

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

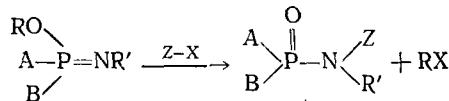
I. ВВЕДЕНИЕ

Имидофосфорные соединения (ИФС), содержащие хотя бы одну аллокси-группу у атома фосфора, при действии электрофильных реагентов, как правило, превращаются в соответствующие амиды. Это превращение было обнаружено в 1955 г. Қабачником и Гиляровым¹ 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 ацетилимидофосфата² или фосфорильной группы фосфорилимидофосфатов³, а также атом серы тиофосфорилимидофосфатов⁴. Эти превращения названы «имид-имидной перегруппировкой»⁵. Следует отметить, что большинство работ по изучению имид-амидной и имид-имидной перегруппировок приходится на последние 10 лет.

В обзоре использована номенклатура ИФС, рекомендованная ИЮПАК⁶. Однако в ряде случаев названия соединений приведены в том виде, в котором они давались авторами рассматриваемых работ.

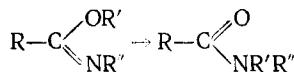
II. ИМИД-АМИДНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

В общем виде имид-амидная перегруппировка может быть изображена следующей схемой⁷:

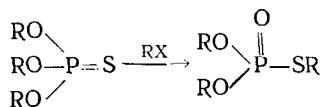


Здесь Z—X — электрофильный реагент, A и B — заместители у атома фосфора. В качестве электрофильного реагента могут применяться алкилгалогениды и ацилгалогениды, хлорангидриды кислот фосфора, trimethylchlorosilan или само ИФС (в случае термической изомеризации). К имид-амидным перегруппировкам относятся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

Имид-амидную перегруппировку ИФС можно сравнить с перегруппировкой алкиловых эфиров имидокарбоновых кислот в соответствующие амиды⁸:



Следует также отметить аналогию между имид-амидной перегруппировкой и перегруппировкой Пиццимуки⁹.

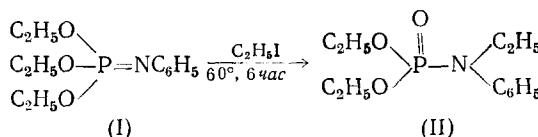


Эта аналогия не только формальна; она проявляется также в условиях проведения перегруппировки и в факторах, влияющих на ее скорость.

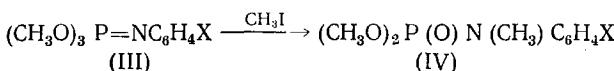
1. Перегруппировка при действии алкилирующих и ацилирующих агентов

a) Перегруппировка при действии алкилгалогенидов.

Первый пример имид-амидной перегруппировки описан Кабачником и Гиляровым¹ на примере превращения триэтил(фенилимидо)fosфата (I) в О,О-диэтил-N-этанилидиофосфат (II):

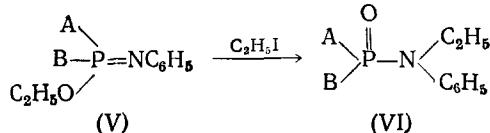


Изучение реакции триметил(арилимида)fosфатов (III) при кипячении с иодистым метилом показало^{10, 11}, что электроноакцепторные заместители в фенильном кольце затрудняют изомеризацию



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 Пиццимуки¹².

Авторы работ^{11, 13, 14} подробно изучили влияние заместителей А и В в этокси(фенилимида)fosфорных соединениях (V), исследовав кинетику их реакций с иодистым этилом в ацетонитриле при 50°.



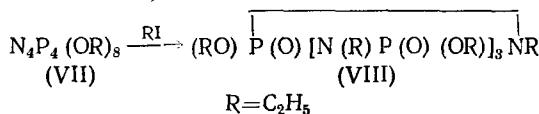
Оказалось, что кинетика хорошо описывается уравнением псевдопервого порядка. Константы скорости приведены в таблице.

Было установлено¹⁵, что перегруппировка трифосфатриазинов и тетрафосфатетраазинов катализируется алкилгалогенидами. Так, тетрафосфатетраазин (VII) превращается в 1,3,5,7-тетраэтил-2,4,6,8-тетраэто-

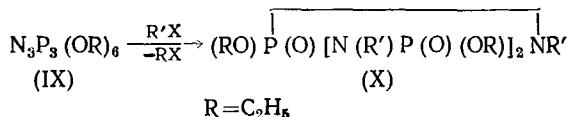
Константы скорости перегруппировки фенилиминов кислот пятивалентного фосфора $AB(C_2H_5O)P=NC_6H_5$ под действием иодистого этила

A	B	$k \cdot 10^3$, л/моль·мин	A	B	$k \cdot 10^3$, 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

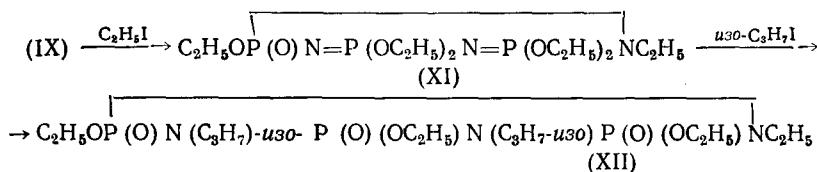
кси-2,4,6,8-тетрафосфа-1,3,5,7-тетраазин (VIII) при нагревании с иодистым этилом (4,7 часа, 170°).



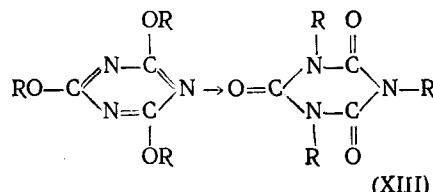
При использовании алкилгалогенидов с иным радикалом, чем в исходном трифосфатриазине (IX), получено соединение (X), содержащее разные заместители у атомов фосфора и азота¹⁶.



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-триэтил-2,4,6-трифосфа-5-этил-1,3,5-дизопропил-1,3,5-триазин (XII).



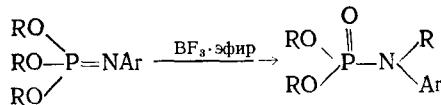
Следует отметить, что для алкиловых эфиров циануровой кислоты наблюдали сходную перегруппировку. 2,4,6-Триалкокси-1,3,5-триазины при действии электрофильных реагентов или при нагревании (180—210°) превращаются в 1,3,5-триалкил-2,4,6-триоксо-1,3,5-триазины¹⁷ (XIII):



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

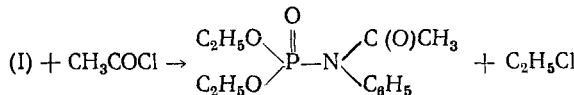
б) *Перегруппировка в присутствии катализитических количеств эфира-трехфтористого бора.*

Было найдено¹⁸, что имид-амидная перегруппировка арилимидофосфорных соединений протекает в мягких условиях (при комнатной температуре или при небольшом нагревании) в присутствии катализитических количеств эфирата трехфтористого бора.

