

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

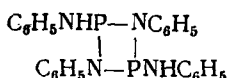
## I. ВВЕДЕНИЕ

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.

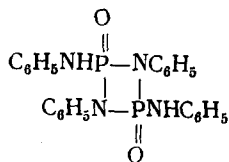
В настоящее время получены четырехчленные циклы, содержащие как трехвалентный, так и тетракоординационный и пентакоординационный атомы фосфора.

В номенклатуре подобных циклических систем нет единообразия. 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-

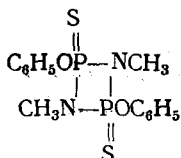
дифосфазаны, например:



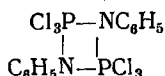
1,3-Дифенил-2,4-дианилидо-  
циклодифосф (III) азан



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



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



1,3-Дифенил-2,2,2,4,4,4-гек-  
сахлорциклодифосфазан.

Этой номенклатуры мы и будем придерживаться в данной статье.

## II. СТРОЕНИЕ ЦИКЛОДИФОСФАЗАНОВОГО КОЛЬЦА

Для установления структуры циклодифосфазанов 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 циклодифосфазанов с трехвалентным атомом фосфора физико-химическими методами в литературе отсутствуют.

### 1. Колебательные и электронные спектры

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

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

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

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

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

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

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

ТАБЛИЦА 1  
ИК и КР спектры диметилгексафтор-циклодифосфазана

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	$\lambda_{\text{макс}}$ , $\text{мкм}$	$\epsilon_{\text{макс}}$
$[\text{CH}_3\text{P(S)NCH}_3]_2$ (I)	220	10500
$[\text{CH}_3\text{P(S)NC}_2\text{H}_5]_2$ (II)	222	11000
$[\text{CH}_3\text{P(S)NC}_6\text{H}_5]_2$ (III)	236, 280	29000, 1500
$[\text{CH}_3\text{P(S)NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4]_2$ (IV)	239, 280	42000, 1800
$[\text{CH}_3\text{P(S)NC}_6\text{H}_4\text{Cl}-4]_2$ (V)	243, 285	42800, 1900
$[\text{CH}_3\text{P(S)NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-4]_2$ (VI)	238, 282	40000, 2700
$[\text{CH}_3\text{P(S)NC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5-4]_2$ (VII)	238, 282	47000, 2500
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{P(S)NCH}_3]_2$ (VIII)	220, 242, 283	20000, 11500 п, 8500
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{P(S)NC}_2\text{H}_5\text{-изо}]_2$ (IX)	220, 245, 292	25000, 12800, 9000
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{P(S)NC}_6\text{H}_5]_2$ (X)	236, 265, 300	41700, 9500, 3000 п
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{P(S)NC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5-4]_2$ (XI)	236, 270, 295	41200, 9000, 4000 п
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P(S)[NHC}_3\text{H}_7\text{-изо}]_2$ (XII)	255	2500
$\text{CH}_3\text{P(S)(NHC}_6\text{H}_5)(\text{NHC}_2\text{H}_5)$ (XIII)	238, 278	177000, 1300
$\text{CH}_3\text{P(S)(NHC}_6\text{N}_5)^*$ (XIV)	238, 278	28000, 2300

\* В спирте. Буквой п обозначено плечо.

## 2. Спектры ядерного магнитного резонанса

В спектрах ЯМР- $^1\text{H}$  диметилгексахлорциклодифосфазана наблюдается триплет 1:2:1 при 3,00 м. д.\* с константой спин-спинового взаимодействия  $J_{\text{P-N-C-H}} = 20$  гц<sup>8, 19</sup>. Сигнал протонов  $\text{H-C-N-P}$  в его гомологах лежит в области 3,29—3,58 м. д., константа взаимодействия 28—29 гц. Во фторированных аналогах  $[\text{CH}_3\text{NPF}_2\text{X}]_2$ , где  $\text{X}=\text{F}$ , алкил, арил, химический сдвиг протонов 2,32—2,48 м. д., константа взаимодействия  $J=12,5\text{--}12,9$  гц (для  $[\text{CH}_3\text{NPF}_3]_2$   $J_{\text{P-N-C-H}}=14,5$  гц)<sup>19, 20</sup>.

Химический сдвиг  $^{31}\text{P}$  в  $[\text{RNPCl}_3]_2 + 78,2\text{--}79,8$  м. д., в  $[\text{CH}_3\text{NPF}_2\text{C}_6\text{H}_5]_2 + 56,1$  м. д. (относительно 30%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )<sup>8, 21</sup>, т. е. ядро фосфора в хлорциклодифосфазанах более экранировано, чем во фтор-производных. Сильный сдвиг указывает на то, что фосфор в этих соединениях обладает координационным числом 5 (для  $\text{PCl}_5$   $I=+80$  м. д.)<sup>22</sup>.

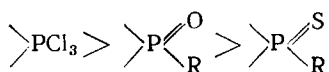
В 1,3-диалкил-2,4-диоксоциклодифосфазанах константа спин-спинового взаимодействия протона с ядром фосфора через 3 связи  $\text{H-C-N-P}$  составляет для соединений этого ряда 13,0—16,3 гц, химический сдвиг сигнала протонов 2,6—3,37 м. д.<sup>19</sup>

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

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

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

Химический сдвиг в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  дитиоциклодифосфазанов 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-гексахлорциклодифосфазане. Подобные измерения для 1,3-диметил-2,4-дифенил-2,2,4,4-тетрафторциклодифосфазана  $[\text{MeNPF}_2\text{Ph}]_2$  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 циклодифосфазанов с пентавалентным 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

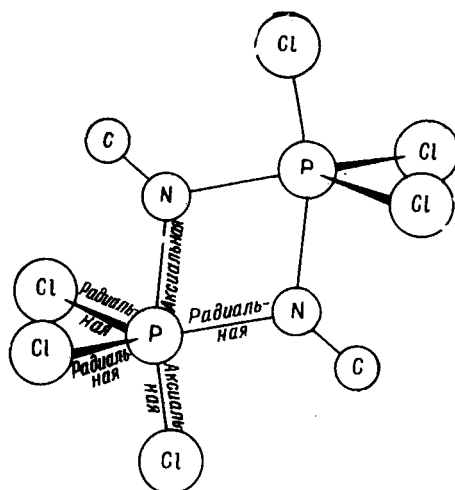
\* В ЯМР- $^1\text{H}$  спектрах химические сдвиги даны в шкале  $\delta$  относительно тетраметилсилана как внутреннего стандарта.

