

УДК 546.18

ДИАЗАДИФОСФЕТИДИНЫ

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

Рассмотрены методы синтеза и некоторые химические свойства четырехчленных циклов, содержащих чередующиеся атомы азота и фосфора различной степени координации. Обращено внимание на исследование строения диазадифосфетидиновых циклов методом ЯМР ^{31}P и рентгено-структурного анализа.

Библиография — 108 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

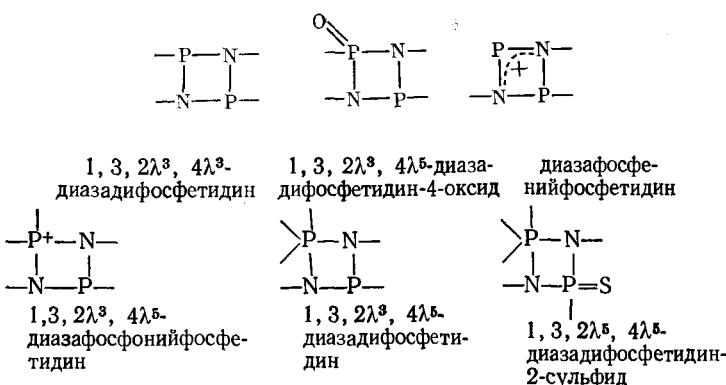
I. Введение	606
II. Получение диазадифосфетидинов	607
III. Строение диазадифосфетидинового кольца	627

I. ВВЕДЕНИЕ

Фосфор чрезвычайно легко образует четырехчленные циклические соединения с другими атомами. Известны циклы, которые содержат чередующиеся атомы фосфора и серы, фосфора и кремния, фосфора и бора, фосфора и алюминия, фосфора и переходных металлов. Особенно многочисленны и важны производные азотфосфорных четырехчленных гетероциклов [1—6]; соединения этого класса были открыты еще Михаэлисом [7, 8]. С опубликования Кирсановым и Жмуровой в 1959 г. работы [9] по получению димерных трихлорфосфазоарилов начался новый период в изучении четырехчленных азот-фосфорных гетероциклов, в основном с атомами P^V.

В последние годы достигнуты большие успехи в разработке методов получения и в изучении структуры (с использованием спектроскопии ЯМР ^{31}P , ЯМР ^{19}F и рентгеноструктурного анализа) и реакционной способности четырехчленных гетероциклов с атомами P^{III}, а также с атомами фосфора в других координациях.

В номенклатуре подобных циклических систем нет единобразия, по правилам номенклатуры ИИРАС [10] их следует называть диазадифосфетидинами:

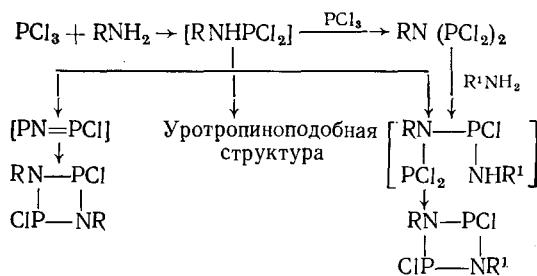


В 1970 г. нами был опубликован обзор по химии четырехчленных циклов с чередующимися атомами азота и фосфора [11]. В данном обзоре использована литература за период с 1969 г. по первую половину 1978 г. включительно.

II. ПОЛУЧЕНИЕ ДИАЗАДИФОСФЕТИДИНОВ

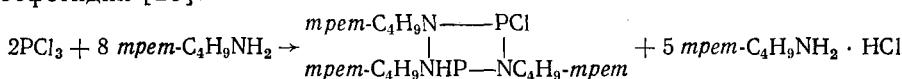
1. Диазадифосфетидины с атомами трехвалентного фосфора

Одним из наиболее универсальных методов синтеза диазадифосфетидинов является реакция аминов или их хлоргидратов с PCl_3 , алкил- и арилдихлорфосфинами, амидодихлорфосфитами и алкилдихлорфосфитами. Процесс получения 1,3,2 λ^3 , 4 λ^3 -диазадифосфетидинов из PCl_3 может протекать по двум направлениям в зависимости от условий проведения процесса — при избытке PCl_3 или при эквимольных соотношениях реагентов:



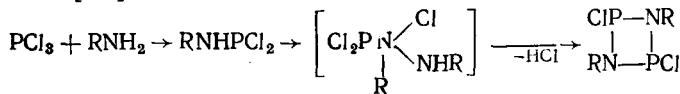
Эта схема подтверждается результатами ряда работ. Реакция аминов или их хлоргидратов с избытком PCl_3 при температуре до 30° приводит к бис-дихлорфосфиноалкил(арил)аминам [12, 13]. При нагревании бис-дихлорфосфиноариламинов до 100—150° происходит отщепление PCl_3 и образуется, по-видимому, нестабильный иминохлорфосфин, который быстро димеризуется [14]. В работе [15] для синтеза диазадифосфетидинов рекомендуется смесь хлоргидрата ариламина и PCl_3 кипятить несколько часов в подходящем растворителе, например в симм-тетрахлорэтилене. Взаимодействие треххлористого фосфора с метиламином дает соединение уротропиноподобной структуры, в то время как с пространственно-затрудненными высшими алкиламиналами образуются соответствующие диазадифосфетидины [16—19].

Реакция одного моля PCl_3 с тремя молями низших алкиламинов приводит к трудноразделимой смеси бис-дихлорфосфиноалкиламина и 1,3-диалкил-2,4-дихлордиазадифосфетидина, но циклы, полученные в реакциях с пропил- и трет-бутиламиналами легко выделяются перегонкой. При взаимодействии PCl_3 с трет-бутиламиналом или его хлоргидратом в реакционной массе кроме диазадифосфетидина содержится трет-бутиламилодихлорфосфит [19]. При реакции PCl_3 с четырьмя молями трет-бутиламина образуется только несимметричный по атомам фосфора диазадифосфетидин [20].

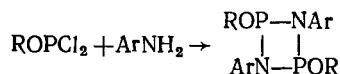


При проведении этой реакции в условиях избытка трет-бутиламина выделен продукт полного аминолиза [20]. Так как трет-бутиламилодихлорфосфит конденсируется до соответствующего диазадифосфетидина

в присутствии триэтиламина, то можно предположить следующую общую схему реакции [21]:

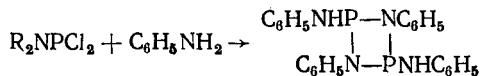


Такому течению реакции способствует наличие у атома N объемных заместителей [20]. В аналогичную реакцию вместо PCl_3 могут быть введены и алкилдихлорфосфиты:

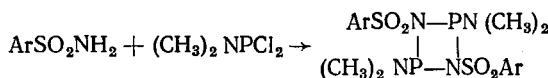


Следует отметить, что Мицуноbu и Мукайма [22], впервые получившие эти соединения, приписали им структуру алкилфенилиминофосфитов, и только в работе [23] строение их было доказано методом ЯМР ^{31}P и масс-спектроскопии.