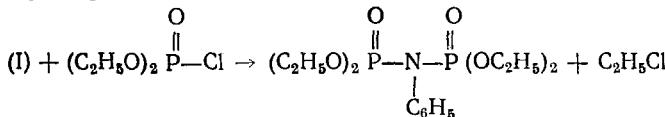


в) *Перегруппировка при действии ацилгалогенидов, хлорангидридов кислот фосфора и trimetilхлорсилана.*

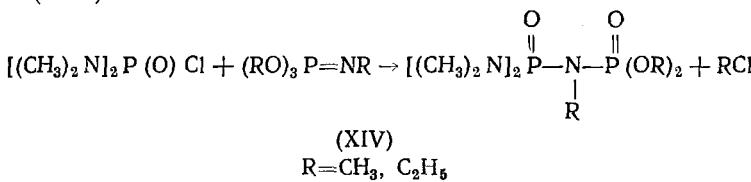
Реакции ИФС с ацилирующими агентами протекают значительно более энергично, чем с алкилгалогенидами. Триэтил(фенилимидо)fosфат (I) с хлористым ацетилем в изооктане в результате экзотермической реакции дает диэтил-N-ацетиламилидофосфат¹:



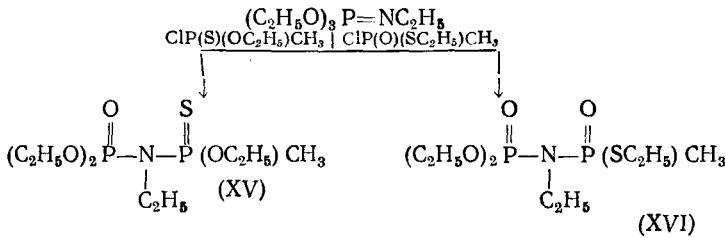
Энергично протекают реакции диалкилхлорфосфатов и дифенилхлорфосфината с фенилимидо- или метилимидофосфорными соединениями, при этом образуются соответствующие *бис*-фосфорильные соединения^{19, 20}, например:



Аналогично из тетраметилдиамидохлорфосфата синтезированы соединения (XIV)²¹.



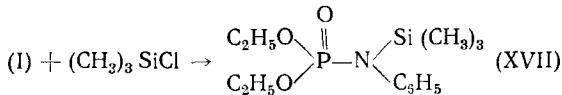
Реакция О-этилметилхлортиофосфоната и S-этилметилхлортиофосфоната с триэтил(этилимидо)fosфатом приводят к образованию соединений (XV) и (XVI)²².



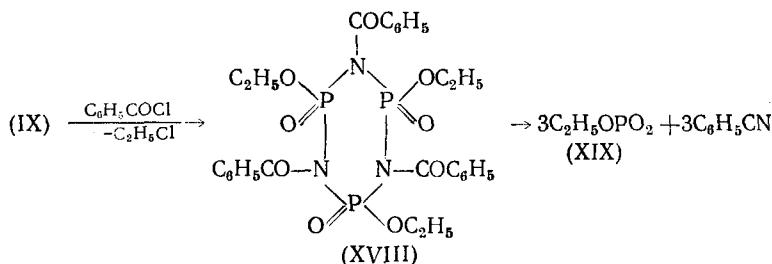
Таким образом, во всех рассмотренных реакциях ИФС с хлорангидридами кислот фосфора фосфорилирование протекает по имидному атому азота. Эта реакция предложена как общий метод синтеза *бис*(фосфорил)-N-арил-(или- алкил)имидов, а также (фосфорил)-(тиофосфорил)-N-арил (или -алкил)имидов. Так, *бис*(дифенилфосфорил)-N-фенилиминид,

полученный по рассмотренному методу, синтезировать другим способом не удалось²³.

При реакции фенилимидофосфорных соединений с trimетилхлорсиланом (4 часа, 50°) получены N-триметилсилильные производные амидов фосфорных кислот²⁰, 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°)^{15, 24, 25}. 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).

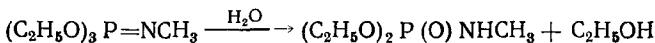


Промежуточный продукт (XVIII) при распаде образует этилметафосфат (XIX) и бенzonитрил. Часть последнего в условиях реакции превращается в 2,4,6-трифенил-1,3,5-триазин.

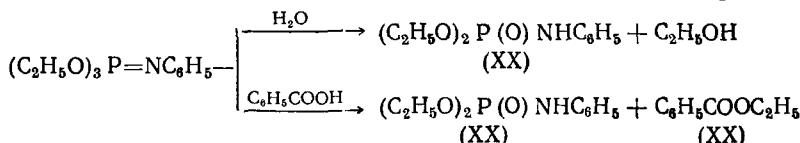
2. Перегруппировка при гидролизе и действии кислот

При гидролизе ИФС, имеющих хотя бы одну алкохильную группу у атома фосфора, и при действии на них кислот происходит дезалкилирование, и имидоfosфат превращается в амидоfosфат, т. е. имеет место имид-амидная перегруппировка. Большой экспериментальный материал по гидролизу ИФС обобщен в монографии²⁶.

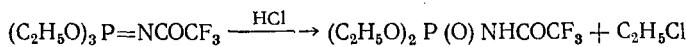
Общие закономерности здесь те же, что и при действии других электрофильных реагентов, а именно с ростом электроноакцепторности заместителя у атома азота возрастает устойчивость к гидролизу при действии кислот. Так, триэтил(метилимида)fosфат легко гидролизуется влагой воздуха, а при смешении с водой происходит разогревание²⁷.



Имидоfosфат (I) превращается в диэтиланилидиоfosфат (XX) при действии бензойной кислоты в ксиоле при комнатной температуре¹.