ТАБЛИЦА 3

Длины связей, Å и величины углов, °

Связи и углы	По <sup>26</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°.



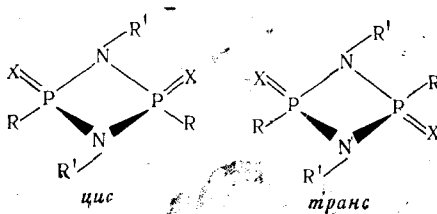
В 1,3-диметил-2,4-дихлор-2,4-дитиоциклодифосфазане, содержащем атом фосфора в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, связи P—N не отличаются по длине и равны 1,67 Å, т. е. они имеют среднее значение между длинами радиальной и аксиальной связей<sup>30</sup>. Длины других связей и углы между ними приведены ниже.

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-дитиоциклодифосфазанов 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 связей P—N в 1,3-диметил-2,2,4,4,4-гексахлорциклодифосфазане по измерению теплоты гидролиза равным 74,3 ккал/моль. Это близко к значению энергии связи P—N в циклотрифосфазанах (72,3 ккал/моль) и циклотетрафосфазанах (72,5 ккал/моль) <sup>32</sup> и значительно выше энергии той же связи в гексаэтилтриаминофосфине (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>.

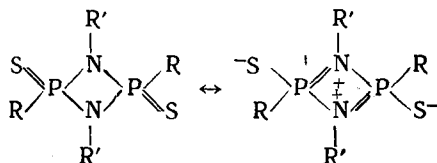
Энергия связи P—Cl равна 63,1 ккал/моль <sup>31</sup>, она на 13,1 ккал/моль меньше, чем в PCl<sub>5</sub> <sup>35</sup>.

#### 6. Характер связи азот — фосфор

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

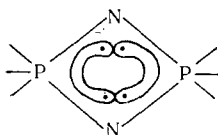
Укорочение связей P—N, планарность димера, плоскостное строение атомов N (по результатам рентгено-структурного анализа), термохимические данные, сравнительно высокая прочность кольца у циклодифосфазанов с тетра- и пентакоординационными атомами фосфора (см. IV и V) свидетельствуют о дополнительном взаимодействии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

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



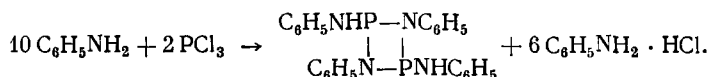
не подтверждается физико-химическими исследованиями.

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



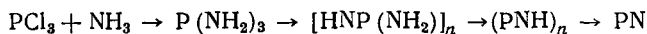
### III. ЦИКЛОДИФОСФАЗАНЫ С ТРЕХКООРДИНАЦИОННЫМ АТОМОМ ФОСФОРА

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

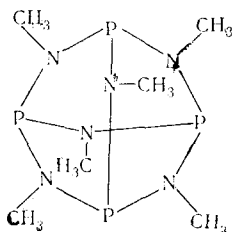


В качестве акцептора хлористого водорода можно использовать избыток амина, вводимого в реакцию, или третичный амин <sup>5</sup>. Аналогично реагирует и фенилдихлорфосфин <sup>39</sup>.

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

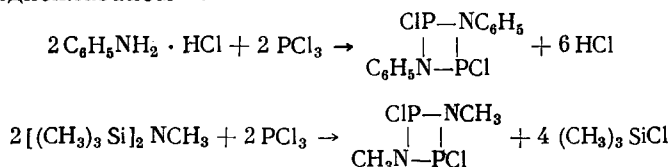


Треххлористый фосфор с метиламином дает соединение уротропиноподобной структуры <sup>43, 44</sup>:



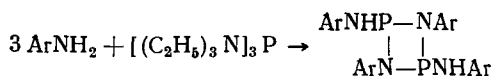
При введении в реакцию первичных аминов нормального строения, содержащих два и более атомов углерода, образуются соответствующие циклодифосф (III) азаны <sup>40</sup>.

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

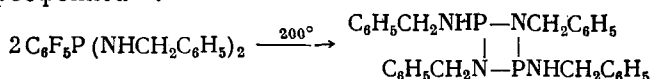


Следует отметить, что при реакции N-этил-гексаметилдисилазана с треххлористым фосфором образуется смесь, содержащая 1,3,5-триэтил-2,4,6-трихлорциклотрифосфазан и 1,3,5,7-тетраэтил-2,4,6,8-тетрахлорциклотетрафосфазан<sup>47</sup>.

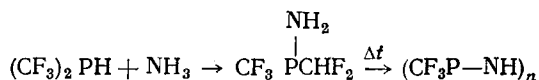
Взаимодействие гексаэтилтриаминофосфина с анилином или *p*-толуидином при 60—70° приводит к образованию 1,3-диарил-2,4-дианилидоциклодифосф(III)азанов<sup>34</sup>:



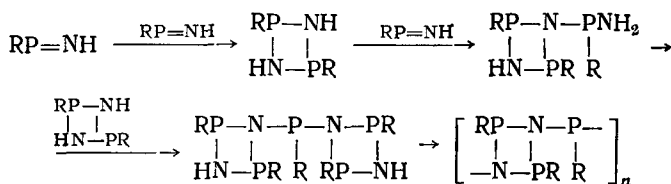
Интересен синтез 1,3-дибензил-2,4-ди(бензиламидо)-циклодифосф(III)азана термическим расщеплением N,N'-ди(бензиламидо)-пентафторфенилфосфонита<sup>48</sup>:



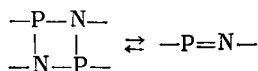
Циклодифосфазаны могут входить в состав некоторых полимерных соединений. Так, при термическом разложении амида пентафтордиметилфосфонистой кислоты, полученного аммонолизом бис-трифторметилфосфина жидким аммиаком при —78°, образуются линейные и сетчатые полимеры:



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



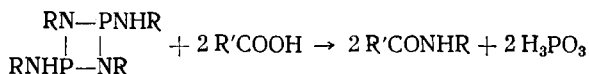
Циклодифосфазаны, содержащие трехвалентный атом фосфора, в растворе находятся в равновесии с соответствующими фосф(III)азо-соединениями. При повышении температуры и увеличении полярности растворителя равновесие сдвигается вправо<sup>5, 40</sup>:



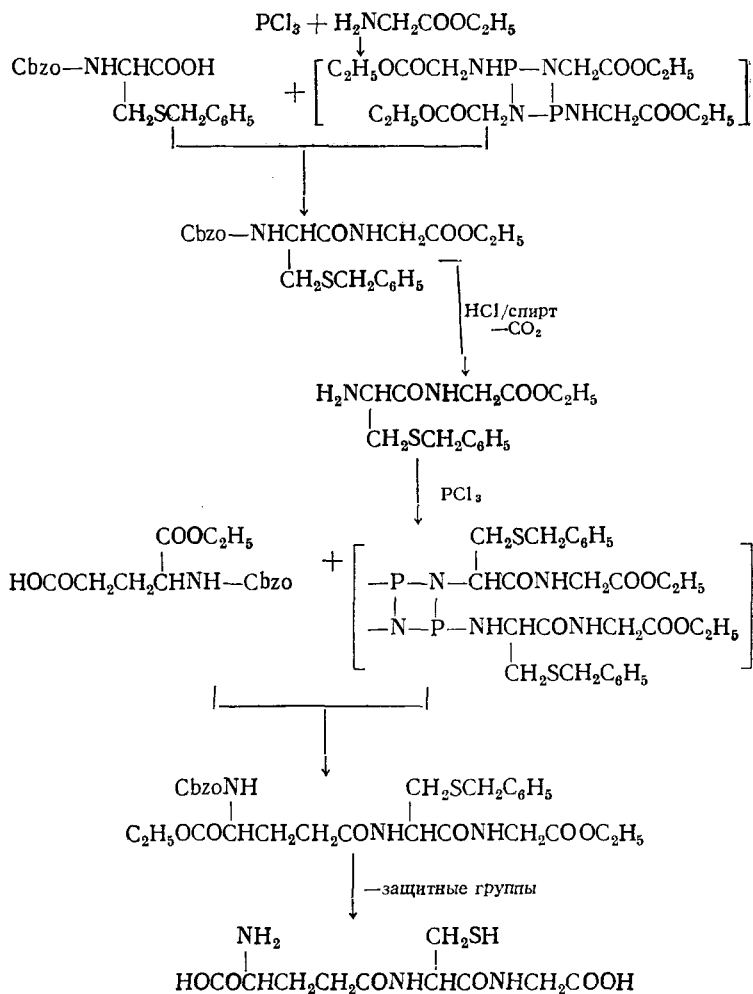
Наличие этого равновесия во многом объясняет легкость разрыва циклодифосфазанового кольца при действии нуклеофильных агентов.



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>:

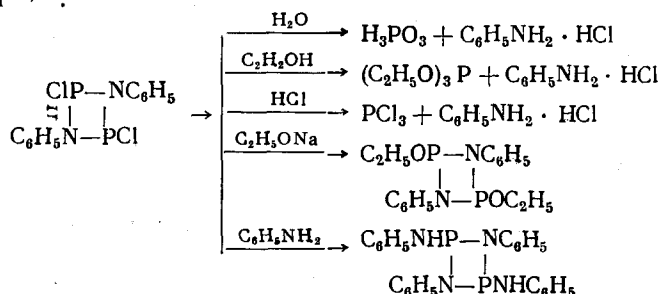


Соли карбоновых кислот не взаимодействуют с циклодифосфазанами. На основании этих данных<sup>50-56</sup> разработаны препаративные методы синтеза амидов кислот, замещенных мочевины и ди-, три- и тетрапептидов. Для получения пептидов производные аминокислот вводят в реакцию с треххлористым фосфором с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

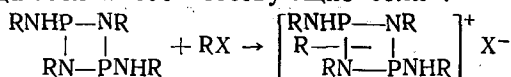


1,3-Дифенил-2,4-дихлорциклодифосф(III)азан также легко реагирует с разрывом цикла при действии нуклеофильных агентов в условиях кислотного катализа. С нуклеофильными реагентами щелочного харак-

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



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

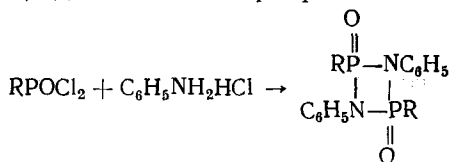


Распределение зарядов в этой молекуле не изучалось. При действии на 1,3-дифенил-2,4-дианилидоциклодифосфазан метилмагнийиодида и диметилсульфата выделен N-метиланилин<sup>53</sup>.

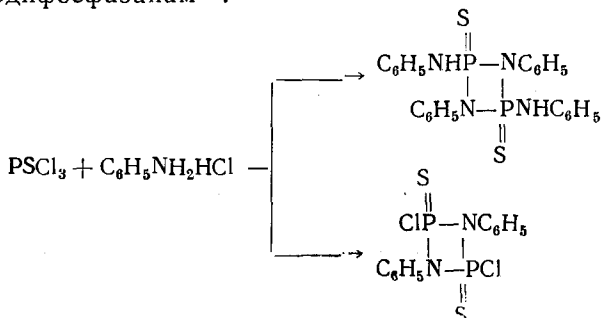
#### IV. ЦИКЛОДИФОСФАЗАНЫ С ТЕТРАКООРДИНАЦИОННЫМ АТОМОМ ФОСФОРА

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

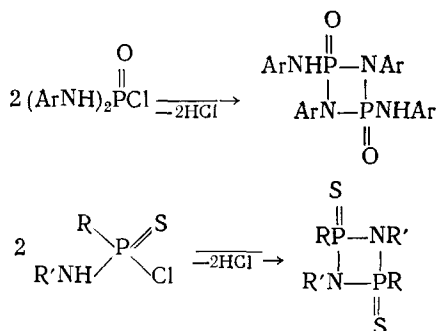
При многочасовом нагревании хлоргидратов ароматических аминов<sup>2, 57, 58</sup> или свободных аминов<sup>59</sup> с хлорокисью фосфора, амидодихлорфосфатами, О-арилдихлорфосфатами или фенилдихлорфосфонатами в ксилоле получают 2,4-диоксоциклодифосфазаны:



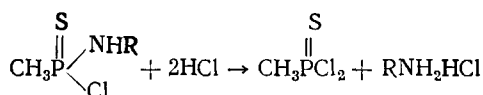
Реакция тиотреххлористого фосфора с хлоргидратами анилинов в зависимости от соотношения компонентов и условий проведения процесса приводит к 1,3-дифенил-2,4-дианилидо- или к 1,3-дифенил-2,4-дихлор-2,4-дитиоциклодифосфазанам<sup>60</sup>:



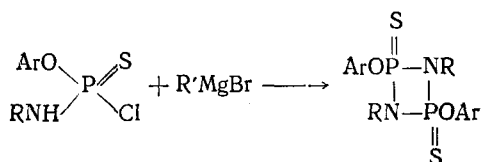
При термическом дегидрохлорировании хлорангидридов амидокислот пентавалентного фосфора, содержащих первичный или вторичный атом азота, образуются соответствующие 2,4-диоксо- или 2,4-дитиоциклодифосфазаны<sup>1, 11, 58</sup>:



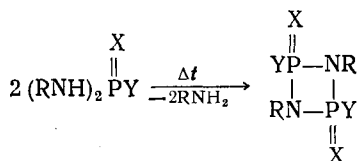
Последнюю реакцию проводят в вакууме при 100—200 мм рт. ст. и 120—150°. В качестве побочных продуктов при этом выделены дихлорангидрид метилтиофосфоновой кислоты и хлоргидрат соответствующего амина. Образование их можно объяснить следующей схемой<sup>11</sup>:



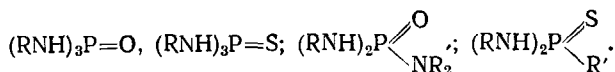
Попытки использования третичных аминов в качестве акцептора хлористого водорода в этом процессе не увенчались успехом. Однако совершенно неожиданно оказалось, что в качестве дегидрохлорирующих агентов могут быть использованы магнийорганические соединения. Так, при действии бутил- или амилмагнийбромида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



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

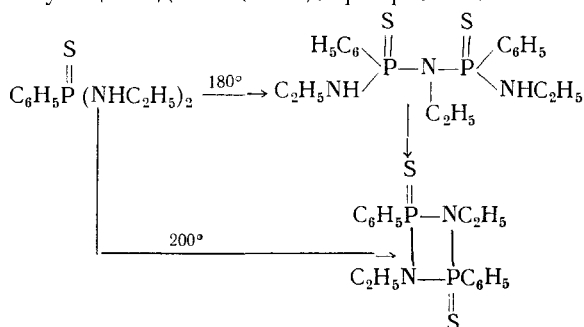


В качестве исходных продуктов использованы соединения следующих типов:

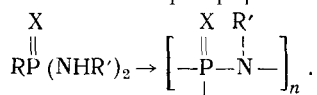


Реакцию проводят в токе инертного газа при 200—300°. Производные тиокислот обычно разлагаются при более низкой температуре и дают более высокие выходы конечных продуктов, чем кислородные аналоги. Так, при нагревании *трис*-(изобутиламидо)тиофосфата в интервале температур 260—280° соответствующий дитиоциклодифосфазан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

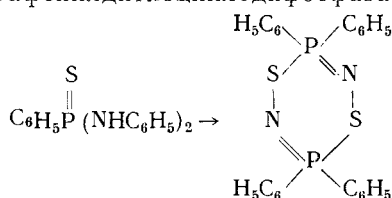
Ибрагим и Шоу<sup>65</sup> получили данные, косвенным образом свидетельствующие о том, что процесс термической циклизации амидов кислот фосфора носит ступенчатый характер. Так, при нагревании до 180° диэтилдиамидофенилтиофосфоната образуется *бис*-(N-этиламидофенилтиофосфоно)-этиламин, тогда как реакция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



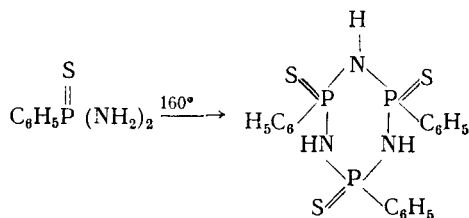
Побочным процессом при получении диоксо- и дитиоциклодифосфазанов методов термического дезаминирования амидов кислот фосфора является реакция поликонденсации, протекающая с образованием полимеров, содержащих связи азот — фосфор<sup>67-69</sup>:



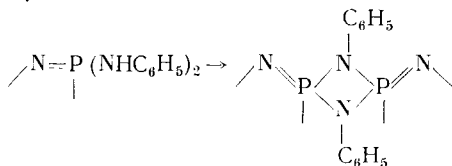
Расщепление дианилида фенилтиофосфоновой кислоты при 265° приводит к 1,1,4,4-тетрафенил-2,5-диаза-3,6-дитиа-1,4-дифосфациклогексодиену-1,4<sup>65</sup>, а не тетрафенилдитиоциклодифосфазану:



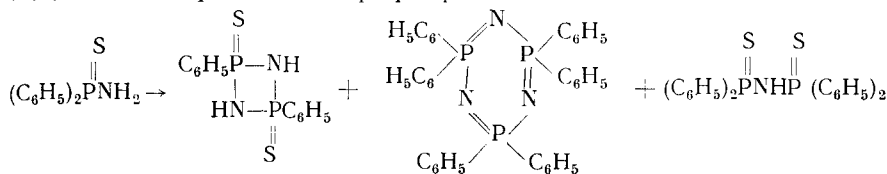
Термическое дезаминирование диамидофенилтиофосфоната при 160° приводит к 2,4,6-трифенил-2,4,6-тритиоциклотрифосфазану, в то время как N-алкильные гомологи дают в этих условиях дитиоциклодифосфазаны<sup>65</sup>:



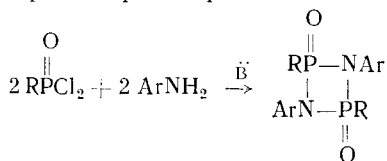
Вероятно, образующиеся при термической конденсации гексаанилидоциклотрифосфазанов полимерные продукты содержат циклодифосфазановые структуры <sup>70</sup>:



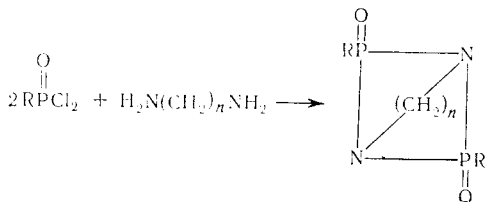
Из смеси, полученной при термическом разложении дифенилтиофосфинамида при 280° в течение 30 мин., выделен 2,4-дифенил-2,4-дитиоциклодифосфазан с выходом 17%, а также *бис*-(дифенилтиофосфо)имид и 2,2,4,4,6,6-гексафенилциклотрифосфазен <sup>71</sup>:



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

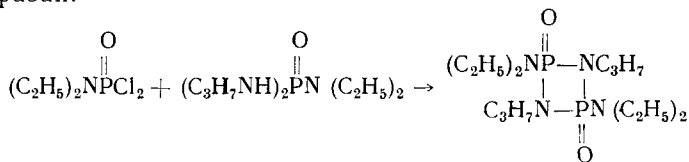


По мнению Биндера и Хейнле <sup>72</sup>, при реакции 1 моля алкилендиамин с 2 молями дихлорангидрида фосфоновой кислоты могут образоваться диоксоциклодифосфазаны с алкиленовым мостиком между атомами азота:

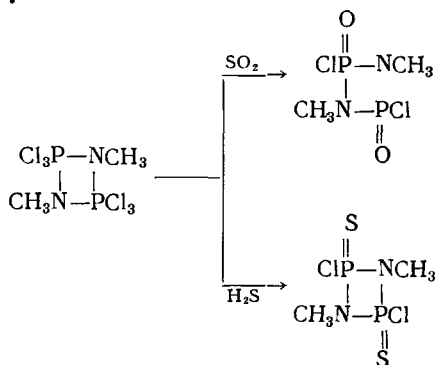


Однако строение полученного соединения не доказано.

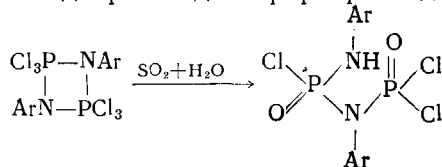
Бок и Вигребе <sup>64</sup> предложили интересный метод синтеза диоксоциклодифосфазанов с различными заместителями у атома фосфора. При нагревании дихлорангидрида диэтиламинофосфорной кислоты с *N*-диэтил-*бис*-(*N'*-пропил)триамидофосфатом в бензоле в присутствии триэтиламина получен 1,3-дипропил-2,4-*бис*-(диэтиламино)-2,4-диоксоциклодифосфазан:



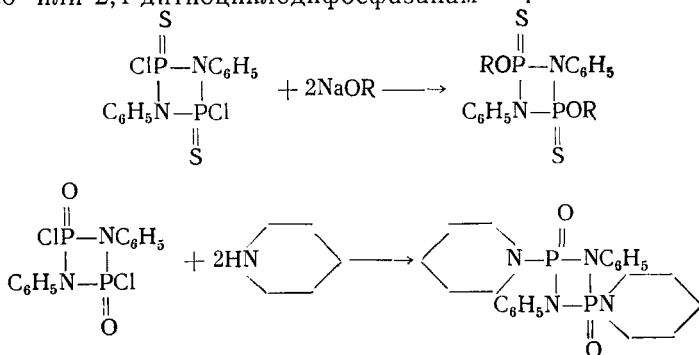
Превращение 2,2,2,4,4,4-гексахлорциклодифосфазанов в 2,4-дихлор-2,4-диоксо- или 2,4-дихлор-2,4-дитиоциклодифосфазаны происходит при обработке первых сухим сернистым газом или сероводородом в присутствии пиридина <sup>10, 19</sup>:



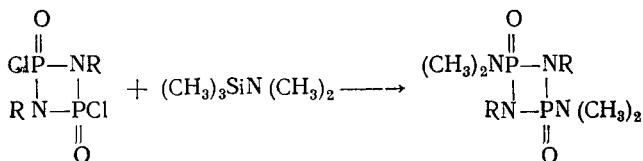
При обработке гексахлорциклотрифосфазанов сернистым газом в присутствии влаги в среде хлорокиси фосфора происходит разрыв цикла и образуются N, N'-диарил-N-дихлор-фосфинилдиамидохлорфосфат <sup>77</sup>:



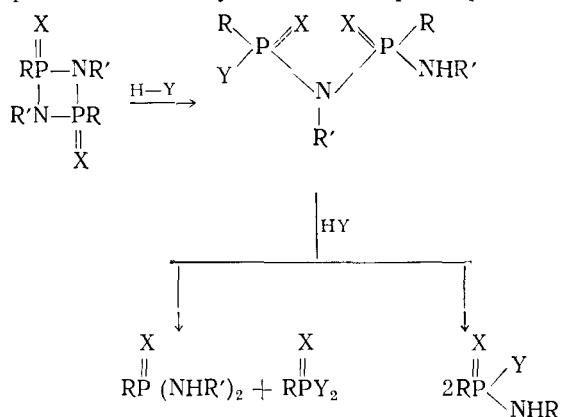
Реакция замещения атомов галоида у 2,4-дихлор-2,4-диоксо- или 2,4-дитиоциклодифосфазанов может быть использована для введения в молекулу различных радикалов. Так, при действии алкоголятов или фенолятов натрия в мягких условиях образуются 2,4-диалкокси-производные. Реакции с аминами или анилинами приводят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



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

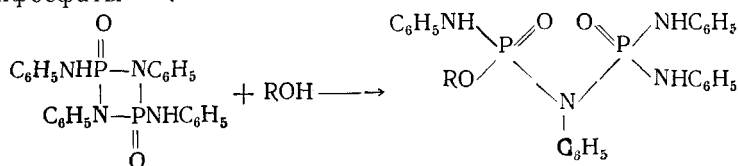


Циклодифосфазаны с тетракоординационным атомом фосфора являются достаточно стабильными соединениями. Однако при действии на них нуклеофильных агентов с подвижным атомом водорода, таких, как вода, спирты, фенолы, амины,  $\beta$ -дикетоны, эфиры  $\beta$ -кетокислот и др., при высокой температуре происходит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