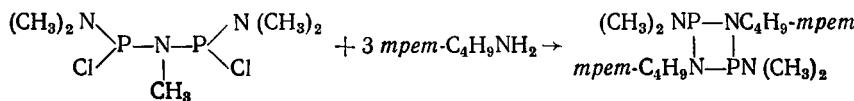
При взаимодействии диалкиламидодихлорфосфитов с анилином получен 1,3-дифенил-2,4-дианилидодиазадифосфетидин [24, 25]:



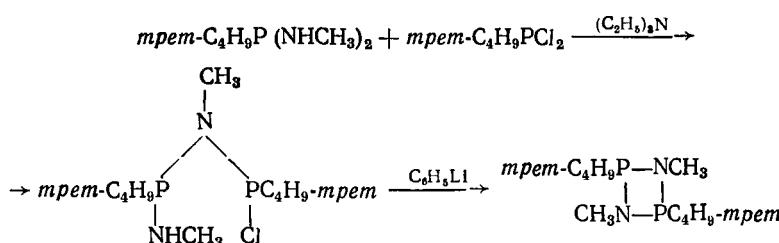
Вместо анилина в этой реакции можно использовать сульфамиды. Так, с 4-толуолсульфамидом в среде пиридина получен с высоким выходом 1,3-бис-(4 - толуолсульфонил) - 2,4 - тетраметилдиамида диазадифосфетидин [26]:



Для синтеза несимметричных замещенных при атомах азота диазадифосфетидинов также используют реакцию бис-(диметиламидохлорфосфино)-метиламина или бис-(дихлорфосфино)метиламина с трет-бутиламино [15, 27].



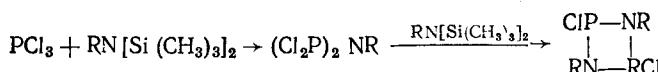
К этим процессам близки реакции диамидов с дихлорфосфинами или с PCl_3 , протекающие по сходному механизму. При взаимодействии бис-(метиламидо)-трет-бутилфосфонита с трет-бутилдихлорфосфином в присутствии триэтиламина выделен амидохлорфосфонит, который при действии фениллития превращен в смесь цис-транс-изомеров 1,3-диметил-2,4-ди-трет-бутилдиазадифосфетидина [28]:



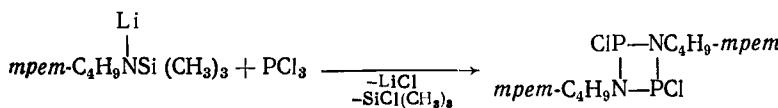
Эту смесь удалось разделить на индивидуальные изомеры. Этот же метод использован для получения 1,3-ди-*трет*-бутил-2-метил-4-хлор- и 1,3-ди-*трет*-бутил-2,4-диметилдиазадифосфетидинов [29].

Следует отметить, что реакция *бис*-(*трет*-бутиламида)метилфосфонита с PCl_3 протекает стереоспецифично, и в результате ее образуется только *цикло*-изомер [29].

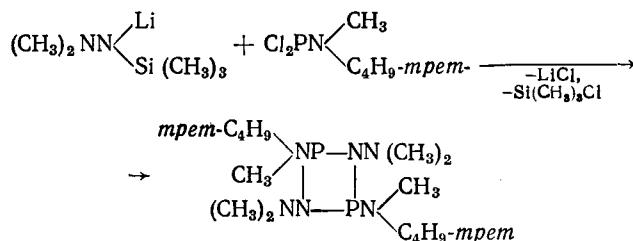
Большие успехи в синтезе диазадифосфетидинов с P^{III} в последние годы связаны с применением триметилсилированных аминов. Показано [14, 20, 30], что гептаметилдисилазан и фенилгексаметилдисилазан при взаимодействии с PCl_3 в соотношении 1 : 1 образуют метил- и фенил-*бис*-дихлорфосфиноамины. С избытком дисилазанов реакция идет до 1,3-диметил- или 1,3-дифенил-2,4-дихлордиазадифосфетидинов:



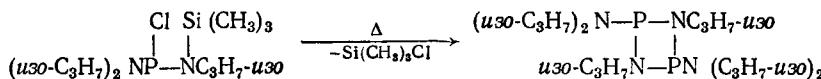
Взаимодействием *трет*-бутилтриметилсиламида лития с PCl_3 получен 1,3-ди-*трет*-бутил-2,4-дихлор-1,3,2*λ*³, 4*λ*³-диазадифосфетидин [20, 21].



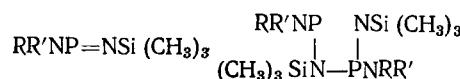
Литиевое производное N,N-диметил-N'-триметилсилогидразина с метил-*трет*-бутиламиодихлорфосфитом легко превращается в соответствующий диазадифосфетидин [31]:



При термолизе N-триметилсил-*N,N',N'*-триизопропилдиамидохлорфосфита отщепляется триметилхлорсилан и образуется смесь *цикло*-*транс*-изомеров замещенного диазадифосфетидина [32]:

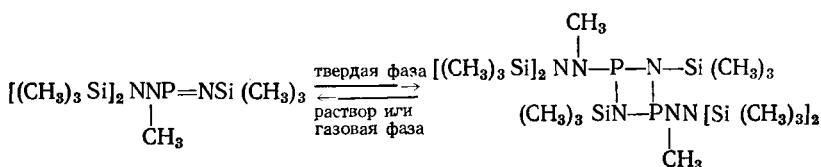


Координационно-ненасыщенные аминоимиофосфины с успехом используются в синтезе диазадифосфетидинов. Например, N,N',N'-*тристриметилсиламиноиминофосфин* и N,N-дизопропил-N'-триметилсиламиноиминофосфин димеризуются в соответствующие диазадифосфетидины [33, 34]:

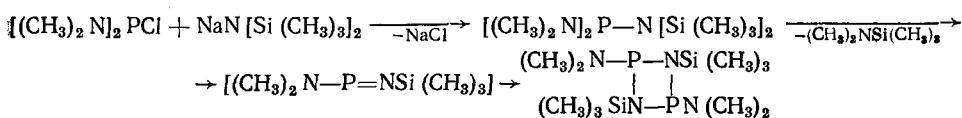


N,N,N''-*тристриметилсил*-N'-метилгидразиноиминофосфин, существующий в растворе и в газовой фазе в виде мономера, при удалении