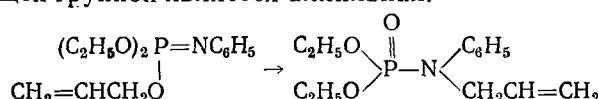
Триэтил(диэтоксифорилимидо)fosфат устойчив к действию муравьиной или уксусной кислот при нагревании²⁷. Найдено, что взаимодействие имидофосфатов с сухим хлористым водородом является лучшим методом перехода от имидофосфатов $(RO)_2P=NR'$ к амидафосфатам $(RO_2)P(O)NHR'$, где R' — арильная^{1, 28}, ацетильная³⁰, галогенацетильная³⁰, метансульфонильная²⁸, диалкоксифорильная или тиофорильная³¹ группа; например³⁰:



3. Перегруппировка при нагревании (термическая изомеризация)

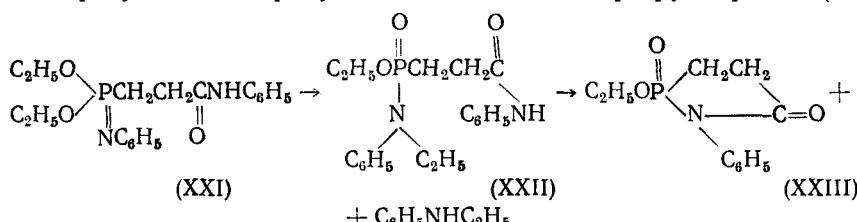
Наибольшее число работ, касающихся имид-амидной перегруппировки, посвящено термической изомеризации ИФС. Впервые термическая изомеризация ИФС была обнаружена Кабачником и Гиляровым на примере триметил(фенилимидо)fosфата¹. При перегонке этого вещества в вакууме (150—180°, 0,1 *мм рт. ст.*) оно частично изомеризовалось в диметил-N-метиланилидиофосфат. Этую реакцию интересно сравнить с термической изомеризацией триметилтионфосфата в триметилтиолфосфат³². Рассмотрим факторы, влияющие на легкость термической изомеризации ИФС вида $(RO)_3ABP = NX$; это: а) строение радикала R в алcoxи-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)fosфата, как показано в³³, термическая изомеризация протекает при 160° и алкилирующей группой является аллильная.

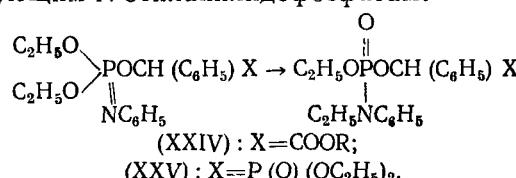


Интересно отметить, что замена этокси-групп у атома фосфора на более электроноакцепторные фенокси-группы облегчает изомеризацию, которая протекает уже при перегонке (90—120°) ³⁴.

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



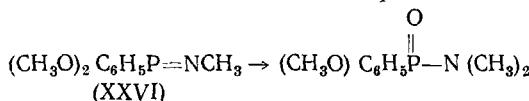
Термическая изомеризация имидофосфатов (XXIV)³⁶ и (XXV)³⁷ приводит к соответствующим N-этиланилидофосфатам:



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

При попытке получить незамещенные у атома азота триалкилимидофосфаты взаимодействием триалкилфосфитов с азотистоводородной кислотой были выделены продукты их термической изомеризации — O,O-диалкил-N-алкиламидофосфаты ^{38, 39}.

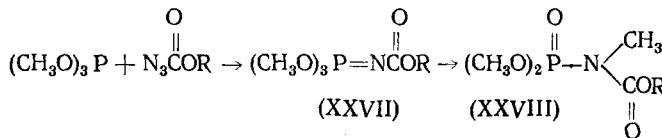
При наличии метильной или этильной групп у атома азота для перегруппировки требуется нагревание ⁴⁰. Так, триметил(метилимида)fosфат и O,O-диметилфенил(метилимида)fosфонат (XXVI) изомеризуются в соответствующие амиды в течение 1,5 часов при 120°.



Выделить продукты термической изомеризации (этилимида)fosфорных соединений не удалось ⁴⁰. О термической изомеризации триметил(метилимида)fosфата упоминается в работе ⁴¹, впрочем, без описания эксперимента.

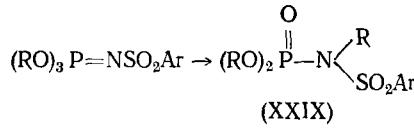
Значительное число работ посвящено термической изомеризации ИФС, содержащих электроноакцепторные заместители у атома азота — такие группы, как карбалкоксильная ROCO, арилсульфонильная ArSO₂, дизамещенная фосфорильная XYP(O), диалкокситиофосфорильная (RO₂)P(S) и др.

Триметил(карбалкоксимида)fosфаты (XXVII) изомеризуются при температуре кипения эфира ⁴².

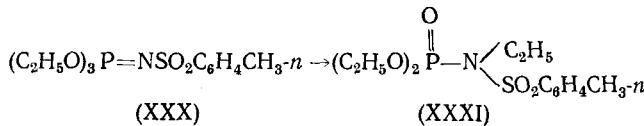


При этом образуются соответствующие диметил-N-(карбалкоксиметиламида)fosфаты (XXVIII). Замена метоксигруппы при атоме фосфора в соединении (XXVII) на электронодонорные заместители (метильную ⁴³ или диметиламидную ⁴⁴ группу) повышает устойчивость к термической изомеризации; соответствующие соединения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

Показано ⁴⁵, что триалкил(арилсульфонилимида)fosфаты при нагревании изомеризуются в эфиры N-арилсульфонил-N-ариламилофосфорных кислот (XXIX).



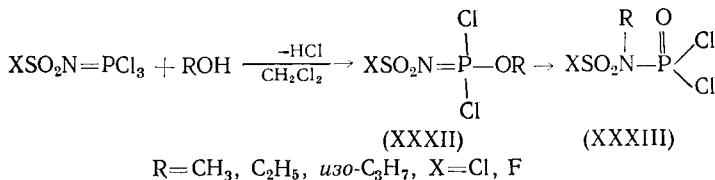
В ⁴⁶ обнаружена изомеризация триэтил(*n*-толилсульфонилимида)fosфата (XXX) в диэтил-N-*n*-толилсульфонил-N-этиламилофосфат (XXXI) в процессе перегонки (при 200°).



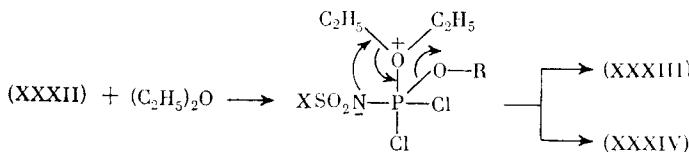
По утверждению авторов ⁴⁶ соединение (XXXI) при температуре 200° частично превращается в исходный имидофосфат (XXX), т. е. имеет место

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

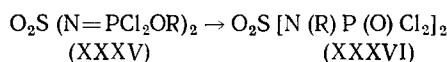
Обнаружена имид-амидная перегруппировка О-алкилдихлор(галогенсульфонилимido)фосфатов (XXXII) в амидофосфаты (XXXIII) под влиянием серного эфира или диоксана^{47, 48}.