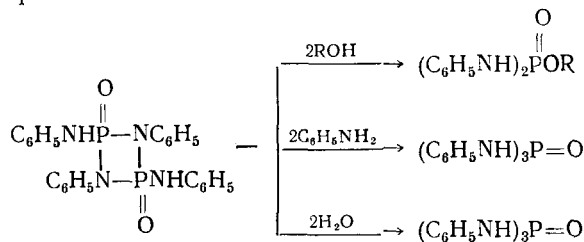


Вначале происходит разрыв одной связи P—N и образуется несимметричный имидодифосфат (соответственно имидодифосфонат или их тиоаналоги), который реагирует с молекулой нуклеофильного реагента с расщеплением второй P—N-связи. В результате могут образоваться соединения как симметричного, так и несимметричного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

Более подробно исследованы реакции расщепления 2,4-диоксоциклодифосфазанов. 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-диоксоциклодифосфазан образуются соответствующие имидодифосфаты<sup>2, 58</sup>:

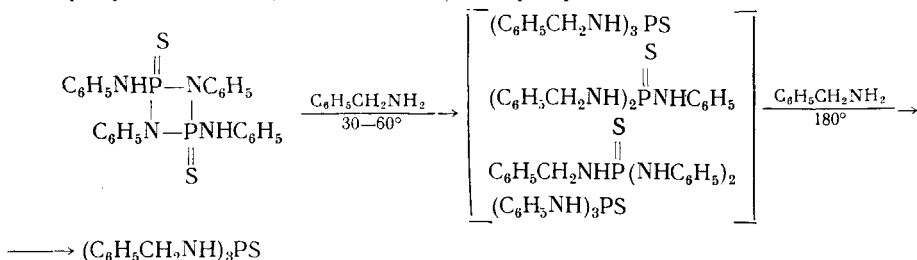


При реакции с двумя молями фенола или спирта выделены эфиры дианилидофосфорной кислоты. Взаимодействие с двумя молями воды<sup>58</sup> приводит к трианилидофосфату. При действии анилина также выделен трианилидофосфат:



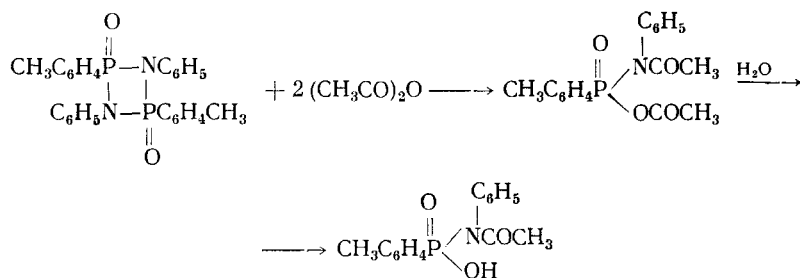
Реакция 1,3-дифенил-2,4-дианилидо-2,4-дитиоциклодифосфазана с бензиламином при 30—60° приводит к смеси триамидов тиофосфорной

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

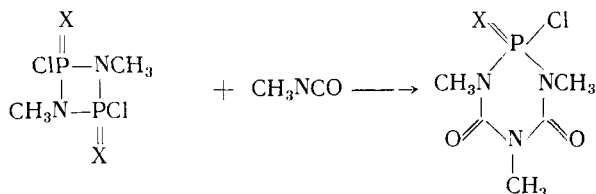


При взаимодействии 1,3-дифенил-2,4-диметил-2,4-дитиоциклодифосфазана с бутиламино в запаянной трубке при 160—170° в течение нескольких часов получена смесь продуктов, содержащая дианилид метилтиофосфоновой кислоты, N-бутил-N'-фенилдиамид метилтиофосфоновой кислоты и N,N'-ди-*n*-бутилдиамид метилтиофосфоновой 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-диоксоциклодифосфазан выделен N-ацетилированный смешанный ангидрид фосфоновой и уксусной кислот, который при действии воды легко гидролизует и образует соответствующую амидофосфоновую кислоту<sup>2</sup>:



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



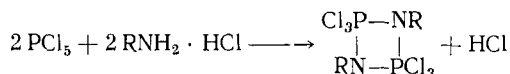
где X=O или S.

## V. ЦИКЛОДИФОСФАНЫ С ПЕНТАКООРДИНАЦИОННЫМ АТОМОМ ФОСФОРА

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



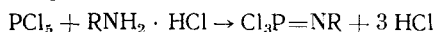
нами, а также с хлоргидратами алифатических и ароматических аминов<sup>3, 8, 81-87</sup>:



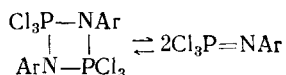
Эту реакцию открыли Кирсанов и Жмурова<sup>3</sup> в 1959 г. Заметим, однако, что впервые взаимодействие пятихлористого фосфора с хлоргидратом анилина изучал Гилпин<sup>88</sup>, но ему не удалось установить строение полученного соединения.

Возможность протекания реакции зависит от основности исходного амина. Для замещенных анилинов на основании экспериментальных данных выведено эмпирическое правило, по которому образование гексахлорциклодифосфазанов 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>:



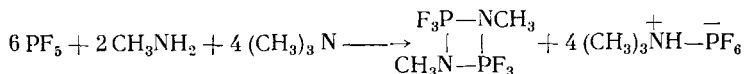
При нагревании в бензольном растворе или без растворителя до 150° и выше гексахлордиарилциклодифосфазаны часто переходят в фосфазосоединения, которые при упаривании раствора димеризуются и снова превращаются в циклические продукты<sup>85, 87</sup>:



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 гексахлордиалкилциклодифосфазаны, то амины, содержащие заместители в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях дают, как правило, трихлорфосфазоалкилы. Заместители в  $\gamma$ -положении не оказывают существенного влияния на течение реакции.