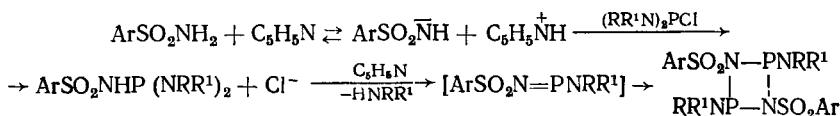
растворителя димеризуется в диазадифосфетидин [34]:



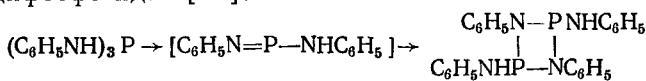
По-видимому, и при некоторых других реакциях получения диазадифосфетидинов происходит промежуточное образование аминоиминоfosфинов, например, при взаимодействии тетраметилдиамидохлорфосфита с натриевой солью гексаметилдисилизана [35—37]:



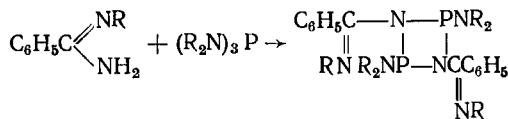
По сходной схеме реагируют и арилсульфамиды с замещенными диамидохлорфосфитами в присутствии пиридина [26]:



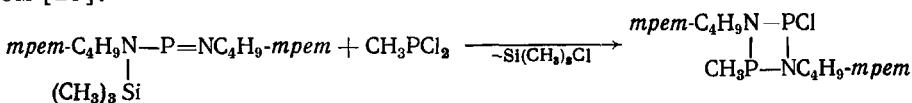
При термическом распаде трианилидофосфита (110°, толуол) происходит отщепление одной молекулы анилина и образуется соответствующий диазадифосфетидин [38]:



К этой же группе процессов примыкает и образование диазадифосфетидинов при переаминировании триамидофосфитов замещенными бензамидинами [39]:



2-Метил-4-хлордиазадифосфетидин получен при взаимодействии N,N'-дитрет-бутил-N-триметилсилиламиноиминоfosфина с метилдихлорфосфином [29]:

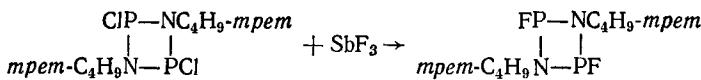


Как правило, 1,3,2λ³,4λ³-диазадифосфетидины образуются в виде смеси *цис*-*транс*-изомеров, хотя некоторые диазадифосфетидины с объемными заместителями у атомов азота получаются в *цис*-форме [35]. После многочасового нагревания в 1,2-дихлорбензоле при 100° происходит изменение изомерного состава смеси в сторону увеличения количества *транс*-изомера. Так, чистый *цис*-1,3-бис-триметилсилиламино-2,4-бис-диметиламинодиазадифосфетидин превращается в смесь, содержащую 30% *цис*- и 70% *транс*-изомера [35].

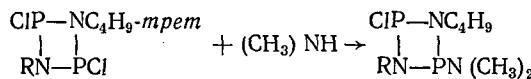
Спектроскопия ЯМР ^{31}P является удобным методом для установления *цис*- и *транс*-строения диазадифосфетидинов. *цис*-Изомерам соответствует сигнал в области ~ -100 м. д., для *транс*-изомеров наблюдается сдвиг сигнала в область слабых полей (от $-180 \div -220$ м. д.) [23, 33, 35].

В ряду 1,3- или 2,4-ди-*трит*-бутилпроизводных наблюдается сильный сдвиг сигнала в спектре ЯМР ^{31}P в область слабых полей. Сигнал в спектре ЯМР ^{31}P *цис*-1,3-ди-*трит*-бутил-2,4-дихлор-диазадифосфетидина находится при $-210,9$ м. д. [20]. Спектры ЯМР ^{31}P 1,3-диметил-2,4-ди-*трит*-бутилдиазадифосфетидина содержат сигналы с химическим сдвигом $-201,7$ м. д. (*цис*-изомер) и $-281,7$ м. д. (*транс*-изомер) [40].

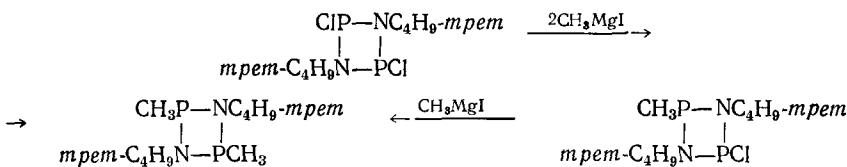
Следующая группа методов синтеза 1,3,2*λ*³,4*λ*³-диазадифосфетидинов — это реакции замещения атомов галогена нуклеофильными или электрофильными реагентами. 2,4-Дихлордиазадифосфетидины обменивают [41] атомы хлора на фтор при обработке SbF_3



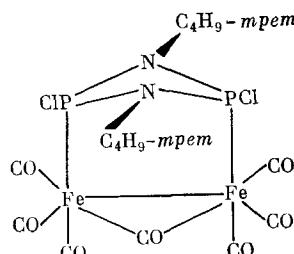
Атомы хлора также легко замещаются различными нуклеофилами. Так, при обработке 1,3-ди-*трит*-бутил-2,4-дихлордиазадифосфетидина избытком диметиламина образуется смесь соответствующих *цис*-*транс*-изомеров [15]. При реакции с диэтиламином или с *трит*-бутиламино образуются только *цис*-изомеры. При взаимодействии с двумя молями диметиламина получен продукт замещения только одного атома хлора [15].



1,3-Ди-*трит*-бутил-2,4-дихлор-1,3,2,4-диазадифосфетидин и 1,3-ди-*трит*-бутил-2-хлор-4-метил-1,3,2,4-диазадифосфетидин реагируют с магнийиодидом с образованием 2,4-диметилдиазадифосфетидина [29].



Будучи производными Р^{III} диазадифосфетидины образуют комплексы с карбонилами металлов. При взаимодействии иона карбонила железа с 1,3-ди-*трит*-бутил-2,4-дихлордиазадифосфетидина в тетрагидрофуране получено производное гептакарбонила железа [42].

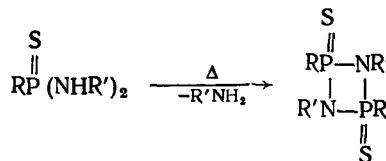


В спектре ЯМР ^{31}P этого соединения по сравнению с исходным диазадифосфетидином наблюдается химический сдвиг сигнала в сильное поле от -207 м. д. до $+17$ м. д. [36].