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 катализитической изомеризации наряду с основным продуктом (XXXIII) образуются N-этиламид $\text{XSO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (XXXIV) и смешанный эфир ROC_2H_5 .



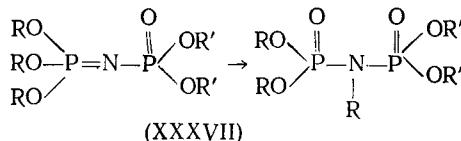
Авторы работы⁴⁹ обнаружили, что при изомеризации N,N-бис(алкоксилихлорфосфоранилиден)сульфамидов (XXXV) алкильная группа также перемещается к атому азота с образованием амидоfosфатов (XXXVI).



Авторы⁴⁹ отмечают влияние серного эфира на скорость изомеризации. Фениловый эфир (XXXV), $R=C_6H_5$, не изомеризуется даже при длительном нагревании.

Направление термической изомеризации (фосфорилимидо)fosфатов $(RO)_3P=NP(O)XY$ зависит от характера заместителей у атома фосфора (X и Y). В случае, когда X и Y — алcoxси-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 — алcoxси-группа, то возможно образование продуктов как имид-амидной, так и имид-имидной перегруппировок.

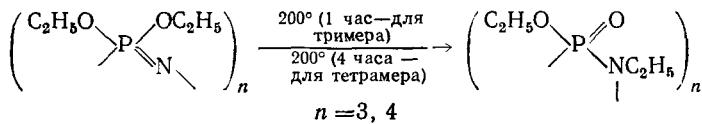
Скорость термической изомеризации триалкил(диалкооксифосфорилимидо)фосфатов (XXXVII) резко зависит от характера алкильного радикала R^{50} .



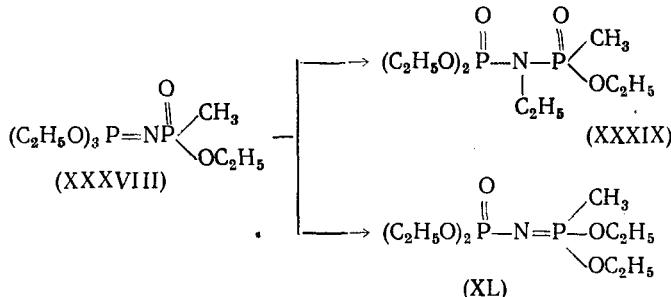
Так, триметил(диметоксифорилимидо)fosфат $(CH_3O)_3P=NP(O)(OCH_3)_2$ при 50—60° изомеризуется частично, а при перегонке в вакууме (100°) — полностью; триэтил(диметоксифорилимидо)fosфат

$(C_2H_5O)_3P=NP(O)(OCH_3)_2$ изомеризуется лишь в результате многочасового нагревания при 150—160°.

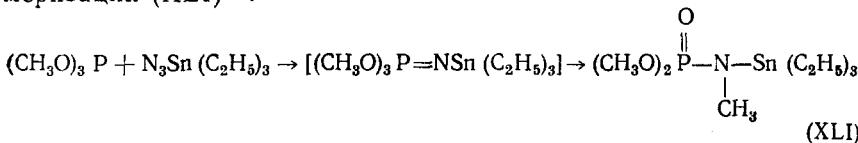
Термическая изомеризация 2,2,4,4,6,6-гексаэтокси-2,4,6-трифосфа-1,3,5-триазина, 2,2,4,4,6,6,8,8-октаэтокси-2,4,6,8-тетрафосфа-1,3,5,7-тетраазина^{55, 51} и 2,2,4,4,6,6,8,8-окта(β-хлорэтокси)-2,4,6,8-тетрафосфа-1,3,5,7-тетраазина (кипячение 16 часов в диэлорэтане)⁵² также приводит к N-алкилпроизводным.



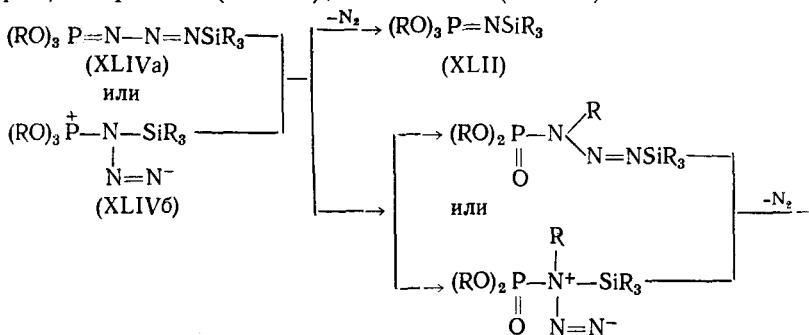
Из триэтил(этоксиметилfosфорилимидо)fosфата (XXXVIII) образуются два продукта: в более жестких условиях (при 170°) — продукт имид-амидной перегруппировки (XXXIX), а в более мягких условиях (при 130°) — продукт имид-имидной перегруппировки (XL)^{53, 54}.

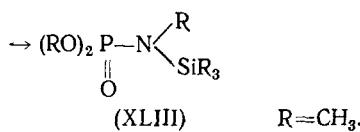


Имид-имидная перегруппировка соединений, содержащих другие заместители у атома азота, изучена мало. При реакции триэтилстанилизида с триметилfosфитом (нагревание, 160°) получен продукт термической изомеризации (XLI)⁵⁵.



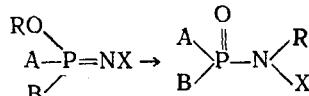
При взаимодействии триметилfosфита с триметилсилилазидом (8 часов, 100—120°) наряду с триметил(триметилсилилимидо)fosфатом (XLII) образуется диметил-N-метил-N-триметилсилиламилоfosфат (XLIII)⁵⁶. Поскольку имидофосфат (XLII) устойчив при нагревании (4 часа, 190—200°), авторы⁵⁶ предположили, что имид-амидной перегруппировке подвергается промежуточный продукт реакции Штаудингера (ср.⁵⁷) — триазен (XLIVa), или бетаин (XLIVb)



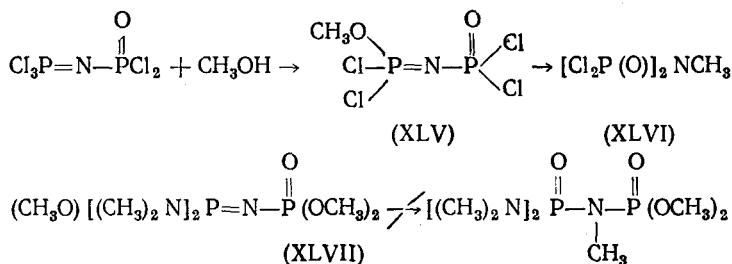


Недавно показано⁵⁸, что при нагревании имидофосфата $(CF_3CH_2O)_3P = NSi(CH_3)_3$ до 200° имид-амидная перегруппировка не протекает, а образуется линейный полимерный продукт $[-N = P(OCH_2CF_3)_2 -]_n$.

