

УДК 541.11 : 542.952.1 : 547.1'118

ИМИД-АМИДНАЯ И ИМИД-ИМИДНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКИ  
В РЯДУ ИМИДОФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В. А. Гиляров

Обобщены данные по имид-амидной и имид-имидной перегруппировкам имидофосфорных соединений. Отмечены факторы, влияющие на легкость этих перегруппировок, приведены сведения о механизмах.

Библиография — 83 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1628
II. Имид-амидная перегруппировка . . . . .	1628
III. Имид-имидная перегруппировка . . . . .	1638
IV. Механизмы имид-амидной и имид-имидной перегруппировок . . . . .	1643

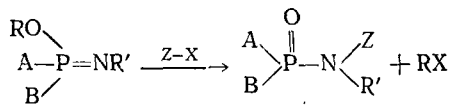
## I. ВВЕДЕНИЕ

Имидофосфорные соединения (ИФС), содержащие хотя бы одну алкокси-группу у атома фосфора, при действии электрофильных реагентов, как правило, превращаются в соответствующие амиды. Это превращение было обнаружено в 1955 г. Кабачником и Гиляровым<sup>1</sup> и названо «имид-амидной перегруппировкой». Центром электрофильной атаки в ИФС может быть не только атом азота (как при имид-амидной перегруппировке), но и другие атомы, входящие в сопряженную систему, например атомы кислорода карбонильной группы ацетилимидофосфата<sup>2</sup> или фосфорильной группы фосфорилимидофосфатов<sup>3</sup>, а также атом серы тиофосфорилимидофосфатов<sup>4</sup>. Эти превращения названы «имид-имидной перегруппировкой»<sup>5</sup>. Следует отметить, что большинство работ по изучению имид-амидной и имид-имидной перегруппировок приходится на последние 10 лет.

В обзоре использована номенклатура ИФС, рекомендованная ИЮПАК<sup>6</sup>. Однако в ряде случаев названия соединений приведены в том виде, в котором они давались авторами рассматриваемых работ.

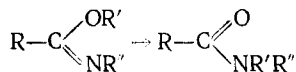
## II. ИМИД-АМИДНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

В общем виде имид-амидная перегруппировка может быть изображена следующей схемой<sup>7</sup>:

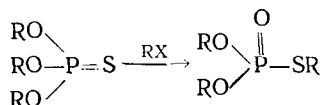


Здесь Z—X — электрофильный реагент, А и В — заместители у атома фосфора. В качестве электрофильного реагента могут применяться алкилгалогениды и ацилгалогениды, хлорангидриды кислот фосфора, триметилхлорсилан или само ИФС (в случае термической изомеризации). К имид-амидным перегруппировкам относятся также реакции дезалкилирования при гидролизе и действии кислот.

Имид-амидную перегруппировку ИФС можно сравнить с перегруппировкой алкиловых эфиров имидокарбоновых кислот в соответствующие амиды<sup>8</sup>:



Следует также отметить аналогию между имид-амидной перегруппировкой и перегруппировкой Пищимуки<sup>9</sup>.

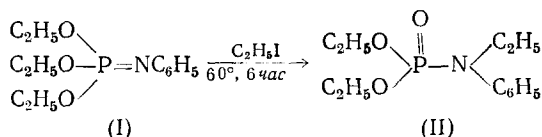


Эта аналогия не только формальна; она проявляется также в условиях проведения перегруппировки и в факторах, влияющих на ее скорость.

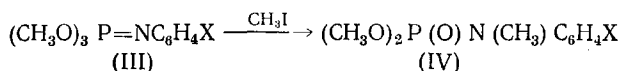
## 1. Перегруппировка при действии алкилирующих и ацилирующих агентов

### а) Перегруппировка при действии алкилгалогенидов.

Первый пример имид-амидной перегруппировки описан Кабачником и Гиляровым<sup>1</sup> на примере превращения триэтил(фенилимидо)фосфата (I) в О,О-диэтил-N-этиланилидофосфат (II):

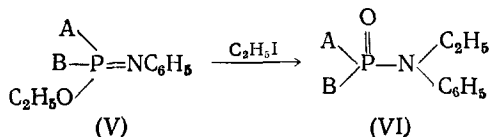


Изучение реакции триметил(арилимидо)фосфатов (III) при кипячении с иодистым метилом показало<sup>10, 11</sup>, что электроноакцепторные заместители в фенильном кольце затрудняют изомеризацию



Влияние алкилгалогенида на скорость перегруппировки имидофосфата (I) прослежено на примере хлористого бензила и иодистого этила. В первом случае перегруппировка протекает в более жестких условиях (нагревание 5 часов при 130°), чем во втором (кипячение 6 часов). Таким образом, наблюдаются те же закономерности, что и при тион-тиольной перегруппировке Пищимуки<sup>12</sup>.

Авторы работ<sup>11, 13, 14</sup> подробно изучили влияние заместителей А и В в этокси(фенилимидо)фосфорных соединениях (V), исследовав кинетику их реакции с иодистым этилом в ацетонитриле при 50°.



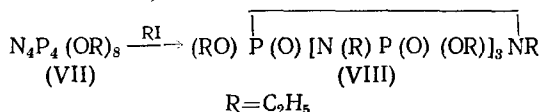
Оказалось, что кинетика хорошо описывается уравнением псевдопервого порядка. Константы скорости приведены в таблице.

Было установлено<sup>15</sup>, что перегруппировка трифосфатриaziнов и тетрафосфаттетраaziнов катализируется алкилгалогенидами. Так, тетрафосфаттетраазин (VII) превращается в 1,3,5,7-тетраэтил-2,4,6,8-тетраэто-

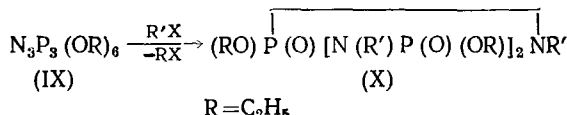
Константы скорости перегруппировки фенилимидов кислот  
пятивалентного фосфора  $AB(C_2H_5O)P=NC_6H_5$  под действием  
иодистого этила

А	В	$k \cdot 10^3$ , л/моль·мин	А	В	$k \cdot 10^3$ , л/моль·мин
$C_2H_5O$	$C_2H_5O$	0,92	$C_2H_5$	$C_2H_5O$	3,06
$C_6H_5$	$C_2H_5O$	1,14	$C_2H_5$	$C_6H_5$	4,13
$CH_3$	$C_2H_5O$	2,85	$C_2H_5$	$C_2H_5$	10,45

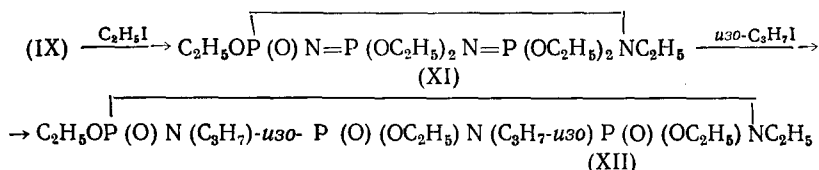
кси-2,4,6,8-тетрафосфа-1,3,5,7-тетраазин (VIII) при нагревании с иодистым этилом (4,7 часа, 170°).



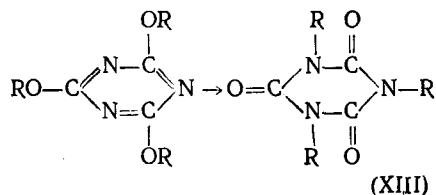
При использовании алкилгалогенидов с иным радикалом, чем в исходном трифосфатриазине (IX), получено соединение (X), содержащее разные заместители у атомов фосфора и азота<sup>16</sup>.



При кипячении трифосфатриазина (IX) с иодистым этилом в темноте в течение одной недели удалось получить продукт частичной перегруппировки (XI), который при дальнейшем нагревании с иодистым изопропилом (35 минут, 175—180°) превращается в 2,4,6-триэтоксис-2,4,6-трифосфа-5-этил-1,3-диизопропил-1,3,5-триазин (XII).



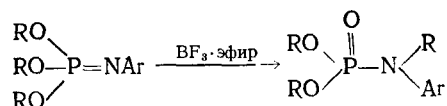
Следует отметить, что для алкиловых эфиров циануровой кислоты наблюдали сходную перегруппировку. 2,4,6-Триалкокси-1,3,5-триазины при действии электрофильных реагентов или при нагревании (180—210°) превращаются в 1,3,5-триалкил-2,4,6-триоксо-1,3,5-триазины<sup>17</sup> (XIII):



Синтез соединений (IV) и (VI) с помощью имид-амидной перегруппировки имеет препаративное значение<sup>10, 11, 13</sup>. Гидролизом диметил-N-метиланилидофосфатов (IV) был синтезирован ряд хроматографически чистых N-метиланилинов.