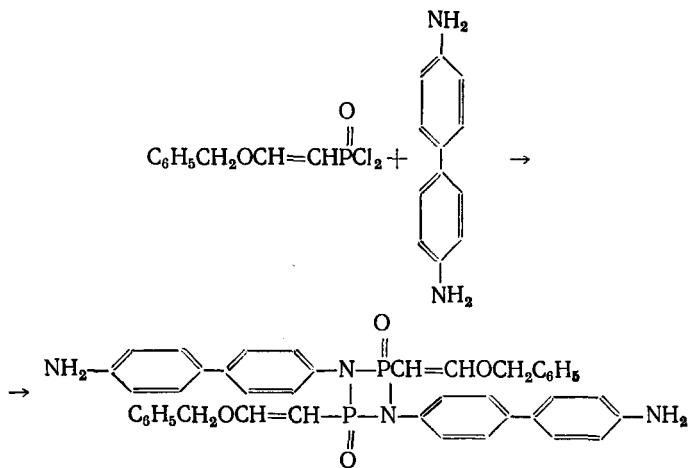
Комплексы, полученные из одной молекулы 1,3-бис- trimетилсилил-2,4-бис-диметиламинодиазадифосфетидина и двух молекул пентакарбонила хрома или молибдена, имеют *транс*-расположение заместителей [36]. Для этих соединений по сравнению с 1,3,2 λ^3 ,4 λ^3 -диазадифосфетидином наблюдается сдвиг сигнала в спектре ЯМР ^{31}P от $-107,6$ м. д. до -155 и -131 м. д. соответственно [42].

2. Диазадифосфетидины с атомами тетракоординированного фосфора

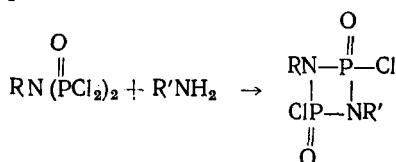
Традиционным методом синтеза диазадифосфетидинов с атомами P^{v} является пиролиз ди- и триамидов кислот фосфора [11]. Этот метод использован для получения изомерных 1,3-диэтил-2,4-дифенил- [43, 44] и 1,2,3,4-тетрафенил-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -диазадифосфетидин-2,4-дисульфидов [45]:



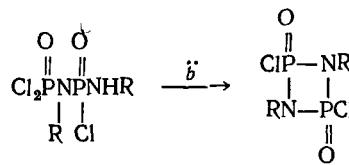
Другой традиционный метод — реакция дихлорангидридов кислот фосфора с первичными аминами или анилинами [11]. Он применен в работе [46] для синтеза 1,3-бис-[4-(4-аминофенил)фенил]-2,4-бис-(бензилоксивинил)-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -диазадифосфетидин-2,4-диоксида.



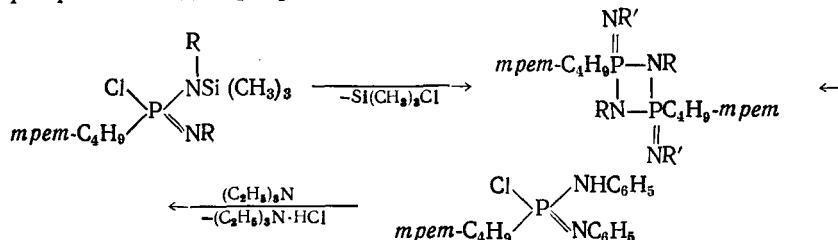
Как развитие этой реакции, для получения 1,3-несимметричнозамещенных диазадифосфетидин-2,4-диоксидов разработан метод циклизации N,N-бис-(дихлорфосфинил)-N-алкил(арил)аминов действием первичных аминов [19, 27].



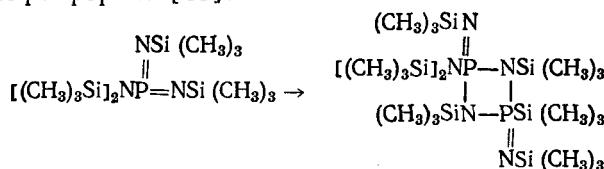
С тиофосфинилпроизводными реакция идет значительно труднее. Во всех случаях образуются смеси *цикло-транс*-изомеров. Ациклические дифосфазаны могут быть превращены в диазадифосфетидины действием оснований [20]:



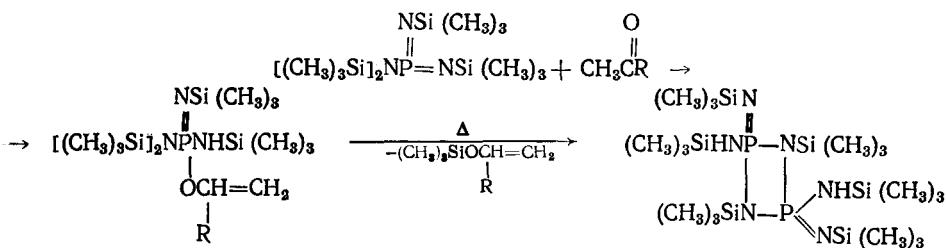
Производные диазадифосфетидин-2,4-диимида получены из замещенных хлорфосфенилимидов [47].



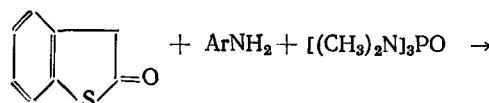
Полностью силированный по атомам азота 2,4-диаминодиазадифосфетидин-2,4-диimid образуется при димеризации соответствующего аминодииминофосфорана [48]:

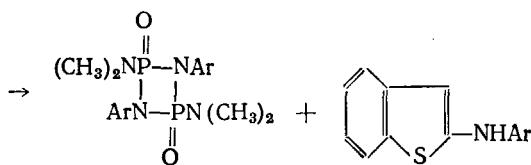


Для получения гексатриметилсиландиазадифосфетидина *тетра-кис*-триметилсиламинодииминофосфоран подвергают взаимодействию с ацетоном или ацетофеноном с последующим отщеплением триметилсилилвиниловых эфиров и димеризацией в вакууме при нагревании [49]:



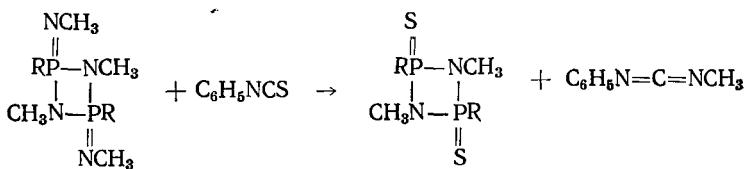
Интересен метод синтеза 1,3-диарилдиазадифосфетидин-2,4-диоксидов взаимодействием 2-оксадигидробенз [b] тиофена и анилинов в среде гексаметилтриамидофосфата [50]; выход конечных продуктов составляет 70—80%.