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(дихлорфосфорилимидо)fosфат (XLV) частично изомеризуется в бис(дихлорфосфорил)-N-метилимид (XLVI)⁵⁹ уже при комнатной температуре. Напротив, О-метил-N,N,N',N' - тетраметилдиамидо(диметоксифосфорилимидо)fosфат (XLVII) не изменяется после 10 часов нагревания при 95—100°, а в более жестких условиях (5 часов, 130°) разлагается²¹.

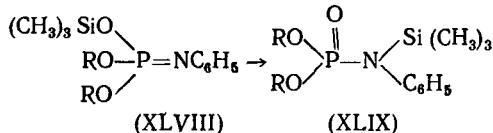


При введении к атому азота электроакцепторных заместителей (арилсульфонильная ArSO_2 , диалкоксифосфорильная $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})$ и подобные группы) резко возрастает алкилирующая способность ИФС, и термическая изомеризация облегчается, несмотря на то, что электроакцепторные заместители у атома азота значительно снижают нуклеофильность ИФС. Алкилирующая способность ИФС с сильными электроакцепторными заместителями у атoma азота значительно превосходит алкилирующую способность соответствующих фосфатов и тиофосфатов^{4, 7, 10}.

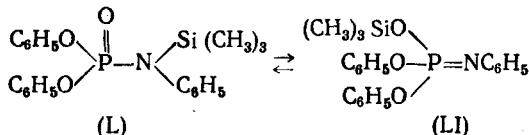
4. Перегруппировка с участием триметилсилильной группы

В рассмотренных до сих пор примерах имид-амидная перегруппировка протекала необратимо (за исключением перегруппировки соединения (XXXI)⁴⁸, 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 фосфазинов⁶⁰. Показано, что фосфазины, промежуточно образующиеся при реакции диалкилтриметилсиландифосфитов с метиловым эфиром diazoуксусной кислоты, уже при комнатной температуре нацело изомеризуются в соответствующие диалкил-N-

карбметоксиметилен-*N'*-т trimетилсилилгидразидофосфаты ($\text{RO}_2\text{P}(\text{O})\text{N}\cdot[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{N}=\text{CHCOOCH}_3$). Диалкилtrimетилсилил(фенилимидо)fosфаты (XLVIII), образующиеся при реакции диалкилtrimетилсилилфосфитов с фенилазидом, в условиях реакции превращаются в диалкил-*N*-фенил-*N'*-т trimетилсилиламиодофосфаты (XLIX)^{61, 62}.



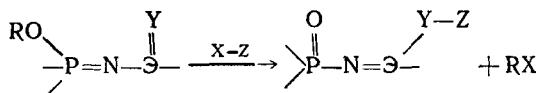
Обратимая миграция триметилсилильной группы в системе $-\text{O}-\overset{\text{P}}{\underset{\text{O}}{\text{=}}}=\text{N}-$ обнаружена для соединения (XLIX), $\text{R}=\text{CH}_3$, (при нагревании) и для дифенил-N-фенил-N-триметилсиламидоfosфата (L)⁶³. В последнем случае при 28° продукт содержит 89% формы (L) и 11% формы (LI).



При 129° содержание форм (L) и (LI) составляет соответственно, 80 и 20% (данные спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{31}P).

III. ИМИД-ИМИДНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

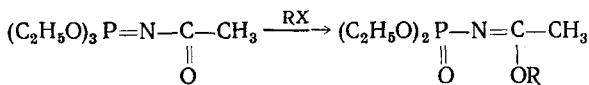
Имид-имидная перегруппировка в общем виде может быть изображена на следующей схемой:



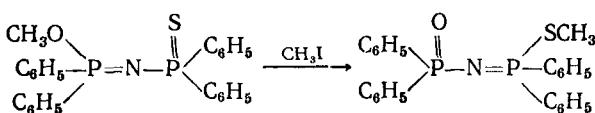
Здесь Э = С или Р —, Y = O или S, X—Z — электрофильный реагент.

1. Перегруппировка при действии алкилирующих и ацилирующих агентов

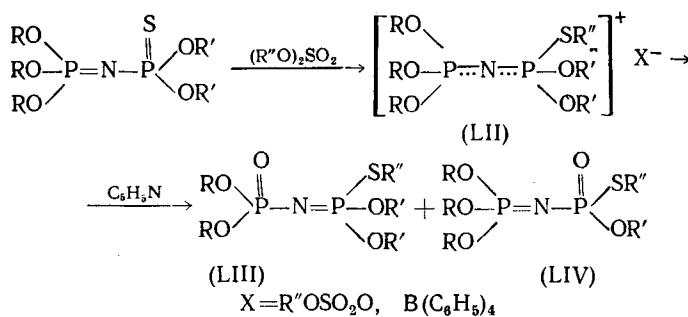
Первый пример имид-имидной перегруппировки обнаружили Кабачник, Гиляров и Джан Чжен-Де² при нагревании триэтил(ацетилимido)fosфата с алкилгалогенидами (100—130°, 4—6 часов). При этом образуются O-алкил-N-(дизотоксифосфорил)иминоацетаты, т. е. перегруппировка протекает по карбонильному атому кислорода.



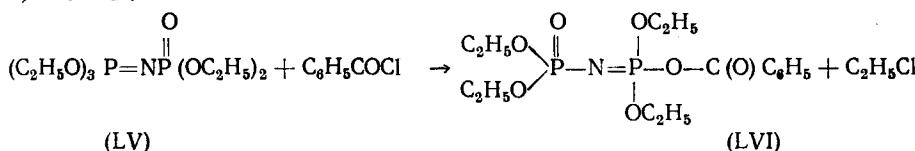
Алкилирование тиофосфорилимидофосфатов протекает обычно по тионному атому серы. Описана реакция О-метилдифенил(дифенилтиоффорилимидо)fosфината с иодистым метилом⁶⁴.