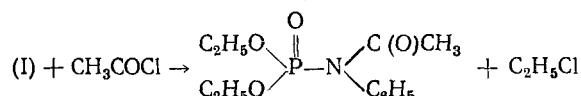
б) *Перегруппировка в присутствии каталитических количеств эфира-та трехфтористого бора.*

Было найдено<sup>18</sup>, что имид-амидная перегруппировка арилимидофосфорных соединений протекает в мягких условиях (при комнатной температуре или при небольшом нагревании) в присутствии каталитических количеств эфира трихлористого бора.

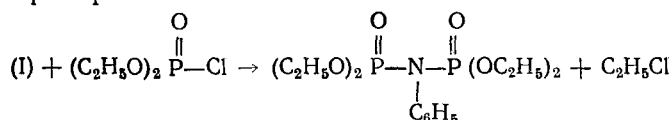


в) *Перегруппировка при действии ацилгалогенидов, хлорангидридов кислот фосфора и триметилхлорсилана.*

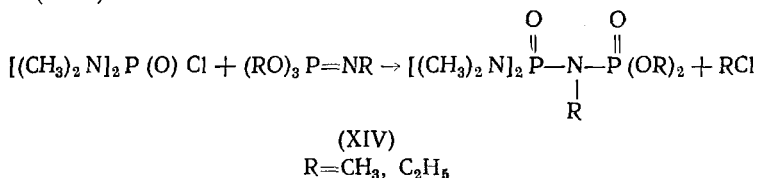
Реакции ИФС с ацилирующими агентами протекают значительно более энергично, чем с алкилгалогенидами. Триэтил(фенилимидо)фосфат (I) с хлористым ацетилом в изооктане в результате экзотермической реакции дает диэтил-N-ацетиланилидофосфат<sup>1</sup>:



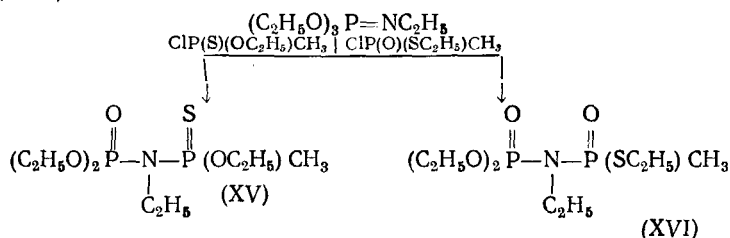
Энергично протекают реакции диалкилхлорфосфатов и дифенилхлорфосфината с фенилимидо- или метилимидофосфорными соединениями, при этом образуются соответствующие *бис*-фосфорильные соединения<sup>19, 20</sup>, например:



Аналогично из тетраметилдиамидохлорфосфата синтезированы соединения (XIV)<sup>21</sup>.



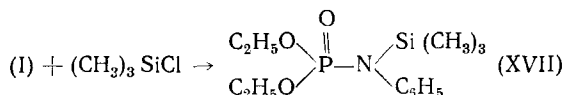
Реакция О-этилметилхлортиофосфоната и S-этилметилхлортиофосфоната с триэтил(этилимидо)фосфатом приводит к образованию соединений (XV) и (XVI)<sup>22</sup>.



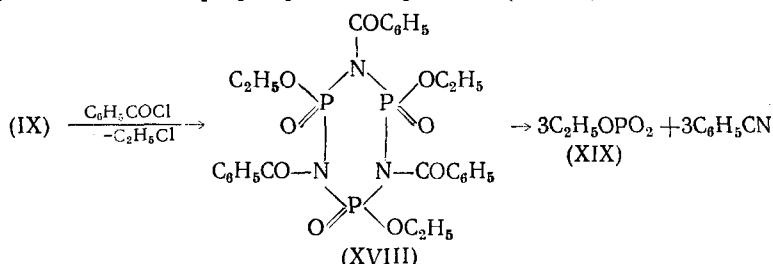
Таким образом, во всех рассмотренных реакциях ИФС с хлорангидами кислот фосфора фосфорилирование протекает по имидному атому азота. Эта реакция предложена как общий метод синтеза *бис*(фосфорил)-N-арил-(или-алкил)имидов, а также (фосфорил)-(тиофосфорил)-N-арил (или -алкил)имидов. Так, *бис*(дифенилфосфорил)-N-фенилимид,

полученный по рассмотренному методу, синтезировать другим способом не удалось<sup>23</sup>.

При реакции фенилимидофосфорных соединений с триметилхлорсиланом (4 часа, 50°) получены N-триметилсилильные производные амидов фосфорных кислот<sup>20</sup>, например соединение (XVII).



Изучена реакция хлористого бензоила с 2,2,4,4,6,6-гексаэтокси-2,4,6-трифосфа-1,3,5-триазином (IX) (1 час, 130—140°) и 2,2,4,4,6,6,8,8-октаэтокси-2,4,6,8-тетрафосфа-1,3,5,7-тетраазином (5 часов, 140—150°)<sup>15, 24, 25</sup>. В обоих случаях получается смесь продуктов (хлористый этил, этилметафосфат и бензонитрил). Авторы предполагают, что первой стадией реакции является имид-амидная перегруппировка в результате нуклеофильной атаки атома азота на углерод карбонильной группы; при этом выделяется хлористый этил и образуется неустойчивый 1,3,5-трибензоил-2,4,6-триэтокси-2,4,6-трифосфа-1,3,5-триазин (XVIII).

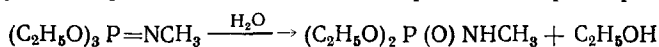


Промежуточный продукт (XVIII) при распаде образует этилметафосфат (XIX) и бензонитрил. Часть последнего в условиях реакции превращается в 2,4,6-трифенил-1,3,5-триазин.

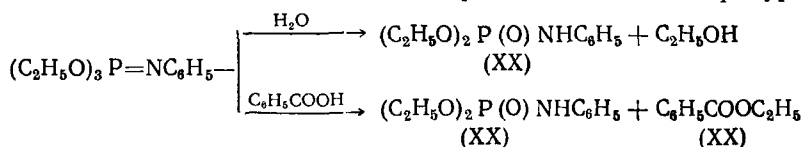
## 2. Перегруппировка при гидролизе и действии кислот

При гидролизе ИФС, имеющих хотя бы одну алкоксильную группу у атома фосфора, и при действии на них кислот происходит дезалкилирование, и имидофосфат превращается в амидофосфат, т. е. имеет место имид-амидная перегруппировка. Большой экспериментальный материал по гидролизу ИФС обобщен в монографии<sup>26</sup>.

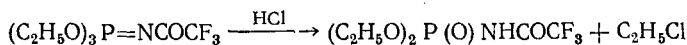
Общие закономерности здесь те же, что и при действии других электрофильных реагентов, а именно с ростом электроноакцепторности заместителя у атома азота возрастает устойчивость к гидролизу при действии кислот. Так, триэтил(метилимидо)фосфат легко гидролизуется влагой воздуха, а при смешении с водой происходит разогревание<sup>27</sup>.



Имидофосфат (I) превращается в диэтиланилидофосфат (XX) при действии бензойной кислоты в ксилоле при комнатной температуре<sup>1</sup>.