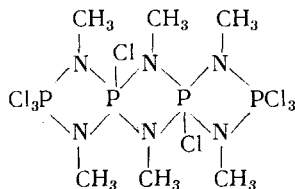
В реакцию с алифатическими и ароматическими аминами<sup>89, 90</sup> может вступать  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_4$ . В этом случае образуются 1,3-диалкил(диарил)-2,2,4,4-тетрахлор-2,4-дифенилциклодифосфазаны.

Реакция аминов с пятифтористым фосфором протекает в присутствии третичных аминов:



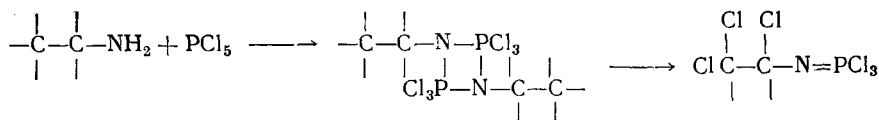
В ряде случаев удобно использовать аддукты аминов с пятифтористым фосфором. Так, при превращении аддукта анилина с  $\text{PF}_5$  (1:3) образуется гексафтор-2,4-дифенилциклодифосфазан<sup>91, 92</sup>.

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

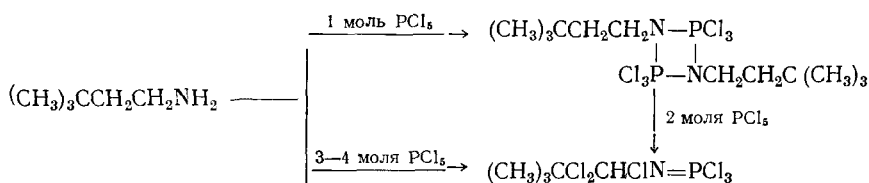


(I)

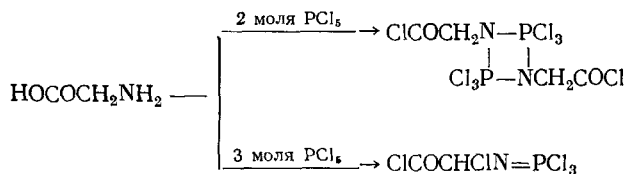
Другим побочным процессом является хлорирование углеродной цепи амина избыточным количеством  $\text{PCl}_5$ . Например, алифатические амины могут хлорироваться одновременно в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положение. Этот процесс носит многостадийный характер. Вначале, очевидно, образуется циклодифосфазан,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



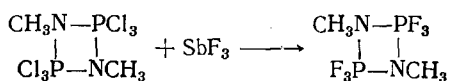
Эта схема косвенно подтверждается экспериментальными данными. Так, при взаимодействии  $\gamma,\gamma$ -диметилбутиламина с 1 молем  $\text{PCl}_5$  образуется соответствующий циклодифосфазан, реакция с 3—4 молями  $\text{PCl}_5$  приводит к трихлорфосфазо- $\alpha,\beta$ -трихлор- $\gamma,\gamma$ -диметилбутилу.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



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

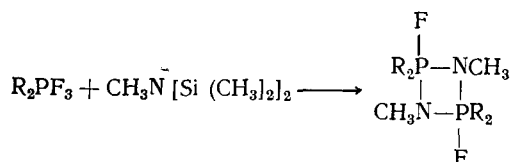


Синтез гексафторциклодифосфазанов с высоким выходом может быть осуществлен обменной реакцией гексахлорциклодифосфазанов с трехфтористой сурьмой<sup>94</sup>:

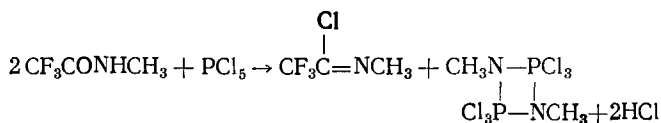


Фторирование может быть осуществлено также действием  $\text{KSO}_2\text{F}$  в нитробензоле, однако выходы при этом невысоки<sup>95</sup>.

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

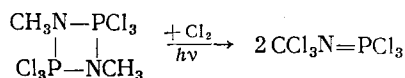


При нагревании метиламида трифторуксусной кислоты с пятихлористым фосфором выделен диметилгексахлорциклодифосфазан и N-метил-1-хлор-2,2,2-трифторэтилиденимин<sup>98</sup>:

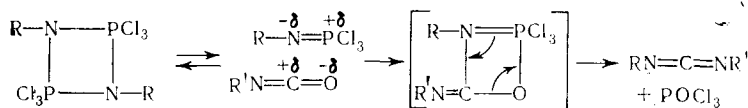


Все гексахлор- или тетрахлордифенилциклодифосфазаны представляют собой белые кристаллы, хорошо растворимые в органических растворителях и легко гидролизующиеся влагой воздуха.

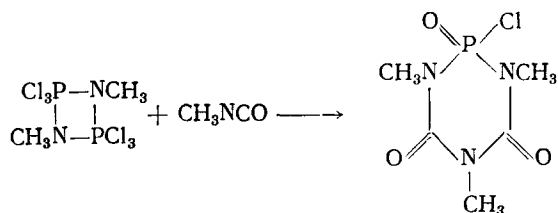
При фотохимическом хлорировании гексахлордиметилциклодифосфазан превращается в мономерный трихлорфосфазотрихлорметил<sup>94</sup>:



Гексахлорциклодифосфазаны 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, гексахлордиметилциклодифосфазан с фенилизоцианатом в *o*-дихлорбензоле при 175—180° образует метилфенилкарбодиимид. Аналогично из гексахлордифенилциклодифосфазана 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.