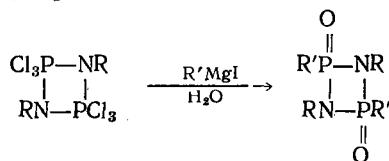


Другие методы синтеза диазадифосфетидин-2,4-дихалькогенидов, дииимидов и имидоксимов связаны с реакциями присоединения или замещения при атомах фосфора диазадифосфетидинового ядра. Реакции присоединения серы, селена, теллура [29, 35, 40] и триметилсилилазида, а также реакции окисления окислами азота или диметилсульфоксидом 1,3,2λ³,4λ³-диазадифосфетидинов приводят к соответствующим диазадифосфетидин-2,4-дисульфидам, дисилинидам, -дителлуридам, -дииимида姆 и -диоксидам с высокими выходами.

Необычно протекает превращение диазадифосфетидин-2,4-дииимида в соответствующий диазадифосфетидин дисульфид при обработке фенилизотиоцианатом; несмотря на то, что в реакцию вводятся индивидуальные *цикло*- и *транс*-изомеры дииимида, конечный продукт представляет собой смесь изомеров [47]:



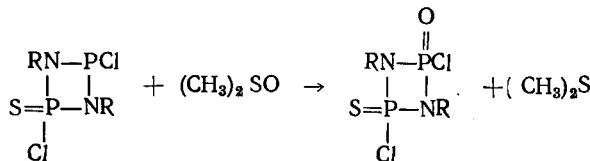
При реакции 1,3-дифенил- или 1,3-ди-*m*-толилгексахлорциклофосфазанов с этил- или фенилмагнийиодидами с последующим разложением водой получены соответствующие диазадифосфетидин-2,4-диоксиды (выход 48—69%) [51].



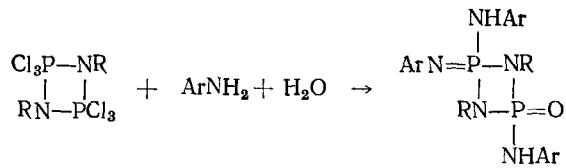
Аналогично реагирует этилмагнийиодид с 1,3-ди-*o*-хлорфенил- и ди-*o*-толилгексахлордиазадифосфетидинами; однако кроме соответствующих диоксидов образуются в небольшом количестве 1,3-ди-*o*-хлорфенил-2,2,4,4-тетраэтил-2,4-диоксиддиазадифосфетидин и 1,3-ди-*o*-толил-2,4,4-триэтил-4-оксиддиазадифосфетидин-2-оксид [51].

Получение несимметричных по атому Р диазадифосфетидин-2,4-дихалькогенидов описано в работах [20, 51].

1,3,2λ³,4λ⁵-Диазадифосфетидинсульфиды легко окисляются диметилсульфоксидом до смеси *цикло*-*транс*-изомеров несимметричных по Р диазадифосфетидин-2-оксид-4-сульфидов [20]:

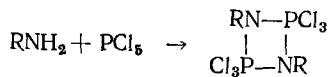


Диазадифосфетидин-2-имида-4-оксиды получены при аминолизе гексахлордиазадифосфетидинов анилинами в присутствии влаги [52]:

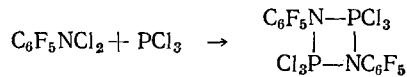


3. Диазадифосфетидины с атомами пентакоординационного фосфора

Реакция Кирсанова продолжает играть заметную роль в синтезе 1,3,2λ⁵,4λ⁵-диазадифосфетидинов. Этим методом получены гексафтордиазадифосфетидины [53, 54].

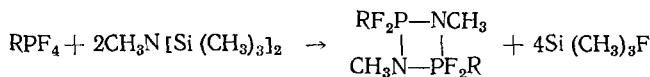


Другим интересным методом получения соединений такого рода является реакция окислительного иминирования треххлористого фосфора N,N-дихлорперфторариламинами [55]:

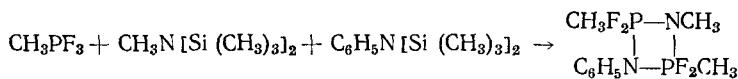


Наиболее интересные и важные результаты при изучении химии диазадифосфетидинов с P^V получены на примере фторированных производных и поликлинических соединений, содержащих диазадифосфетидиновый фрагмент.

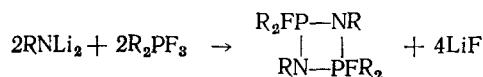
Для синтеза фторзамещенных диазадифосфетидинов Шмутцлер и сотр. разработали ряд оригинальных методов. Реакция алкил(арил)-тетрафторфосфоранов или диалкил(диарил)трифтормосфоранов с гептаметилдисилазаном является удобным способом получения фторированных диазадифосфетидинов [56, 57]:



Этим путем был получен и несимметричный диазадифосфетидин [58]

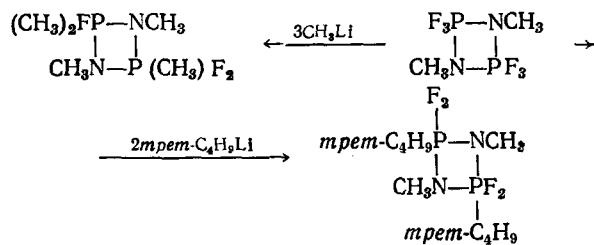


Вместо дисилазанов можно использовать литиевые производные алкиламинов [59]

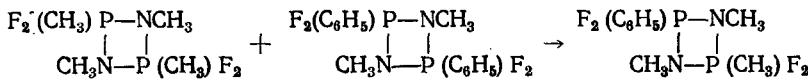


1,3-Диметил-гексафтордиазадифосфетидины при взаимодействии с металлоорганическими соединениями обменивают атомы фтора на ал-

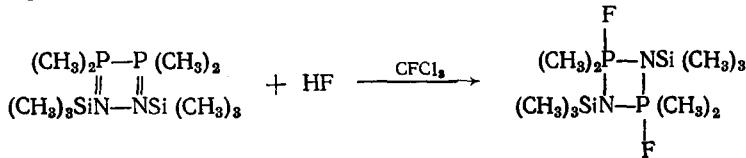
кильные радикалы [57—59].