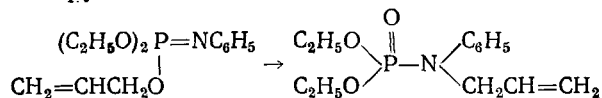
Триэтил (диэтоксифосфорилимидо) фосфат устойчив к действию муравьиной или уксусной кислот при нагревании<sup>27</sup>. Найдено, что взаимодействие имидофосфатов с сухим хлористым водородом является лучшим методом перехода от имидофосфатов  $(RO)_3P=NR'$  к амидофосфатам  $(RO_2)P(O)NHR'$ , где  $R'$  — арильная<sup>1, 29</sup>, ацетильная<sup>30</sup>, галогенацетильная<sup>30</sup>, метансульфонильная<sup>28</sup>, диалкоксифосфорильная или тиофосфорильная<sup>31</sup> группа; например<sup>30</sup>:



### 3. Перегруппировка при нагревании (термическая изомеризация)

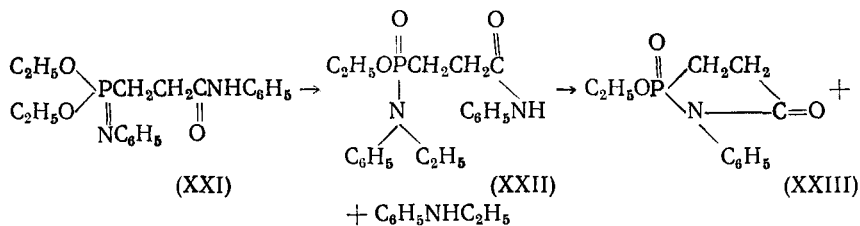
Наибольшее число работ, касающихся имид-амидной перегруппировки, посвящено термической изомеризации ИФС. Впервые термическая изомеризация ИФС была обнаружена Кабачником и Гиляровым на примере триметил (фенилимидо) фосфата<sup>1</sup>. При перегонке этого вещества в вакууме ( $150-180^\circ$ ,  $0,1$  мм рт. ст.) оно частично изомеризовалось в диметил-N-метиланилидофосфат. Эту реакцию интересно сравнить с термической изомеризацией триметилтионфосфата в триметилтиолфосфат<sup>32</sup>. Рассмотрим факторы, влияющие на легкость термической изомеризации ИФС вида  $(RO)APR=NX$ ; это: а) строение радикала R в алкокси-группе; б) природа заместителей A и B у атома фосфора и заместителя X у атома азота.

Легче всего изомеризация протекает с метиловыми эфирами и затрудняется с увеличением радикала R. В случае диэтилаллил (фенилимидо) фосфата, как показано в<sup>33</sup>, термическая изомеризация протекает при  $160^\circ$  и алкилирующей группой является аллильная.

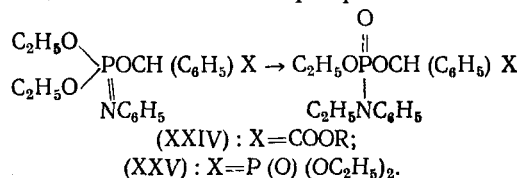


Интересно отметить, что замена этокси-групп у атома фосфора на более электроноакцепторные фенокси-группы облегчает изомеризацию, которая протекает уже при перегонке ( $90-120^\circ$ )<sup>34</sup>.

А. Н. Пудовик и сотр. описали ряд случаев имид-амидной перегруппировки. При попытке перегнать имидофосфонат (XXI) получен циклический фосфонат (XXII)<sup>35</sup>, очевидно, вследствие циклизации первоначально образующегося продукта имид-амидной перегруппировки (XXII)



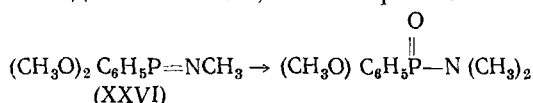
Термическая изомеризация имидофосфатов (XXIV)<sup>36</sup> и (XXV)<sup>37</sup> приводит к соответствующим N-этиланилидофосфатам:



Следует отметить, что при этом в изомеризации участвует этокси-группа (при наличии у атома азота фенильного радикала) <sup>35-37</sup>.

При попытке получить незамещенные у атома азота триалкилимидофосфаты взаимодействием триалкилфосфитов с азотистоводородной кислотой были выделены продукты их термической изомеризации — О,О-диалкил-N-алкиламидофосфаты <sup>38, 39</sup>.

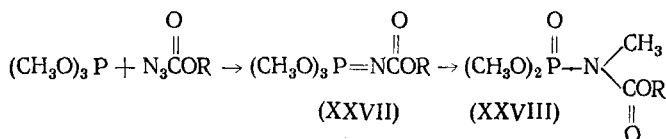
При наличии метильной или этильной групп у атома азота для перегруппировки требуется нагревание <sup>40</sup>. Так, триметил(метилимидо)фосфат и О,О-диметилфенил(метилимидо)фосфонат (XXVI) изомеризуются в соответствующие амиды в течение 1,5 часов при 120°.



Выделить продукты термической изомеризации (этилимидо)фосфорных соединений не удалось <sup>40</sup>. О термической изомеризации триметил(метилимидо)фосфата упоминается в работе <sup>41</sup>, впрочем, без описания эксперимента.

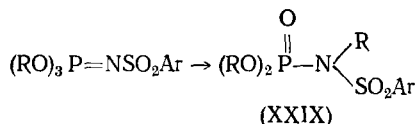
Значительное число работ посвящено термической изомеризации ИФС, содержащих электроноакцепторные заместители у атома азота — такие группы, как карбалкоксильная  $\text{ROCO}$ , арилсульфонильная  $\text{ArSO}_2$ , дизамещенная фосфорильная  $\text{XYP}(\text{O})$ , диалкокситиофосфорильная  $(\text{RO}_2)\text{P}(\text{S})$  и др.

Триметил(карбалкоксинимидо)фосфаты (XXVII) изомеризуются при температуре кипения эфира <sup>42</sup>.

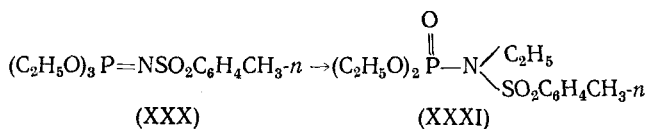


При этом образуются соответствующие диметил-N-(карбалкоксиметил-амидо)фосфаты (XXVIII). Замена метоксигруппы при атоме фосфора в соединении (XXVII) на электронодонорные заместители (метильную <sup>43</sup> или диметиламидную <sup>44</sup> группу) повышает устойчивость к термической изомеризации; соответствующие соединения могут быть перегнаны в вакууме без разложения.

Показано <sup>45</sup>, что триалкил(арилсульфонилимидо)фосфаты при нагревании изомеризуются в эфиры N-арилсульфонил-N-ариламидофосфорных кислот (XXIX).



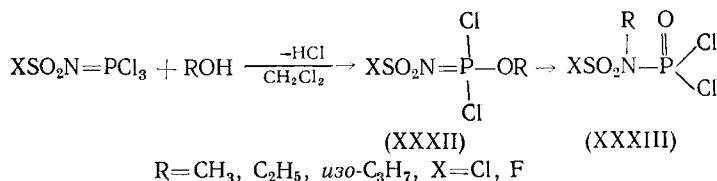
В <sup>46</sup> обнаружена изомеризация триэтил(*n*-толилсульфонилимидо)фосфата (XXX) в диэтил-N-*n*-толилсульфонил-N-этиламидофосфат (XXXI) в процессе перегонки (при 200°).



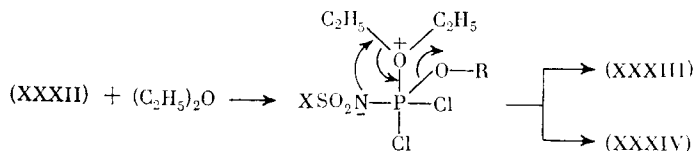
По утверждению авторов <sup>46</sup> соединение (XXXI) при температуре 200° частично превращается в исходный имидофосфат (XXX), т. е. имеет место

обратимая реакция:  $(XXX) \rightleftharpoons (XXXI)$ . Однако приведенные ими доказательства (изменения в спектре ПМР) недостаточны для такого утверждения.

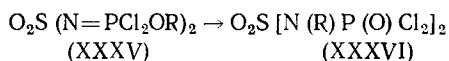
Обнаружена имид-амидная перегруппировка О-алкилдихлор(галогенсульфонилимидо)фосфатов (XXXII) в амидофосфаты (XXXIII) под влиянием серного эфира или диоксана<sup>47, 48</sup>.



Имидофосфаты (XXXII) не удается перегнать в вакууме (разложение), а при кипячении их в серном эфире (или диоксане) в течение 20 минут получены соединения (XXXIII) с высокими выходами. При каталитической изомеризации наряду с основным продуктом (XXXIII) образуются N-этиламид  $XSO_2N(C_2H_5)P(O)Cl_2$  (XXXIV) и смешанный эфир  $ROC_2H_5$ .



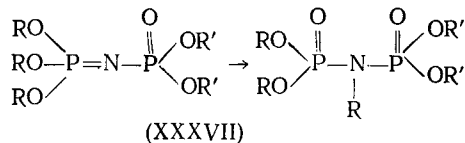
Авторы работы<sup>49</sup> обнаружили, что при изомеризации N,N-бис(алкоксидихлорфосфоранилиден)сульфамидов (XXXV) алкильная группа также перемещается к атому азота с образованием амидофосфатов (XXXVI).



Авторы<sup>49</sup> отмечают влияние серного эфира на скорость изомеризации. Фениловый эфир (XXXV),  $R = C_6H_5$ , не изомеризуется даже при длительном нагревании.