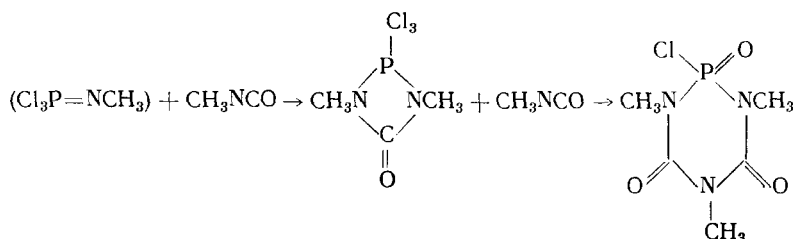
При длительном нагревании гексахлордиметилциклодифосфазана с метилизоцианатом в запаянной трубке при 100° в среде сухого бензола получают 1-хлор-2,4,6-триметил-1,2,4,6-фосфатриазантрион-1,3,5<sup>80</sup>:



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

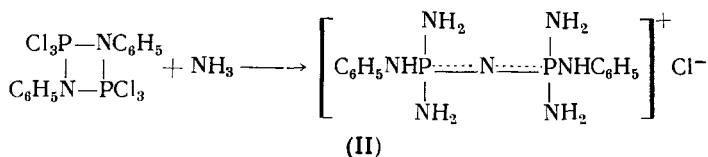
Для объяснения механизма этой реакции можно предположить атаку метилизоцианатом «интактного» четырехчленного цикла и образование многочисленной циклической системы вследствие присоединения одной или нескольких молекул метилизоцианата. Посредством трансаннулярного обменного взаимодействия с другой молекулой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

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

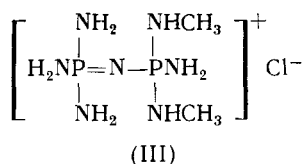


Реакции гексахлорциклодифосфазанов с сернистым ангидридом и сероводородом в присутствии оснований рассмотрены в предыдущем разделе.

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

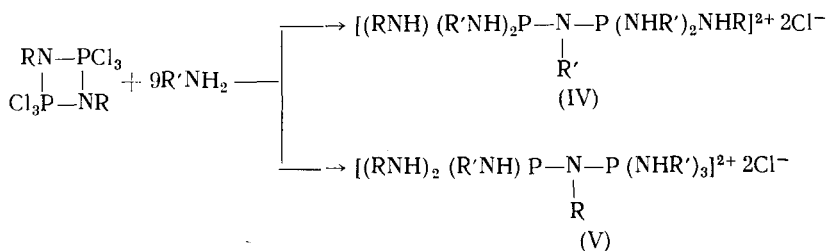


Гексахлордиметилциклодифосфазан аналогично вступает в реакцию с аммиаком: происходит замещение всех атомов хлора с одновременным разрывом цикла и образованием соли (III), строение которой подтверждено рентгено-структурным анализом<sup>102, 103</sup>:

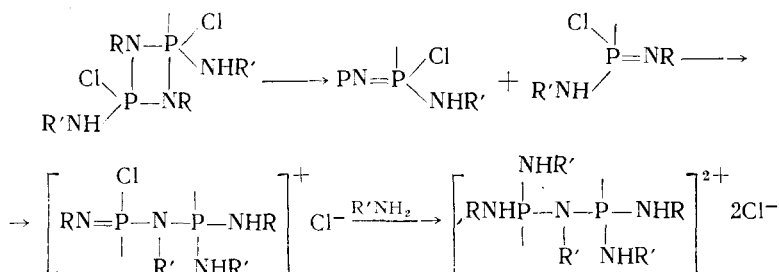


Метиламин с гексахлордифенилциклодифосфазаном образует полимер с  $M = 1450$  и т. пл.  $58^\circ$ ; диметиламин дает мономерные продукты<sup>101</sup> общей формулы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{PCl}_n[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{3-n}$ .

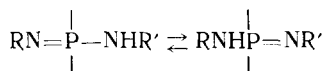
Гексахлордиалкилциклодифосфазаны с избытком первичных аминов дают бис-фосфониевые соли, строение которых, однако, не доказано<sup>104</sup>:



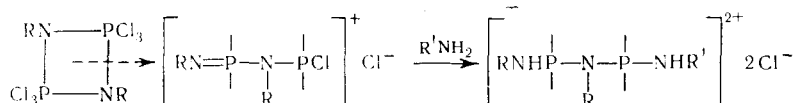
Для реакции аминолита гексахлордициклодифосфазанов предложены два механизма<sup>104</sup>. Первый из них предполагает первоначальное образование фосфазо-структуры:



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 алкиламидо-группы:



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. Жмурова, А. В. Кирсанов, ЖОХ, **29**, 1687 (1959).
4. K. Sasse, Organische Phosphorverbindungen, 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, Полифосфазены, Изд. АН СССР, М., 1962.
8. V. Gutmann, K. Utvary, M. Bermann, 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, ЖОХ, **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. Маянц, 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. Попп, 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. Corey, Chem. Comm., **1967**, 123.
29. J. Weiss, G. Hartmann, Ztschr. anorg. allgem. chem., **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. Traupard, 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. Wetoff, 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. Wunsch, A. Riedel, Chem. Ber., **91**, 455 (1958).
55. W. Grassmann, E. Wunsch, 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. Нифантьева, Хим. гетероцикл. соед., **1966**, 465.
77. И. Н. Жмурова, 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. Жмурова, А. В. Кирсанов, ЖОХ, **32**, 2576 (1962).
82. И. Н. Жмурова, Б. С. Драч, Там же, **34**, 1441 (1964).
83. И. Н. Жмурова, Б. С. Драч, Там же, **34**, 3055 (1964).
84. И. Н. Жмурова, Б. С. Драч, А. В. Кирсанов, Там же, **35**, 344 (1965).
85. И. Н. Жмурова, А. В. Кирсанов, Там же, **30**, 3044 (1960).
86. И. Н. Жмурова, А. А. Кисиленко, А. В. Кирсанов, Там же, **32**, 2580 (1962).
87. Г. И. Деркач, И. Н. Жмурова, 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. Жмурова, А. В. Кирсанов, ЖОХ, **31**, 3685 (1961).
90. И. Н. Жмурова, 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. Жмурова, Б. С. Драч, А. В. Кирсанов, Укр. хим. ж., **31**, 223 (1965).
94. Э. С. Козлов, Б. С. Драч, ЖОХ, **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. Utvary, V. Gutmann, Ch. Kemenater, Monatsh., **96**, 1751 (1965).
101. V. Gutmann, Ch. Kemenater, K. Utvary, Там же, **96**, 836 (1965).
102. M. Becke-Goehring, B. Scharf, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **353**, 320 (1967).
103. M. Ziegler, Ang. Chem., **79**, 322 (1967).
104. Б. С. Драч, И. Н. Жмурова, А. В. Кирсанов, ЖОХ, **37**, 2524 (1967).

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт химических средств защиты  
растений, Москва

---