Интересно, что при нагревании смеси 1,2,3,4-тетраметил- и 1,3-диметил-2,4-дифенил - 2,2,4,4 - тетрафтордиазадифосфетидинов происходит реакция диспропорционирования и образуется несимметричное по атому фосфора соединение [58]:



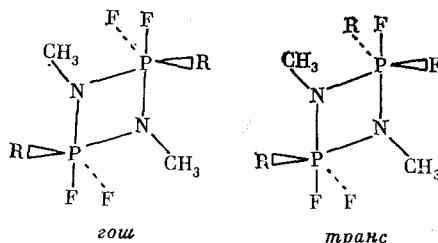
Аппель с сотр. совершенно неожиданно получили диазадифосфетидин при гидрофторировании силилированного бис-иминофосфорана в среде фортрихлорметана [60]:



Сигналы в спектрах ЯМР ^{31}P диазадифосфетидинов с P^{V} лежат в области 82,5—38,3 м. д., в зависимости от окружения у атома фосфора [54]. Следует отметить, что в ряду соединений вида $(\text{RF}_2\text{PNCH}_3)_2$ константа спин-спинового взаимодействия находится в прямой зависимости от электроотрицательности лиганда R [61]:

R	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	C_6H_5	C_6F_5	CCl_3
$J_{\text{P-P}}$, Гц	140	111	80	125

Тетрафтордиазадифосфетидины могут существовать в виде *гош*- и *транс*-изомеров:



В твердом состоянии они существуют в виде *транс*-изомера; в растворе наблюдается равновесие между *гош*- и *транс*-формами вследствие псевдовращения при атомах фосфора [56, 57]. *гош*-*транс*-Равновесие — процесс быстрый в шкале времени ЯМР, и только при низких температурах ($-40 \div -60^\circ$) удается зафиксировать наличие сигналов двух изомеров в спектрах ЯМР ^{31}P (см. табл. 1). Следует отметить, что в ряду 2,4-ди-

ТАБЛИЦА 1

**Химические сдвиги δ , м. д., гош-транс-изомеров
1,3-диметил-2,2,4,4-тетрафтор-2,4-диалкил-1,3,2,4-
диазадифосфетидинов при $-60 \div -70^\circ$ [56]**

Алкил	CH_3	CH_2Cl	CHCl_2	CCl_3
гош	—51,2	—56,9	—64,8	—59,0
транс	—47,4	—53,1	—62,1	—60,7

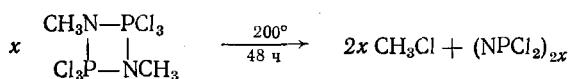
ТАБЛИЦА 2

**Соотношение гош-транс-изомеров в ряду 1,3-диметил-2,4-диалкил-2,2,4,4-
тетрафтор-1,3,2 λ^5 , 4 λ^5 -диазадифосфетидинов [56, 57]**

Алкил	CH_3	C_2H_5	изо- C_2H_7	изопр- C_4H_9	CH_2Cl	CHCl_2	CCl_3
Содержание транс-изомера, %	47	56	61	92	57	71	76

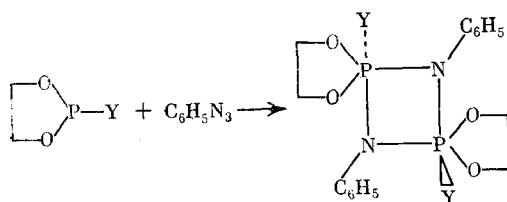
алкилтетрафтордиазадифосфетидинов процент содержания *транс*-изомера возрастает с увеличением разветвленности алкильного радикала (см. табл. 2) [56, 57].

Термическое разложение гексагалогендиазадифосфетидинов проходит неоднозначно. 1,3-Диметилгексахлордиазадифосфетидин при нагревании отщепляет хлористый метил и превращается в полимер [62, 63].



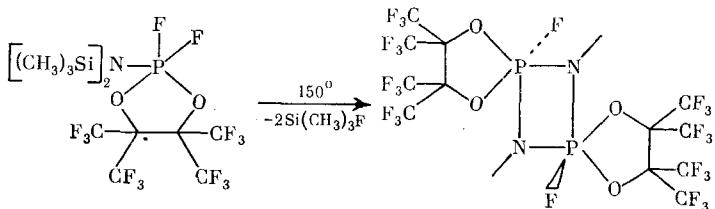
Его гексафторный аналог после нагревания (130° , в запаянной трубке) образует тетramer; кроме того, из остатка выделена соль состава $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_2\text{F}_6^+ \text{PF}_6^-$ [62—64].

Кабачник, Гиляров и Тихонина [65—68] провели подробное исследование условий образования диазадифосфетидинового цикла из циклических фосфитов — производных этиленгликоля, 1,2-пропиленгликоля и пирокатехина в условиях реакции Штаудингера. Показано, что амиды гликольфосфитов с фенилазидом образуют имидоамидофосфаты, а эфиры, тиоэфиры и фториды превращаются в трициклические диспиродиазадифосфетидины:

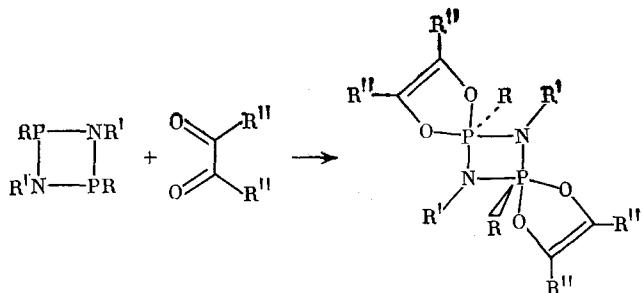


Наличие в спектрах ЯМР ^{31}P в области 58—59 м. д. двух сигналов с разностью химических сдвигов 0,47—0,63 м. д. объясняется наличием двух стереоизомеров, возникновение которых обусловлено псевдовращением у атома фосфора в растворе.