Направление термической изомеризации (фосфорилимидо)фосфатов  $(RO)_3P=NP(O)XY$  зависит от характера заместителей у атома фосфора (X и Y). В случае, когда X и Y — алкокси-группы, алкильная группа перемещается исключительно к имидному атому азота. Когда X и Y — донорные группы (алкильные), алкилируется атом кислорода фосфорильной группы (имид-имидная перегруппировка). Если X — алкил, а Y — алкокси-группа, то возможно образование продуктов как имид-амидной, так и имид-имидной перегруппировок.

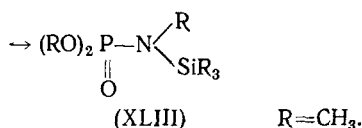
Скорость термической изомеризации триалкил(диалкоксифосфорилимидо)фосфатов (XXXVII) резко зависит от характера алкильного радикала R<sup>50</sup>.



Так, триметил(диметоксифосфорилимидо)фосфат  $(CH_3O)_3P=NP(O) \cdot (OCH_3)_2$  при 50–60° изомеризуется частично, а при перегонке в вакууме (100°) — полностью; триэтил(диметоксифосфорилимидо)фосфат

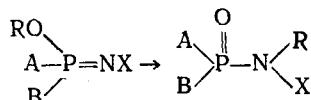




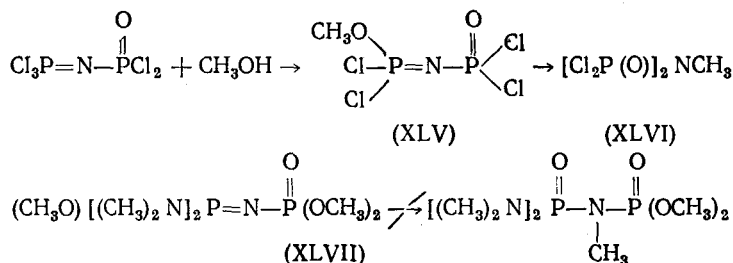


Недавно показано<sup>58</sup>, что при нагревании имидофосфата  $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$  до  $200^\circ$  имид-амидная перегруппировка не протекает, а образуется линейный полимерный продукт  $[-\text{N}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2-]_n$ .

Из рассмотрения работ, касающихся имид-амидной перегруппировки при нагревании, можно сделать выводы относительно влияния заместителей у атома фосфора и у атома азота на скорость изомеризации.



Поскольку при термической изомеризации само ИФС играет роль алкилирующего агента, то повышение электроноакцепторности заместителей А и В облегчает изомеризацию. Так, О-метилдихлор (дихлорфосфорил-имидо)фосфат (XLV) частично изомеризуется в бис(дихлорфосфорил)-N-метилимид (XLVI)<sup>59</sup> уже при комнатной температуре. Напротив, О-метил - N,N,N',N' - тетраметилдиамидо (диметоксифосфорилимидо)фосфат (XLVII) не изменяется после 10 часов нагревания при  $95-100^\circ$ , а в более жестких условиях (5 часов,  $130^\circ$ ) разлагается<sup>21</sup>.

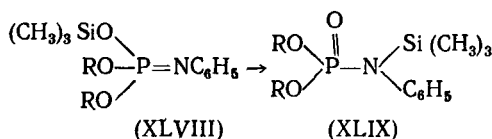


При введении к атому азота электроноакцепторных заместителей (арил-сульфонильная  $\text{ArSO}_2$ , диалкоксифосфорильная  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})$  и подобные группы) резко возрастает алкилирующая способность ИФС, и термическая изомеризация облегчается, несмотря на то, что электроноакцепторные заместители у атома азота значительно снижают нуклеофильность ИФС. Алкилирующая способность ИФС с сильными электроноакцепторными заместителями у атома азота значительно превосходит алкилирующую способность соответствующих фосфатов и тиофосфатов<sup>4, 7, 10</sup>.

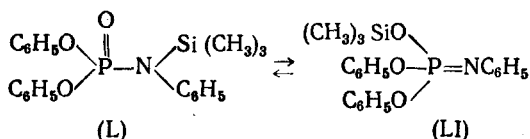
#### 4. Перегруппировка с участием триметилсилильной группы

В рассмотренных до сих пор примерах имид-амидная перегруппировка протекала необратимо (за исключением перегруппировки соединения (XXXI)<sup>46</sup>, которая, на наш взгляд, нуждается в подтверждении). В последние годы найдены случаи как необратимого, так и обратимого перехода триметилсилильной группы в системе  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{P}=\text{N}-$ . Необратимый переход найден в ряду фосфазин<sup>60</sup>. Показано, что фосфазины, промежуточно образующиеся при реакции диалкилтриметилсилилфосфитов с метиловым эфиром диазоуксусной кислоты, уже при комнатной температуре нацело изомеризуются в соответствующие диалкил-N-

карбметоксиметилен-*N'*-триметилсилилгидразидофосфаты  $(RO)_2P(O)N \cdot [Si(CH_3)_3]N=CHCOOCH_3$ . Диалкилтриметилсилил(фенилимидо)фосфаты (XLVIII), образующиеся при реакции диалкилтриметилсилилфосфитов с фенилазидом, в условиях реакции превращаются в диалкил-*N*-фенил-*N'*-триметилсилиламидофосфаты (XLIX) <sup>61, 62</sup>.



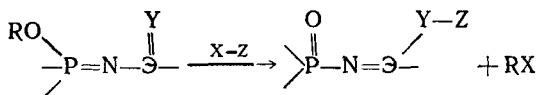
Обратимая миграция триметилсилильной группы в системе  $-O-P=N-$  обнаружена для соединения (XLIX),  $R=CH_3$  (при нагревании) и для дифенил-*N*-фенил-*N'*-триметилсиламидофосфата (L) <sup>63</sup>. В последнем случае при 28° продукт содержит 89% формы (L) и 11% формы (LI).



При 129° содержание форм (L) и (LI) составляет соответственно, 80 и 20% (данные спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P).

### III. ИМИД-ИМИДНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

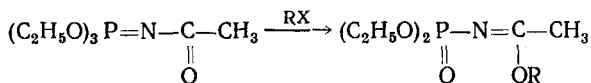
Имид-имидная перегруппировка в общем виде может быть изображена следующей схемой:



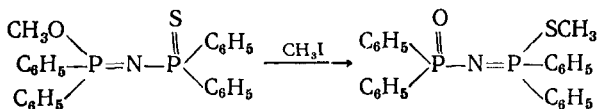
Здесь Э=C или P—, Y=O или S, X—Z — электрофильный реагент.

#### 1. Перегруппировка при действии алкилирующих и ацилирующих агентов

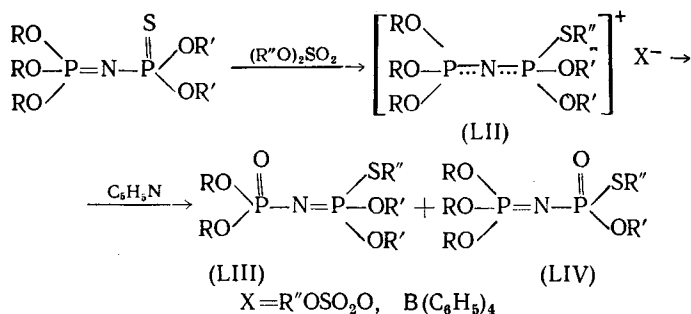
Первый пример имид-имидной перегруппировки обнаружили Кабачник, Гиляров и Джан Чжен-Де <sup>2</sup> при нагревании триэтил(ацетилимидо)фосфата с алкилгалогенидами (100—130°, 4—6 часов). При этом образуются *O*-алкил-*N*-(диэтоксифосфорил)иминоацетаты, т. е. перегруппировка протекает по карбонильному атому кислорода.



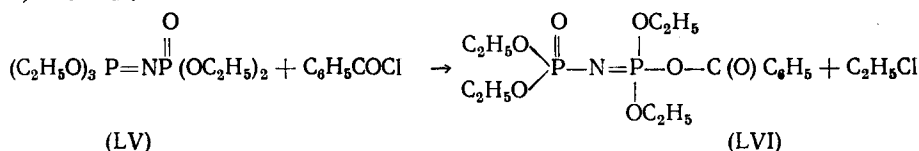
Алкилирование тиофосфорилимидофосфатов протекает обычно по тионному атому серы. Описана реакция *O*-метилдифенил(дифенилтиофосфорилимидо)фосфината с иодистым метилом <sup>64</sup>.