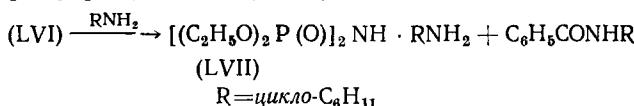
Реакция триалкил(диалкооксифосфорилимидо)фосфатов с диалкилсульфатами, как показали Ходак, Гиляров и Кабачник^{65, 66} протекает через стадию образования квазифосфониевых солей (LII), которые при действии нуклеофильных реагентов распадаются с образованием продуктов имид-имидной (LIII) и (или) тион-тиольной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



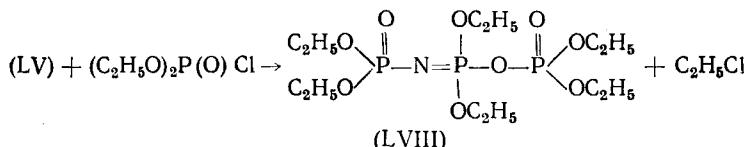
Имид-имидная перегруппировка протекает при реакции фосфорилимидофосфатов с ацилирующими агентами. Так, при реакции триэтил(диэтоксифосфорилимидо)фосфата (LV) с хлористым бензоилом (10 часов, 60°) ацилирование направляется на фосфорильный атом кислорода и образуется ангидрид (LVI), строение которого подтверждено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



Наличие ангидридной связи доказано реакцией с циклогексиламином — при этом выделены циклогексилбензамид и циклогексиламмониевая соль бис(диэтоксифосфорил)-имида (LVII)^{18, 67}.



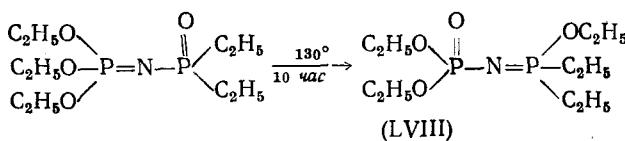
Подобно хлористому бензоилу реагирует диэтилхлорфосфат.



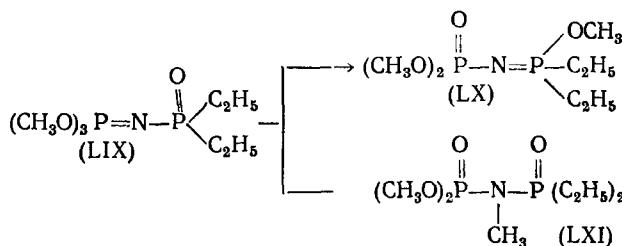
О-Этил-N,N,N',N' - тетраэтилдиамидо(диэтоксифосфорилимидо)fosfat $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{P}=\text{NP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ реагирует с хлористым бензоилом и диэтилхлорфосфатом аналогично имидофосфату (LV)^{18, 67}.

2. Термическая изомеризация

Имид-имидная перегруппировка в ряду фосфорилимидофосфатов обнаружена впервые³ на примере термической изомеризации триэтил(диэтилфосфорилимидо)фосфата и названа авторами «фосфазен-фосфоксидной перегруппировкой».

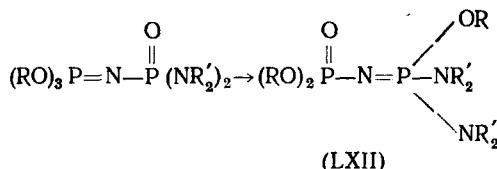


Как было показано в последующих работах^{53, 68}, имид-имидная перегруппировка для фосфорилимидофосфатов ($\text{RO}_3\text{P}=\text{NP}(\text{O})\text{XY}$ (X и Y — алкильные или фенильные радикалы) имеет общий характер. Она протекает легко для метоксипроизводных. Так, триметил(диэтилфосфорилимидо)fosфат (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):



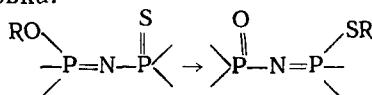
Триалкил(алкоксиалкилфосфорилимидо)fosфаты при термической изомеризации образуют продукты имид-амидной или имид-имидной перегруппировок, в зависимости от условий реакции^{54, 69} (см. стр. 1637).

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

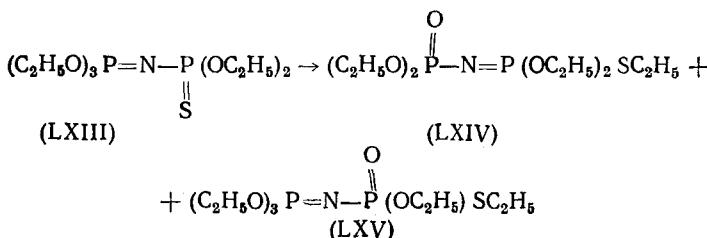


Например, триметил(тетраэтилдиамидофосфорилимидо)fosфат изомеризуется за 6 часов при 85—90°²¹.

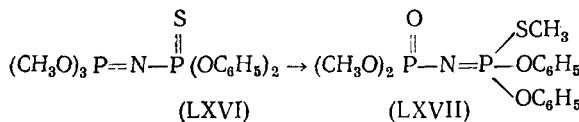
В случае тиофосфорилимидофосфатов при термической изомеризации атакуется главным образом тионный атом серы, т. е. имеет место имид-имидная перегруппировка.



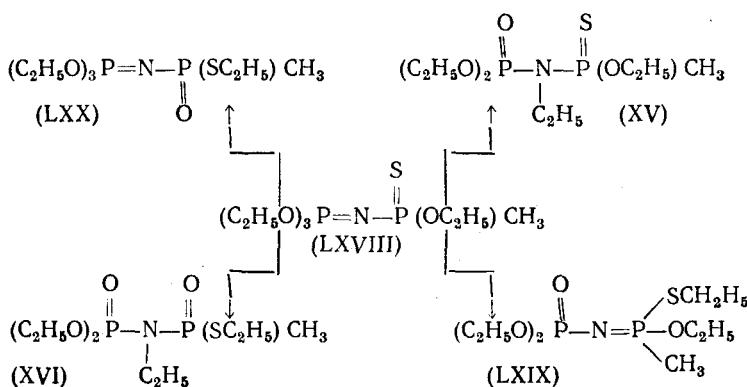
При нагревании триэтил(диэтоксиоfosфорилимидо)fosфата (LXIII) (6 часов, 140°) образуются имидофосфаты (LXIV) и (LXV)^{4, 7}.



Атака на атом серы имеет место при термической изомеризации триметил(дифенокситиофорилимидо)fosфата (LXVI) в имидофосфат (LXVII)⁷⁰.