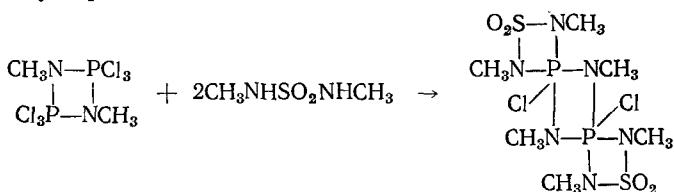
Такая же трициклическая система получена [69] при нагревании бис-триметилсиламиноперфторпинаколидифторфосфорана при 150°:



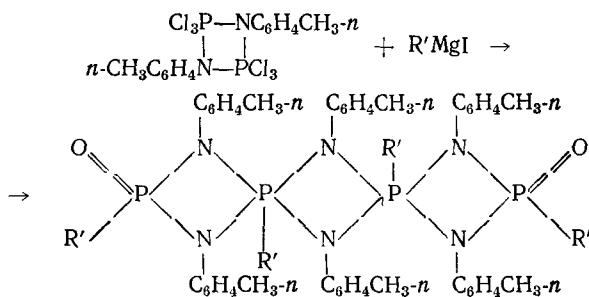
Трициклические ди-спиро-1,3,2λ⁵,4λ⁵-диазадифосфетидины образуются также при присоединении α-дикетонов к 1,3,2λ⁵,4λ⁵-диазадифосфетидинам [23, 37]:



или при взаимодействии 1,3-диметилгексахлордиазадифосфетидина с 1,3-диметилсульфамилом [70]:

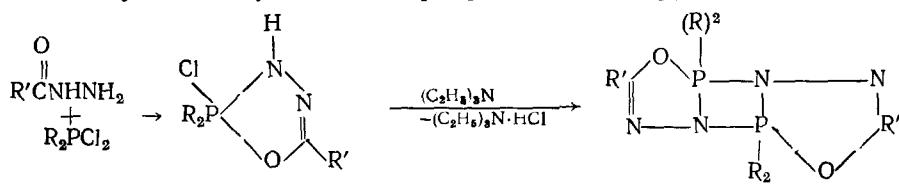


или при реакции 1,3-di-n-толилгексахлордиазадифосфетидина с этил- или фенилмагнийиодидами [51]:



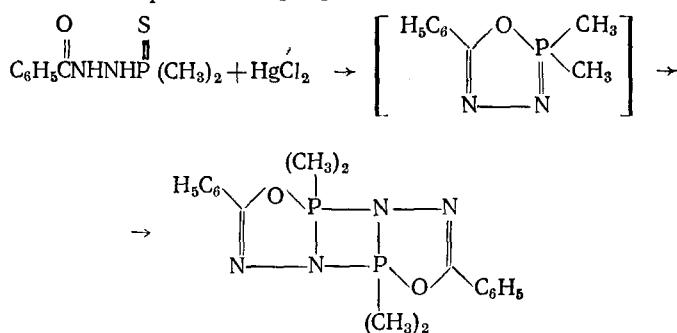
Интересные исследования по синтезу конденсированных гетероциклических систем, содержащих диазадифосфетидиновый цикл, проведены Кабачником с сотр. [65, 66, 69] и Шмидтером с сотр. [71—73]. В результате реакции хлорфосфоранов $(\text{CH}_3)_n\text{PCl}_{5-n}$, $n=0—2$, дифенилтрихлорфосфорана, хлорангидридов диметил- и дифенилфосфоновых кислот с ацилгидразинами с последующей обработкой образующихся 2-хлор-

1,3,4,2-оксдиазафосфолинов триэтиламином получены димерные 1,3,4,2-оксазафосфолы. Последние представляют собой конденсированную трициклическую систему с диазадифосфетидиновым фрагментом [71—73].

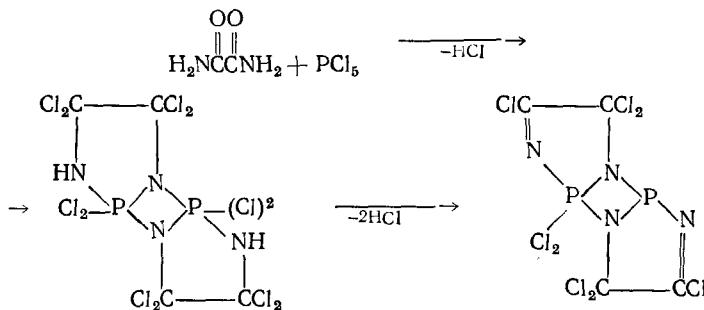


Атомы галогена при фосфоре могут быть замещены на алcoxси- или феноксигруппы.

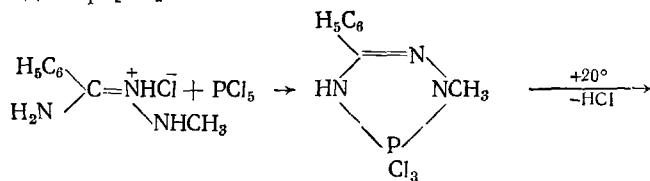
Та же трициклическая система получена при обработке N-бензоил-N'-диметилдитиофосфинилгидразина сулемой и триэтиламином. Реакция идет через промежуточное образование 1,3,4,2-диазафосфола с последующей циклодимеризацией [74]:

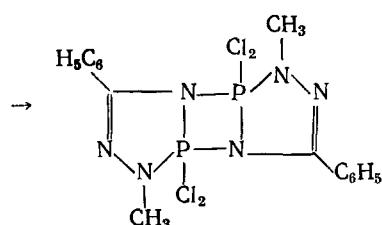


Близкие по строению трициклические системы, содержащие диазадифосфетидиновый фрагмент, получены взаимодействием оксамида с избытком PCl_5 в дихлорэтане при 50—55° [75]:



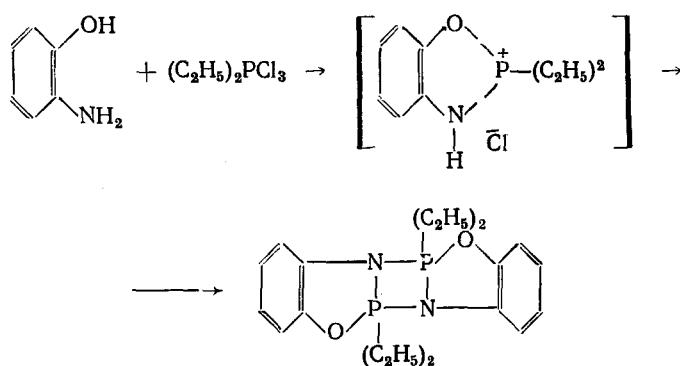
или при обработке хлоридрата N-метилбензамидразона PCl_5 . При проведении реакции при 0° образуется 3,3,3-трихлор-1,2,4,3 λ^5 -триазафосфол, который при 20° отщепляет хлористый водород в превращается в трициклический димер [76]:



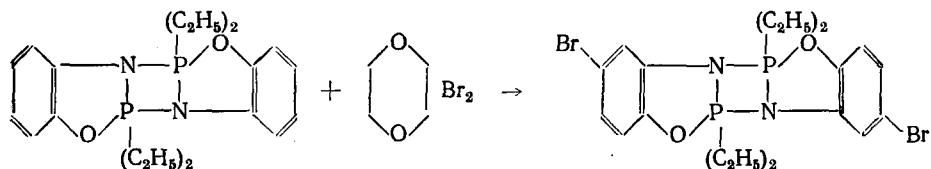


При действии PCl_5 или R_2PCl_3 на *o*-аминофенол образуются димерные 1,3,2-оксазафосфолы [65, 77, 78].

