureau, G. Wetmore, Bull. soc. chim. (France), **4**, 918 (1937).
42. M. Becke-Goehring, J. Schulze, Chem. Ber., **91**, 1188 (1958).
43. R. R. Holmes, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1334 (1961).
44. R. R. Holmes, Там же, **82**, 5285 (1960).
45. A. Michaelis, G. Schroeter, Ber., **27**, 490 (1894).
46. E. W. Abel, D. A. Armitage, G. R. Willey, J. Chem. Soc., **1965**, 57.
47. E. W. Abel, G. Willey, Proc. Chem. Soc., **1962**, 308.
48. M. G. Barlow, M. Green, R. N. Haszeldine, H. G. Higson, J. Chem. Soc., **1966** (C), 1592.
49. H. Goldwhite, R. N. Haszeldine, D. G. Rowsell, Chem. Comm., **1965**, 83.
50. S. Goldschmidt, H. Lautenschlager, Lieb. Ann., **580**, 68 (1953).
51. S. Goldschmidt, H. L. Krauss, Ang. Chem., **67**, 471 (1955).
52. S. Goldschmidt, C. Jutz, Ber., **86**, 1116 (1953).
53. S. Goldschmidt, H. L. Krauss, Lieb. Ann., **595**, 193 (1955).
54. W. Grassmann, E. Wünsch, A. Riedel, Chem. Ber., **91**, 455 (1958).
55. W. Grassmann, E. Wünsch, Там же, **91**, 449 (1958).
56. S. Goldschmidt, F. Obermeier, Lieb. Ann., **588**, 24 (1954).
57. A. Michaelis, W. Kerkhof, Ber., **31**, 2172 (1898).
58. A. Michaelis, E. Silberstein, Ber., **29**, 716 (1896).
59. R. M. Caven, J. Chem. Soc., **1903**, 1045.
60. A. Michaelis, W. Kärsten, Ber., **28**, 1237 (1895).
61. А. Ф. Грапов, Н. В. Лебедева, Н. Н. Мельников, ЖОХ, **38**, 2260 (1968).
62. A. C. Buck, J. D. Bartleson, H. P. Lankelma, J. Am. Chem. Soc., **70**, 744 (1948).
63. A. C. Buck, H. P. Lankelma, Там же, **70**, 2398 (1948).
64. H. Bock, W. Wiegräbe, Chem. Ber., **99**, 377 (1966).
65. E. H. M. Ibrahim, R. A. Shaw, Chem. Comm., **1967**, 244.
66. R. L. Arceneaux, J. G. Frick мл., E. K. Leopard, J. D. Reid, J. Org. Chem., **24**, 1419 (1959).
67. R. A. Shaw, T. Ogawa, J. Polymer Sci., Part A. General Papers, **3**, 3865 (1965).
68. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, в кн. Успехи химии полимеров, «Химия», М., 1966.
69. R. R. Holmes, J. A. Forstner, Inorg. Chem., **1**, 89 (1962).
70. H. Bode, H. Clausen, Z. anorg. allgem. Chem., **258**, 99 (1949).
71. R. A. Shaw, E. H. M. Ibrahim, Ang. Chem., **79**, 575 (1967).
72. H. Binder, R. Heinle, Пат. ФРГ 1083818 (1960); РЖХим., **1962**, 7Л125.
73. H. Binder, R. Heinle, Пат. ФРГ 1075611 (1960); РЖХим., **1962**, 7Л124.
74. H. Binder, R. Heinle, Пат. ФРГ 1139497 (1962); С. А., **60**, 426 (1964).
75. B. Helferich, L. Schröder, Lieb. Ann., **670**, 48 (1963).
76. Н. Н. Мельников, К. Д. Швецова-Шиловская, Л. Ф. Ницантьева, Хим. гетероцикл. соед., **1966**, 465.
77. И. Н. Жмирова, А. В. Кирсанов, ЖОХ, **30**, 4048 (1960).
78. H. Binder, R. Heinle, Пат. ФРГ 1084716 (1960); РЖХим., **1962**, 7Л123.
79. А. Ф. Грапов, Л. В. Разводовская, Н. Н. Мельников, ЖОХ, **39**, 165 (1969).
80. H. Latscha, P. B. Hormuth, Z. anorg. allgem. Chem., **359**, 81 (1968).

81. И. Н. Жмирова, А. В. Кирсанов, ЖХХ, **32**, 2576 (1962).
82. И. Н. Жмирова, Б. С. Драч, Там же, **34**, 1441 (1964).
83. И. Н. Жмирова, Б. С. Драч, Там же, **34**, 3055 (1964).
84. И. Н. Жмирова, Б. С. Драч, А. В. Кирсанов, Там же, **35**, 344 (1965).
85. И. Н. Жмирова, А. В. Кирсанов, Там же, **30**, 3044 (1960).
86. И. Н. Жмирова, А. А. Кисиленко, А. В. Кирсанов, Там же, **32**, 2580 (1962).
87. Г. И. Деркач, И. Н. Жмирова, А. В. Кирсанов, В. И. Шевченко, А. С. Штепанек, Фосфазосоединения, «Наукова думка», Киев, 1965.
88. D. Gilpin, Am. Chem. J., **19**, 352 (1897).
89. И. Н. Жмирова, А. В. Кирсанов, ЖХХ, **31**, 3685 (1961).
90. И. Н. Жмирова, Ю. И. Долгушина, А. В. Кирсанов, Там же, **37**, 1797 (1967).
91. J. J. Harris, B. Rudner, Vortrag 145 Meeting Am. Chem. Soc., Philadelphia, 1964.
92. J. J. Harris, B. Rudner, J. Org. Chem., **33**, 1392 (1968).
93. И. Н. Жмирова, Б. С. Драч, А. В. Кирсанов, Укр. хим. ж., **31**, 223 (1965).
94. Э. С. Коэлов, Б. С. Драч, ЖХХ, **36**, 760 (1966).
95. R. Schmutzler, Ang. Chem., **77**, 530 (1965).
96. G. C. Demitras, R. A. Kent, A. G. McDiarmid, Chem. a. Ind., **1964**, 1712.
97. R. Schmutzler, Chem. Comm., **1965**, 19.
98. W. P. Norris, H. B. Jonassen, J. Org. Chem., **27**, 1449 (1962).
99. H. Ulrich, A. A. Sayigh, Ang. Chem. **74**, 900 (1962).
100. K. Utváry, V. Gutmann, Ch. Kemepater, Monatsh., **96**, 1751 (1965).
101. V. Gutmann, Ch. Kemepater, K. Utváry, Там же, **96**, 836 (1965).
102. M. Becke-Goehring, B. Schärf, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **353**, 320 (1967).
103. M. Siegler, Ang. Chem., **79**, 322 (1967).
104. Б. С. Драч, И. Н. Жмирова, А. В. Кирсанов, ЖХХ, **37**, 2524 (1967).

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт химических средств защиты  
растений, Москва