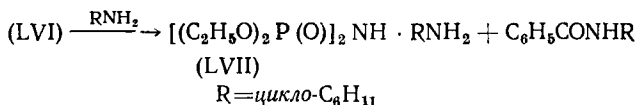
Реакция триалкил(диалкокситиофосфорилимидо)фосфатов с диалкилсульфатами, как показали Ходак, Гиляров и Кабачник<sup>65, 66</sup> протекает через стадию образования квазифосфониевых солей (LII), которые при действии нуклеофильных реагентов распадаются с образованием продуктов имид-имидной (LIII) и (или) тион-тиольной перегруппировки (LIV).



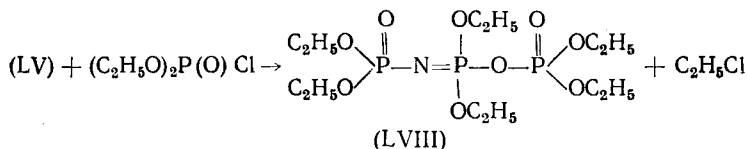
Имид-имидная перегруппировка протекает при реакции фосфорилимидофосфатов с ацилирующими агентами. Так, при реакции триэтил(диэтоксифосфорилимидо)фосфата (LV) с хлористым бензоилом (10 часов, 60°) ацилирование направляется на фосфорильный атом кислорода и образуется ангидрид (LVI), строение которого подтверждено спектрами ЯМР <sup>31</sup>P.



Наличие ангидридной связи доказано реакцией с циклогексиламинем — при этом выделены циклогексилбензамид и циклогексиламмониевая соль бис(диэтоксифосфорил)-имида (LVII)<sup>18, 67</sup>.



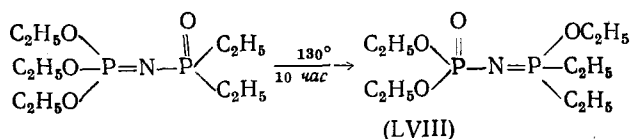
Подобно хлористому бензоилу реагирует диэтилхлорфосфат.



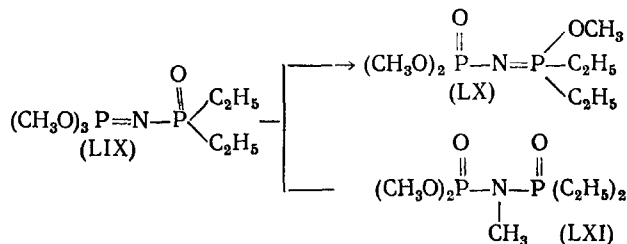
О-Этил-N,N,N',N'-тетраэтилдиамидо(диэтоксифосфорилимидо)фосфат  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{P}=\text{N}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  реагирует с хлористым бензоилом и диэтилхлорфосфатом аналогично имидофосфату (LV)<sup>18, 67</sup>.

## 2. Термическая изомеризация

Имид-имидная перегруппировка в ряду фосфорилимидофосфатов обнаружена впервые<sup>3</sup> на примере термической изомеризации триэтил(диэтилфосфорилимидо)фосфата и названа авторами «фосфазен-фосфоксидной перегруппировкой».

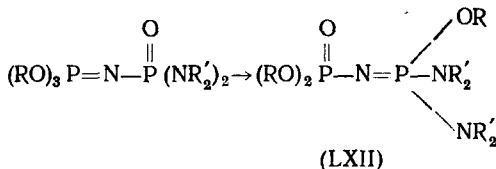


Как было показано в последующих работах<sup>53, 68</sup>, имид-имидная перегруппировка для фосфорилимидофосфатов  $(\text{RO})_3\text{P}=\text{N}(\text{O})\text{XY}$  (X и Y — алкильные или фенильные радикалы) имеет общий характер. Она протекает легко для метоксипроизводных. Так, триметил(диэтилфосфорилимидо)фосфат (LIX) при 20° уже через несколько дней частично, а через 4 месяца почти полностью изомеризуется в эфир (LX); в качестве примеси образуется также продукт имид-амидной перегруппировки (LXI):



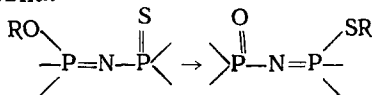
Триалкил(алкоксиалкилфосфорилимидо)фосфаты при термической изомеризации образуют продукты имид-амидной или имид-имидной перегруппировок, в зависимости от условий реакции<sup>54, 69</sup> (см. стр. 1637).

При термической изомеризации триалкил(тетраалкилдиамидофосфорилимидо)фосфатов наблюдается имид-имидная перегруппировка с образованием имидофосфатов (LXII), причем скорость изомеризации уменьшается при изменении радикалов R в ряду:  $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{C}_4\text{H}_9$ .

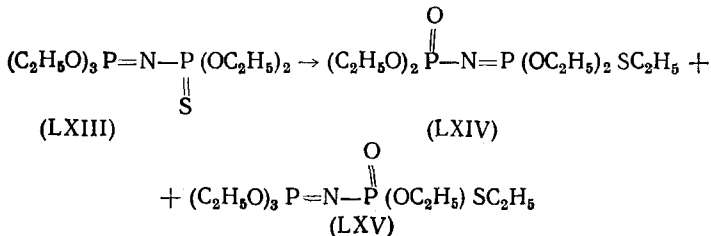


Например, триметил(тетраэтилдиамидофосфорилимидо)фосфат изомеризуется за 6 часов при 85—90°<sup>21</sup>.

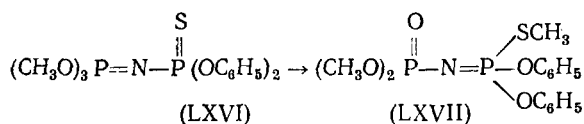
В случае тиофосфорилимидофосфатов при термической изомеризации атакуется главным образом тионный атом серы, т. е. имеет место имид-имидная перегруппировка.



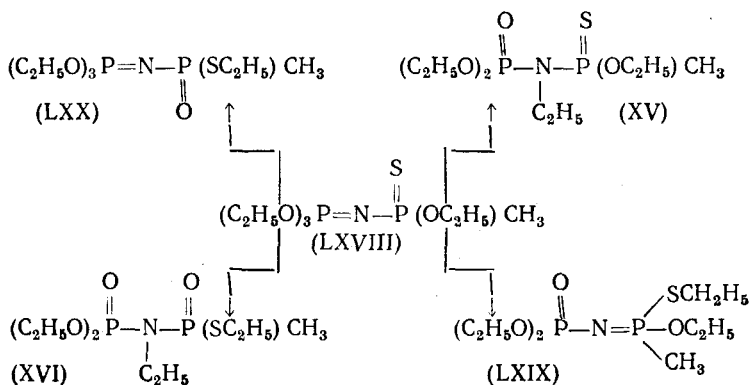
При нагревании триэтил(диэтокситиофосфорилимидо)фосфата (LXIII) (6 часов, 140°) образуются имидофосфаты (LXIV) и (LXV)<sup>4, 7</sup>.



Атака на атом серы имеет место при термической изомеризации триметил (дифенокситиофосфорилимидо)фосфата (LXVI) в имидофосфат (LXVII) <sup>70</sup>.

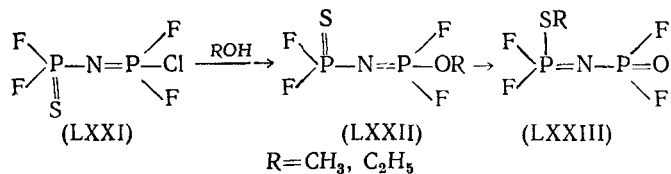


Более сложно протекает термическая изомеризация триэтил(этоксиметилтиофосфорилимидо)фосфата (LXVIII) (130°, 10—11 часов). Детальное изучение этой реакции, предпринятое в работе <sup>22</sup>, показало, что наряду с главным продуктом О-этил-S-этилтио(диэтоксифосфорилимидо)метилфосфонатом (LXIX) (77,4%) образуются в небольшом количестве изомеры (XV), (LXX) и (XVI) (8,5, 10,4 и 3,7%, соответственно; данные ГЖХ).

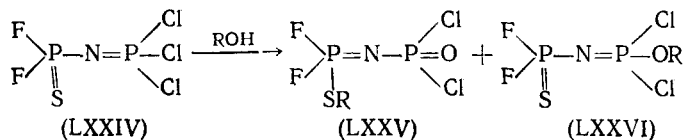


По более ранним данным <sup>74</sup>, при термической изомеризации имидофосфата (LXVIII) в тех же условиях образуется только продукт (XV).