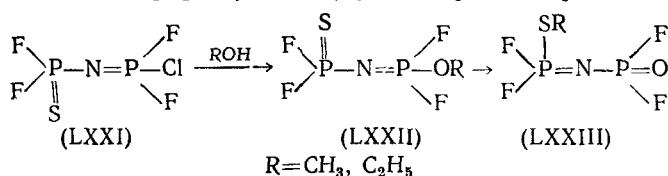


Более сложно протекает термическая изомеризация триэтил(этоксими-
тилтиофосфорилимида)fosфата (LXVIII) (130° , 10—11 часов). Деталь-
ное изучение этой реакции, предпринятое в работе²², показало, что наряду
с главным продуктом О-этил-S-этилтио(диэтоксифосфорилимида)ме-
тилфосфонатом (LXIX) (77,4%) образуются в небольшом количестве
изомеры (XV), (LXX) и (XVI) (8,5, 10,4 и 3,7%, соответственно; данные
ГЖХ).

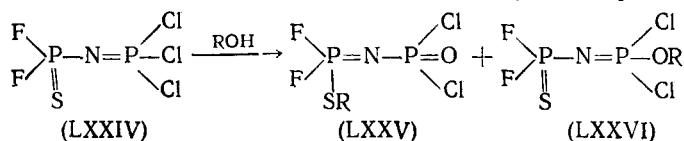


По более ранним данным⁷¹, при термической изомеризации имидофосфата (LXVIII) в тех же условиях образуется только продукт (XV).

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

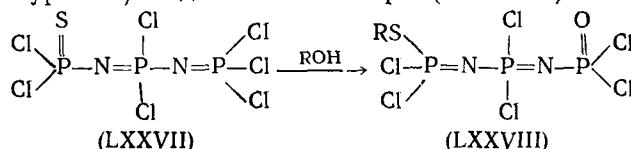


Такая изомеризация затрудняется для продуктов реакции (дифтортиофосфорилимидо) треххлористого фосфора (**LXXIV**) со спиртами.



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)⁷⁵.

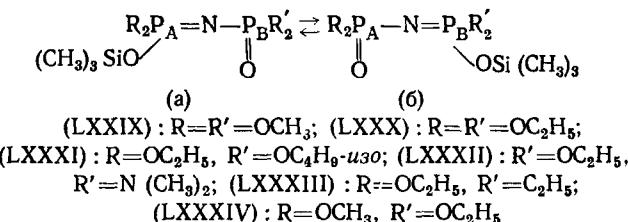


Следовательно, удаление алкилирующей группы RO на фрагмент ($-N=PCl_2-$) не сказывается на легкости изомеризации.

3. Перегруппировка с участием триметилсилильной группы

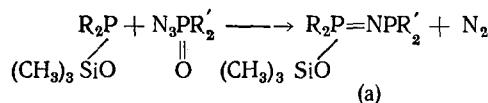
Во всех рассмотренных до сих пор случаях имид-имидная перегруппировка протекала необратимо.

Авторы работ^{62, 78} методом спектроскопии ЯМР ³¹P—{¹H} нашли как обратимый [(a) ⇌ (б)], так и необратимый [(a) → (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 каждой из изомерных форм.

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



Однако на самом деле полученные соединения имеют строение, соответствующее форме (б) (данные спектров ЯМР ^{31}P — ^1H), т. е. в условиях реакции триметилсилильная группа переходит к фосфорильному кислороду, связанному с атомом Р_в.

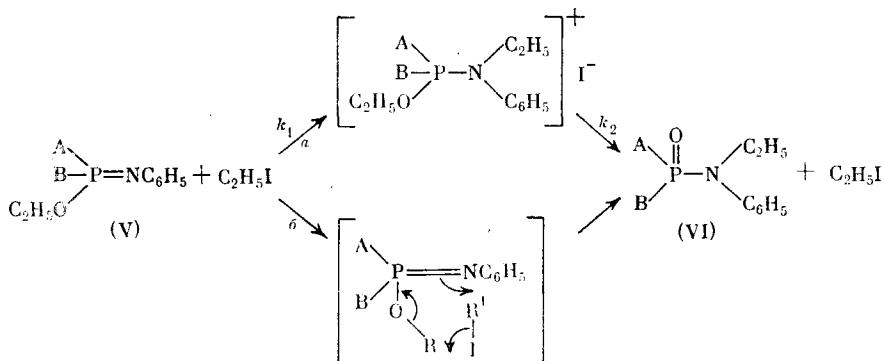
Позже Ризель и сотр.^{77, 78} сообщили об обратимой миграции триметилсилильной группы в «симметричных» имидофосфатах $[(CH_3)_3SiO]R_2P=NP(O)R_2$ (R — аллокси- или диалкиламидные группы) на основании спектров ЯМР ^{31}P .

Для других групп (этильная, бензоильная или бензильная) в имидо-фосфатах $R_2(XO)P=NP(O)R_2$ ($R=OC_2H_5$, $X=C_2H_5$ или C_6H_5CO ; $R=N(C_2H_5)_2$, $X=C_6H_5CH_2$) не удалось обнаружить обратимую миграцию при температуре от -80° до $+90^\circ$ (данные спектров ЯМР $^{31}P - \{^1H\}$)⁷⁶.

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(фенилимидо)fosфорных соединений (V) с иодистым этилом^{11, 13, 14}. Для механизма имид-амидной перегруппировки ранее было предложено два альтернативных пути¹: а) двухстадийный с промежуточным квазифосфониевым соединением; б) одностадийный с циклическим переходным состоянием.

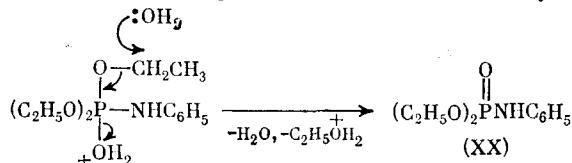


Логарифмы констант скорости, приведенные в таблице (стр. 1631), линейно коррелируют с σ^ϕ заместителей у фосфора

$$\lg k = 3,44 - 0,604 \sum \sigma^\phi$$

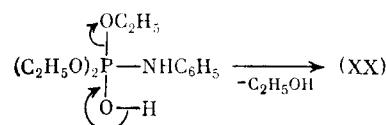
Малая абсолютная величина параметра корреляции ρ (0,604) свидетельствует в пользу циклического переходного состояния, т. е. в пользу механизма (б).

Изучение механизма гидролиза триэтил(фенилимидо)fosфата (I) в присутствии H_2O^{18} при различных pH (от 2 до 8) показало⁷⁹, что содержание ^{18}O в продуктах гидролиза зависит от pH (от 22% при низких pH ~ 2 до 80% при высоких pH ~ 8). Авторы⁷⁹ предполагают, что при низких значениях pH аддукт протонированного имидофосфата с водой подвергается дезалкилированию при действии другой молекулы воды с отщеплением первоначально присоединившейся молекулы воды:



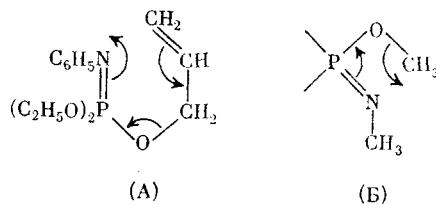
При этом все атомы кислорода, входившие в имидофосфат (I), сохраняются в амидофосфате (XX).