Введение атома галогена к имидному атому фосфора в (тиофосфорилимидо)фосфатах резко повышает скорость изомеризации. При взаимодействии (дифтортиофосфорилимидо)хлордифтористого фосфора (LXXI) с метиловым или этиловым спиртом <sup>72, 73</sup> образующиеся эфиры (LXXII) изомеризуются в тиоэфиры (LXXIII) уже в процессе реакции.

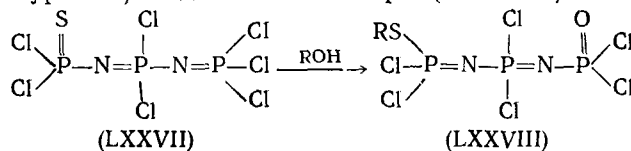


Такая изомеризация затрудняется для продуктов реакции (дифтортиофосфорилимидо)треххлористого фосфора (LXXIV) со спиртами.



Таким образом, снижение электроотрицательности заместителей у имидного атома фосфора (переход от фтора к хлору) затрудняет изомеризацию.

При реакции соединения (LXXVII) с метиловым или этиловым спиртом (температура 20°) выделены S-изомеры (LXXVIII) <sup>75</sup>.

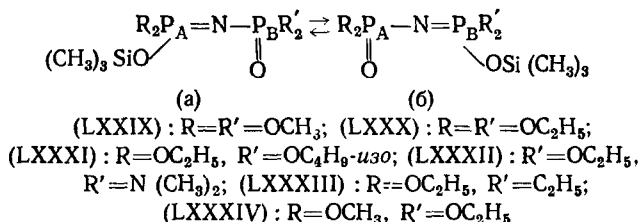


Следовательно, удаление алкилирующей группы RO на фрагмент ( $-\text{N}=\text{PCl}_2-$ ) не сказывается на легкости изомеризации.

### 3. Перегруппировка с участием триметилсилильной группы

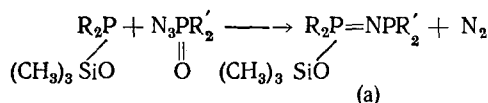
Во всех рассмотренных до сих пор случаях имид-имидная перегруппировка протекала необратимо.

Авторы работ <sup>62, 76</sup> методом спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$  нашли как обратимый [(a)  $\rightleftharpoons$  (б)], так и необратимый [(a)  $\rightarrow$  (б)] переход триметилсилильной группы для ряда фосфорилимидофосфатов (LXXIX) — (LXXXIV).



Обратимый переход триметилсилильной группы был обнаружен для имидофосфатов (LXXIX) — (LXXXI) (наличие в спектре одного широкого сигнала при комнатной температуре и появление АВ-квадруплета от двух неэквивалентных атомов фосфора — при пониженной температуре, когда обмен заторможен). Наблюдаемые изменения спектров в зависимости от температуры свидетельствуют о существовании медленного (во временной шкале ЯМР) обмена. Это позволило определить время жизни  $\tau$  каждой из изомерных форм.

Для имидофосфатов (LXXII) — (LXXXIV) обнаружен необратимый переход триметилсилильной группы. Исходя из схемы синтеза, в отсутствие перегруппировки должны были образоваться соединения (а).



Однако на самом деле полученные соединения имеют строение, соответствующее форме (б) (данные спектров ЯМР  $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ ), т. е. в условиях реакции триметилсилильная группа переходит к фосфорильному кислороду, связанному с атомом P<sub>B</sub>.

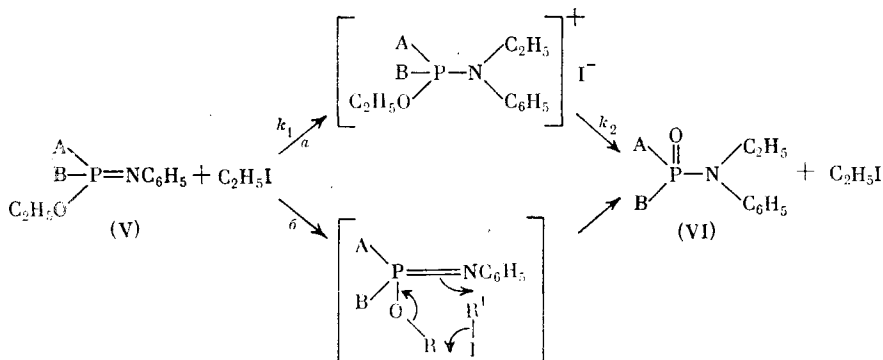
Позже Ризель и сотр. <sup>77, 78</sup> сообщили об обратимой миграции триметилсилильной группы в «симметричных» имидофосфатах [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO]R<sub>2</sub>P=NP(O)R<sub>2</sub> (R — алкокси- или диалкиламидные группы) на основании спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$ .

Для других групп (этильная, бензоильная или бензильная) в имидофосфатах R<sub>2</sub>(XO)P=NP(O)R<sub>2</sub> (R=OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> или C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO; R= $=\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , X=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>) не удалось обнаружить обратимую миграцию при температуре от  $-80^\circ$  до  $+90^\circ$  (данные спектров ЯМР  $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ ) <sup>76</sup>.

## IV. МЕХАНИЗМЫ ИМИД-АМИДНОЙ И ИМИД-ИМИДНОЙ ПЕРЕГРУППИРОВОК

Работ, посвященных изучению механизма рассматриваемых перегруппировок, немного. В некоторых работах сделаны лишь предположения о механизме.

Как отмечено выше, была изучена кинетика реакции этокси(фенил-имидо)фосфорных соединений (V) с иодистым этилом<sup>11, 13, 14</sup>. Для механизма имид-амидной перегруппировки ранее было предложено два альтернативных пути<sup>1</sup>: а) двухстадийный с промежуточным квазифосфониевым соединением; б) одностадийный с циклическим переходным состоянием.

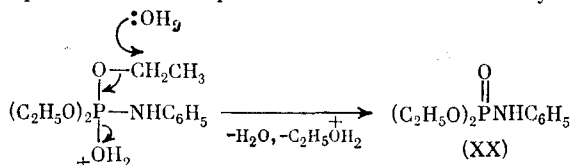


Логарифмы констант скорости, приведенные в таблице (стр. 1631), линейно коррелируют с  $\sigma^{\Phi}$  заместителей у фосфора

$$\lg k = 3,44 - 0,604 \sum \sigma^{\Phi}$$

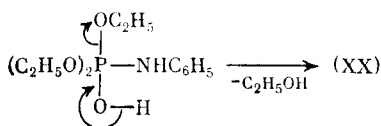
Малая абсолютная величина параметра корреляции  $\rho$  (0,604) свидетельствует в пользу циклического переходного состояния, т. е. в пользу механизма (б).

Изучение механизма гидролиза триэтил(фенилимидо)фосфата (I) в присутствии  $H_2O$ <sup>18</sup> при различных pH (от 2 до 8) показало<sup>79</sup>, что содержание  $^{18}O$  в продуктах гидролиза зависит от pH (от 22% при низких pH ~ 2 до 80% при высоких pH ~ 8). Авторы<sup>79</sup> предполагают, что при низких значениях pH аддукт протонированного имидофосфата с водой подвергается дезалкилированию при действии другой молекулы воды с отщеплением первоначально присоединившейся молекулы воды:



При этом все атомы кислорода, входившие в имидофосфат (I), сохраняются в амидофосфате (XX).

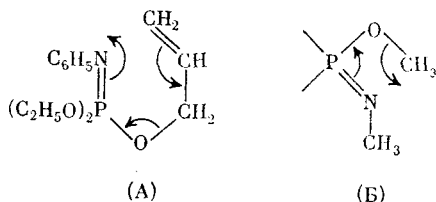
При более высоких значениях pH нейтральная форма промежуточного продукта может распадаться с выбросом этокси-группы:



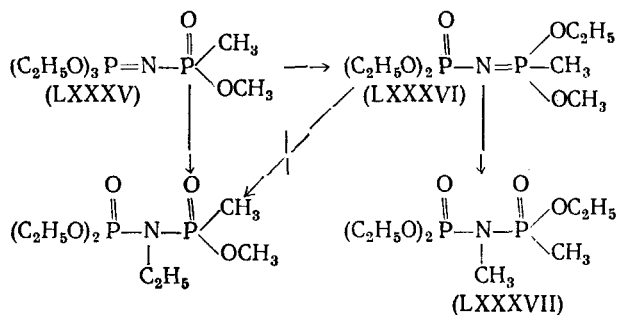


Предполагается, что при этом увеличивается содержание меченого кислорода в образующемся амиде (XX).