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

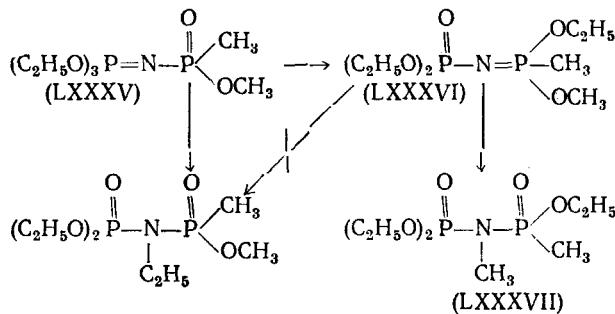


Предполагается, что при этом увеличивается содержание меченого кислорода в образующемся амиде (XX).

Механизм термической изомеризации арил- или алкилимидофосфатов специально не изучался. А. Н. Пудовик с сотр.^{33, 34} исследовали термическую изомеризацию О-аллил(фенилимидо)fosфатов 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.⁴⁰ считают, что термическая изомеризация триметил(метилимидо)fosфата также про текает по внутримолекулярному механизму (Б).

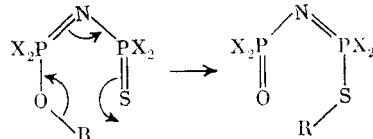


При изучении процесса изомеризации триэтил(метоксиметилфосфорилимido)fosфата (LXXXV) с помощью спектров ПМР показано⁶⁹, что сначала протекает имид-имидная перегруппировка с образованием имидофосфата (LXXXVI), затем, при дальнейшем нагревании — имид-амидная перегруппировка; при этом к атому азота переходит метильный радикал и образуется соединение (LXXXVII).



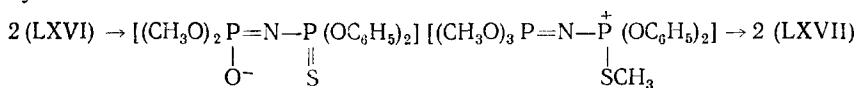
Относительно механизма имид-имидной перегруппировки фосфорил-имидофосфатов высказаны предположения о межмолекулярном протекании реакций в случае триалкил (диалкилфосфорилимидо) фосфатов⁶⁸ или триэтил (метоксиметилфосфорилимидо) фосфата (LXXXV)⁶⁹.

Предполагается⁷⁴, что превращение О-алкилдигалоген(дигалогентиофосфорилимидо)фосфатов в S-алкильные изомеры также является внутримолекулярным и может быть представлено схемой:

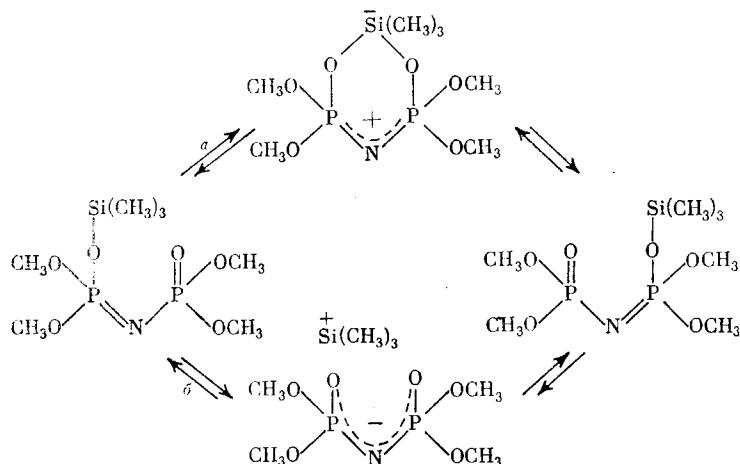


Авторы работы⁷⁰ изучили механизм имид-имидной перегруппировки на примере термической изомеризации триметил(дифенокситиофосфо-

рилимида)fosфата (LXVI). Кинетика изомеризации при 98° в бромбензоле хорошо описывается уравнением второго порядка [$k = (6,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ л/моль·сек]. Изучив влияние температуры и диэлектрической постоянной среды на константу скорости изомеризации, авторы⁷⁰ 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 (диметоксифорилимида)fosфата (LXXIX). Методом ПМР изучена зависимость времени жизни одной из таутомерных форм (она для имидофосфата (LXXIX) одинаковы) от концентрации⁷⁶. 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 *b* — миграция триметилсилильной группы в виде катиона.



Из рассмотрения данных по имид-амидной и имид-имидной перегруппировкам можно сделать вывод о высокой реакционной способности ИФС, содержащих группировки $\text{R}-\overset{|}{\text{O}}-\overset{|}{\text{P}}=\text{N}-$, $\text{R}-\overset{|}{\text{O}}-\overset{|}{\text{P}}=\text{N}-\overset{|}{\text{P}}=\text{O}$ и $\text{R}-\overset{|}{\text{O}}-\overset{|}{\text{P}}=\text{N}-\overset{|}{\text{P}}=\text{S}$.

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 ^{31}P и ПМР-спектроскопия).

Поскольку некоторые типы ИФС могут найти практическое применение в качестве лекарственных препаратов⁸⁰, гербицидов^{81, 82} и дефолиантов⁸³, 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. Курдяевцев, М. И. Кабачник, Ж. общ. химии, 36, 708 (1966).
11. В. А. Гиляров, Р. В. Курдяевцев, Труды IV Конференции по химии и применению фосфорорганических соединений, «Наука», М., 1972, стр. 180.
12. А. 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. Жмуррова, 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. Emett, 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. Кирсанов, 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. Clemser, 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. Lawson, J. Org. Chem., 39, 3357 (1974).
53. И. М. Филатова, Е. Л. Зайцева, А. Н. Симонов, А. Я. Якубович, Ж. общ. химии, 38, 1304 (1968).
54. В. А. Шокол, Г. А. Голик, В. Т. Циба, 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. Marstmann, 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. Несторов, 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. Kuhz, 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 № 3066559 (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. Михайлянц, И. Г. Василевский, Л. В. Кузьмина, Авт. свид. СССР № 298317 (1969); Бюлл. изобр., 1971, № 11, 19.