Механизм термической изомеризации арил- или алкилимидофосфатов специально не изучался. А. Н. Пудовик с сотр.<sup>33, 34</sup> исследовали термическую изомеризацию О-аллил(фенилимидо)фосфатов и пришли к выводу о ее внутримолекулярном протекании через циклическое переходное состояние (А) (реакция сопровождается инверсией аллильного радикала). Ссылаясь на эти результаты, Голдуайт и сотр.<sup>40</sup> считают, что термическая изомеризация триметил(метилимидо)фосфата также протекает по внутримолекулярному механизму (Б).

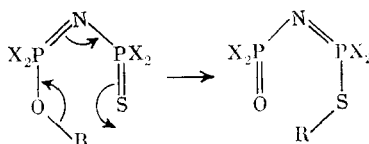


При изучении процесса изомеризации триэтил(метоксиметилфосфорилимидо)фосфата (LXXXV) с помощью спектров ПМР показано<sup>69</sup>, что сначала протекает имид-имидная перегруппировка с образованием имидофосфата (LXXXVI), затем, при дальнейшем нагревании — имид-амидная перегруппировка; при этом к атому азота переходит метильный радикал и образуется соединение (LXXXVII).



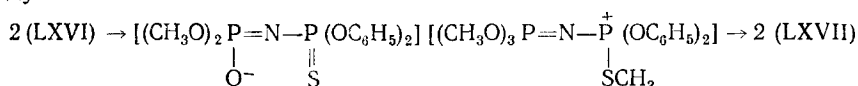
Относительно механизма имид-имидной перегруппировки фосфорилимидофосфатов высказаны предположения о межмолекулярном протекании реакции в случае триалкил(диалкилфосфорилимидо)фосфатов<sup>68</sup> или триэтил(метоксиметилфосфорилимидо)фосфата (LXXXV)<sup>69</sup>.

Предполагается<sup>74</sup>, что превращение О-алкилдигалоген(дигалоген-тиофосфорилимидо)фосфатов в S-алкильные изомеры также является внутримолекулярным и может быть представлено схемой:

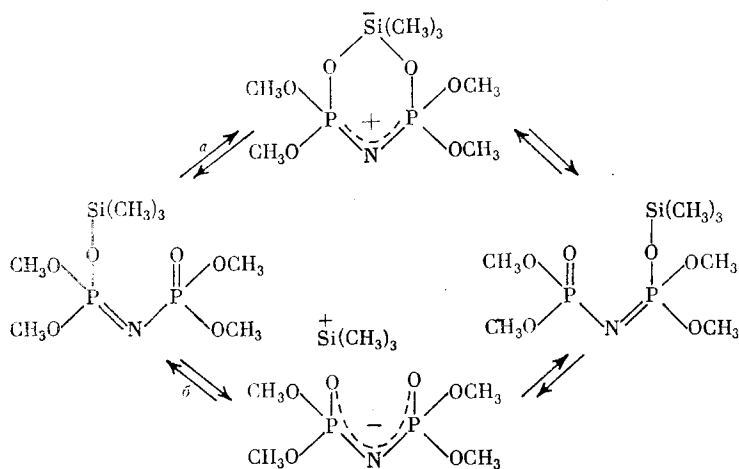


Авторы работы<sup>70</sup> изучили механизм имид-имидной перегруппировки на примере термической изомеризации триметил(дифенокситиофосфо-

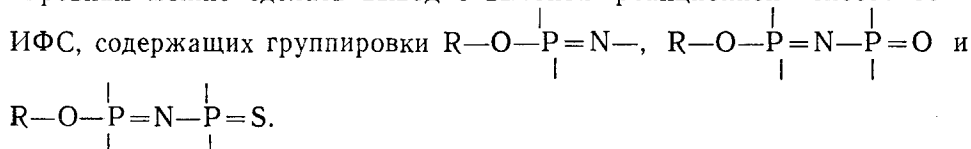
рилимидо)фосфата (LXVI). Кинетика изомеризации при 98° в бромбензоле хорошо описывается уравнением второго порядка [ $k = (6,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ ]. Изучив влияние температуры и диэлектрической постоянной среды на константу скорости изомеризации, авторы<sup>70</sup> пришли к выводу, что наиболее вероятным для изомеризации имидофосфата (LXVI) в имидофосфат (LXVII) следует считать механизм межмолекулярного алкилирования при малополярном переходном состоянии и при образовании ионной пары как быстро реагирующего промежуточного продукта.



Для выяснения механизма переноса триметилсилильной группы (см. стр. 1643) определен порядок реакции на примере диметилтриметилсилил (диметоксифосфорилимидо)фосфата (LXXIX). Методом ПМР изучена зависимость времени жизни одной из таутомерных форм (они для имидофосфата (LXXIX) одинаковы) от концентрации<sup>76</sup>. Найдено, что при одной и той же температуре в растворах различной концентрации (в хлороформе) время жизни одинаково. Это свидетельствует о первом порядке реакции, т. е. о внутримолекулярной перегруппировке имидофосфата (LXXIX). Для данной перегруппировки можно предположить механизм *a* с образованием циклического промежуточного продукта, ввиду наличия у атома кремния неподеленных *d*-орбиталей. Не исключен и ионный механизм *б* — миграция триметилсилильной группы в виде катиона.



Из рассмотрения данных по имид-амидной и имид-имидной перегруппировкам можно сделать вывод о высокой реакционной способности



В ряде случаев эти перегруппировки могут быть использованы как метод синтеза новых ИФС и амидов кислот фосфора.

Результаты изучения термической изомеризации позволяют заключить, что получение ИФС в чистом виде из-за их высокой лабильности требует специального контроля (тонкослойная хроматография, ИК, ЯМР <sup>31</sup>P и ПМР-спектроскопия).

Поскольку некоторые типы ИФС могут найти практическое применение в качестве лекарственных препаратов<sup>90</sup>, гербицидов<sup>81, 82</sup> и дефолиантов<sup>83</sup>, становится понятным значение исследования имид-амидной и имид-имидной перегруппировок. Эта область химии ИФС интенсивно развивается; от нее можно ожидать новых интересных теоретических и практических результатов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник, В. А. Гиляров, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 790.
2. М. И. Кабачник, В. А. Гиляров, Чжан Чжэн-де, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 665.
3. И. М. Филатова, Е. Л. Зайцева, А. Я. Якубович, Ж. общ. химии, 36, 1861 (1966).
4. А. А. Ходак, В. А. Гиляров, М. И. Кабачник, Там же, 44, 256 (1974).
5. В. А. Гиляров, М. И. Кабачник, Там же, 42, 2148 (1972).
6. International Union of Pure and Applied Chemistry, Information Bulletin, Nomenclature of Organic Chemistry: Section D, 1973, p. 75, p. 82.
7. В. А. Гиляров, Труды V Конференции по химии и применению фосфорорганических соединений, «Наука», М., 1974, стр. 243.
8. В. С. Challis, A. D. Frenkel, Chem. Commun., 1972, 303.
9. П. С. Пищимука, ЖРХО, 44, 1471 (1912).
10. В. А. Гиляров, Р. В. Курдюцев, М. И. Кабачник, Ж. общ. химии, 36, 708 (1966).
11. В. А. Гиляров, Р. В. Курдюцев, Труды IV Конференции по химии и применению фосфорорганических соединений, «Наука», М., 1972, стр. 180.
12. A. J. Burn, J. J. G. Cadogan, A. B. Foster, Chem. Ind., 1961, 591, 5532.
13. Г. К. Генкина, В. А. Гиляров, Е. И. Матросов, М. И. Кабачник, Ж. общ. химии, 40, 1496 (1970).
14. V. A. Gilyarov, Symposium of Inorganic Phosphorus Compounds, Abstracts, Prague, 1970, p. 13.
15. B. W. Fitzsimmons, C. Hewlett, R. A. Shaw, J. Chem. Soc., 1964, 4459.
16. B. W. Fitzsimmons, C. Hewlett, R. A. Shaw, Там же, 1965, 7432.
17. G. F. Reynolds, R. A. Larson, J. A. C. Allison, Mich. Acad., 4(3), 345 (1972); C. A., 77, 60967 (1972).
18. V. A. Gilyarov, A. A. Khodak, N. N. Zaslavskaja, II Symposium on Inorganic Phosphorus Compounds, Bound of Abstracts, Prague, 1974, p. 64.
19. В. А. Гиляров, М. И. Кабачник, Авт. свид. СССР № 242166 (1968); Бюлл. изобр., 1969, № 15, 24.
20. В. А. Гиляров, Н. А. Тихонина, М. И. Кабачник, Ж. общ. химии, 41, 2365 (1971).
21. Н. Н. Заславская, В. А. Гиляров, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 675.
22. А. А. Ходак, В. А. Гиляров, Т. М. Щербина, М. И. Кабачник, Ж. общ. химии, 46, 2482 (1976).
23. Б. А. Арбузов, Н. И. Алимов, М. А. Зверева, И. Д. Неклесова, М. И. Кудрина, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 1047.
24. B. W. Fitzsimmons, C. Hewlett, R. A. Shaw, Proc. Chem. Soc., 1962, 340.
25. B. W. Fitzsimmons, C. Hewlett, R. A. Shaw, J. Chem. Soc., 1965, 4799.
26. Г. И. Деркач, И. Н. Жмурова, А. В. Кирсанов, В. И. Шевченко, А. С. Штепанек, Фосфазосоединения, «Наукова думка», Киев, 1965.
27. М. И. Кабачник, В. А. Гиляров, Е. Н. Цветков, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 2135.
28. М. И. Кабачник, В. А. Гиляров, Там же, 1961, 819.
29. В. А. Гиляров, М. И. Кабачник, Ж. общ. химии, 36, 282 (1966).
30. М. И. Кабачник, В. А. Гиляров, Чжан Чжэн-де, Е. И. Матросов, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1589.
31. В. А. Гиляров, Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Ж. общей химии, 36, 274 (1966).
32. W. G. Emmet, H. D. Jones, J. Chem. Soc., 99, 715 (1911).
33. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, В. Г. Котова, Ж. общ. химии, 37, 1173 (1967).
34. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, В. Г. Котова, А. Ф. Зинковский, Там же, 39, 1528 (1969).
35. А. Н. Пудовик, Э. С. Батыева, Н. В. Ястремская, Там же, 43, 437 (1973).
36. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, В. П. Какурина, Там же, 32, 333 (1972).
37. А. Н. Пудовик, Э. С. Батыева, В. Д. Нестеренко, Н. П. Аношина, Там же, 44, 1674 (1974).
38. В. А. Гиляров, VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Секция органической химии, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 397.
39. М. И. Кабачник, В. А. Гиляров, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 816.
40. H. Goldwhite, P. Gysegem, S. Show, C. Swyke, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 12.
41. P. Haaseman, J. Goubeau, Z. anorg. allgem. Chem., 408, 302 (1974)

42. В. А. Шокол, Н. К. Михайлюченко, Г. И. Деркач, Ж. общ. химии, **38**, 337 (1968).
43. В. А. Шокол, Л. И. Молявко, Г. И. Деркач, Там же, **40**, 998 (1970).
44. В. А. Шокол, Л. И. Молявко, Г. И. Деркач, Там же, **41**, 2379 (1971).
45. В. И. Шевченко, В. П. Ткач, А. В. Курсанов, Там же, **35**, 1224 (1965).
46. J. T. Kay, B. K. Snell, Tetrahedron Letters, **1967**, 2251.
47. H. W. Roesky, W. G. Böwing, Angew. Chem., **83**, 365 (1971).
48. H. W. Roesky, W. G. Böwing, Chem. Ber., **104**, 3204 (1971).
49. G. Schöning, U. Klingebiel, O. Glemser, Там же, **107**, 3756 (1974).
50. В. А. Шокол, Н. К. Михайлюченко, Г. И. Деркач, в кн. Химия органических соединений фосфора, «Наука», Л., 1967, стр. 78.
51. B. W. Fitzsimmons, R. A. Shaw, Proc. Chem. Soc., **1961**, 258.
52. D. F. Lawton, J. Org. Chem., **39**, 3357 (1974).
53. И. М. Филатова, Е. Л. Зайцева, А. Н. Симонів, А. Я. Якубович, Ж. общ. химии, **38**, 1304 (1968).
54. В. А. Шокол, Г. А. Голик, В. Т. Цуба, Ю. П. Егоров, Г. И. Деркач, Там же, **40**, 1680 (1970).
55. J. Lorbert, H. Kraft, H. Nöth, Chem. Ber., **100**, 3511 (1967).
56. O. Schlak, W. Stadelmann, O. Stelzer, R. Schmutzler, Z. anorg. allgem. Chem., **419**, 275 (1976).
57. H. Staudinger, J. Meyer, Helv. Chim. Acta, **2**, 635 (1919).
58. E. P. Flindt, H. Rose, H. C. Marsmann, Z. anorg. allgem. Chem., **430**, 155 (1977).
59. L. Riesel, M. Willfahrt, W. Grosse, P. Kindscherowsky, A. A. Shodak, V. A. Gilyarov, M. I. Kabatschnik, Там же, **435**, 61 (1977).
60. А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, Ж. общ. химии, **45**, 236 (1975).
61. Л. В. Нестеров, Н. Е. Крепышева, Р. А. Сабирова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1975**, 1908.
62. М. И. Кабачник, Н. Н. Заславская, В. А. Гиляров, П. В. Петровский, В. А. Скорень, ДАН СССР, **228**, 849 (1976).
63. R. K. G. Hodgson, R. Katz, G. Son, J. Organometal. Chem., **117**, C63 (1976).
64. A. Schmidpeter, H. Groeger, Chem. Ber., **100**, 3979 (1967).
65. А. А. Ходак, В. А. Гиляров, М. И. Кабачник, Ж. общ. химии, **45**, 262 (1975).
66. А. А. Ходак, В. А. Гиляров, М. И. Кабачник, Там же, **46**, 1672 (1976).
67. Н. Н. Заславская, В. А. Гиляров, М. И. Кабачник, в сб. Химия элементоорганических соединений, «Наука», Л., 1976, стр. 84.
68. А. Я. Якубович, И. М. Филатова, Е. Л. Зайцева, В. В. Шелученко, Труды IV Конференции по химии и применению фосфорорганических соединений. «Наука», М., 1972, стр. 174.
69. V. A. Schokol, II Symposium on Inorganic Phosphorus Compounds, Bound of Abstracts, Prague, 1974, p. 141.
70. А. А. Ходак, В. А. Гиляров, М. И. Кабачник, Ж. общ. химии, **47**, 273 (1977).
71. В. А. Шокол, Докт. дисс., ИОХ АН УССР, Киев, 1973.
72. H. W. Roesky, L. F. Grimm, Chem. Commun., **1971**, 998.
73. H. W. Roesky, W. Grosse, W. G. Böwing, Z. anorg. allgem. Chem., **386**, 191 (1971).
74. H. W. Roesky, B. H. Kuhtz, L. F. Grimm, Там же, **389**, 167 (1972).
75. H. W. Roesky, Z. Naturforsch., **27b**, 1569 (1972).
76. Н. Н. Заславская, В. А. Гиляров, Юбилейная конференция по химии фосфорорганических соединений, посвященная столетию со дня рождения академика А. Е. Арбузова, Тезисы докладов, Киев, 1977, стр. 37.
77. L. Riesel, A. Claussnitzer, C. Ruby, Z. anorg. allgem. Chem., **433**, 200 (1977).
78. L. Riesel, см. 76, стр. 120.
79. R. K. Chaturvedi, T. C. Pletcher, C. Ziodrou, G. L. Schmitz, Tetrahedron Letters, **1970**, 4339.
80. Т. И. Черепенко, Г. А. Голик, В. А. Шокол, В. М. Лопатин, Л. П. Руденко, в сб. Физиологически активные вещества, «Наукова думка», Киев, 1973, стр. 6.
81. Ю. В. Щеглов, В. А. Гиляров, М. И. Кабачник, Л. С. Козина, Ю. Н. Фадеев, Ю. С. Каган, Т. А. Раевская, Авт. свид. СССР № 306659 (1968); Бюлл. изобр., **1972**, № 15, 238.
82. Л. С. Козина, Ю. В. Щеглов, В. А. Гиляров, М. И. Кабачник, Тезисы докладов и сообщений Всесоюзной конференции «Результаты научно-исследовательских работ по созданию новых пестицидов, внедрению их в производство и применению в сельском хозяйстве», Секция I, М., 1972, стр. 8.
83. Ю. В. Щеглов, В. А. Гиляров, М. И. Кабачник, Л. С. Козина, Ю. Н. Фадеев, Д. А. Мусикаев, Р. С. Михайляни, И. Г. Василевский, Л. В. Кузьмина, Авт. свид. СССР № 298317 (1969); Бюлл. изобр., **1971**, № 11, 19.