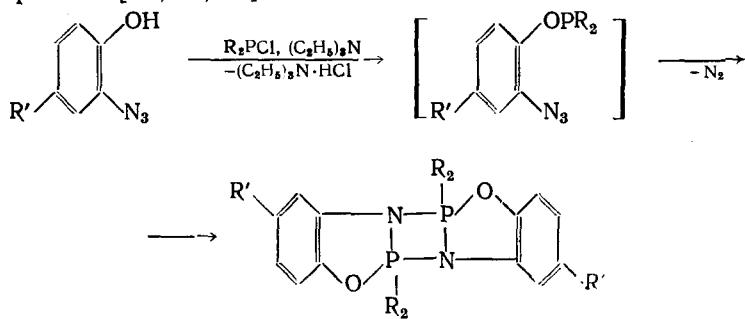
В качестве промежуточного продукта в реакции с диэтилхлорфосфораном выделен хлоргидрат бенз-1,3,2-оксазафосфола, который при действии триэтиламинаБ переходит в соответствующий циклический продукт [65]:



$\text{P},\text{P}',\text{P}'$ -Тетрахлорпроизводные легко вступают в реакции замещения атомов хлора на алcoxи- и феноксигруппы. $\text{P},\text{P}',\text{P}'$ -Тетраэтильное производное бромируется диоксандибромидом в фенильное ядро [65].

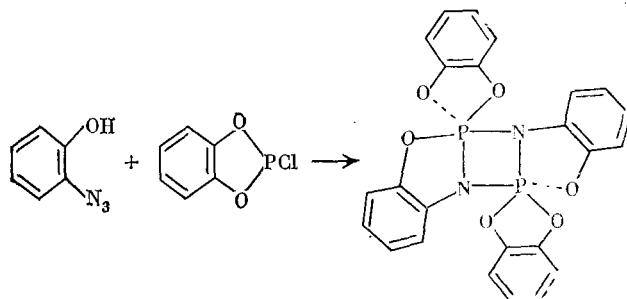


Та же пентациклическая система получена реакцией *o*-азидофенолов с диалкилхлорфосфитами, диалкилхлорфосфинами и тетраалкилдиамидохлорфосфитами [65, 66, 79]:



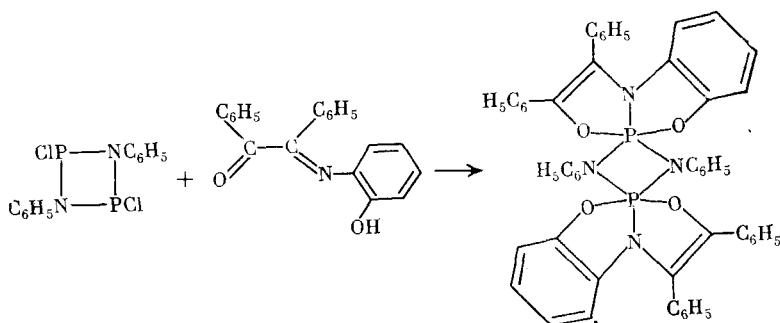
Первая стадия проводится при 0°, вторая (после отделения хлоргидрата триэтиламина) при 20°.

При введении в реакцию пиракатехинхлорфосфита образуется нонациклическая система [66]:



Эта же система получена и при взаимодействии *o*-аминофенола с пиракатехинтрихлорфосфорантом [66].

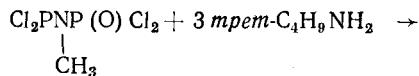
Реакция 1,3-дифенил-2,4-дихлор-1,3,2λ³,4λ³-диазадифосфетидина с *o*-оксифенилиминодibenзоилом приводит к пентациклическому фосфорану [80]:

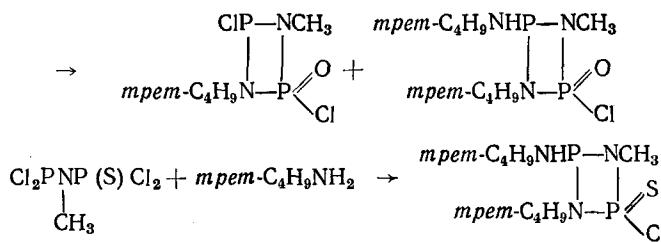


который в спектре ЯМР ³¹P имеет только один сигнал при —50,5 м. д. Это согласуется с тем, что исходный диазадифосфетидин находится в *цис*-форме и замещение у обоих атомов фосфора проходит стереоспецифично [80].

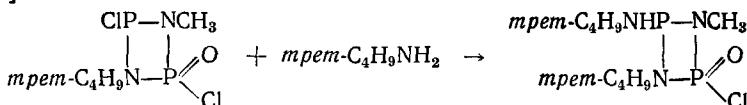
4. Диазадифосфетидины, содержащие атомы трехвалентного и тетракоординированного или пентакоординированного фосфора

При взаимодействии N-(дихлорфосфино)-N-(дихлорфосфинил)метиламина с тремя молями *трет*-бутиламина образуется смесь диазадифосфетидин-4-оксидов, различающихся степенью замещения атомов хлора при P^{III}. Обработка N-(дихлорфосфино)-N-(дихлортрофосфинил)метиламина *трет*-бутиламином приводит к смеси изомеров (10:1) диазадифосфетидина-2-сульфида [27]:



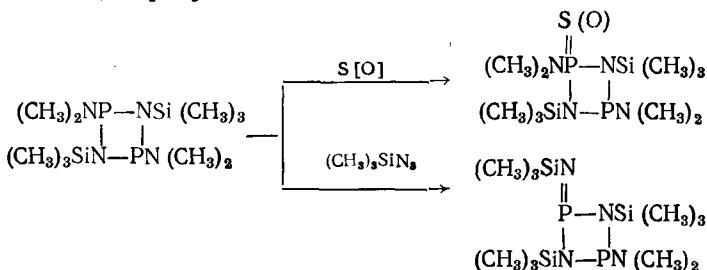


При аминолизе 2,4-дихлор-1,3,2λ³,4λ⁵-диазадифосфетидин-2-оксида и -2-сульфида (в виде смеси изомеров) *трит-бутиламином* происходит замещение атома хлора при P^{III} и наблюдается изменение изомерного состава полученных продуктов: причина последнего явления пока неизвестна [27]:

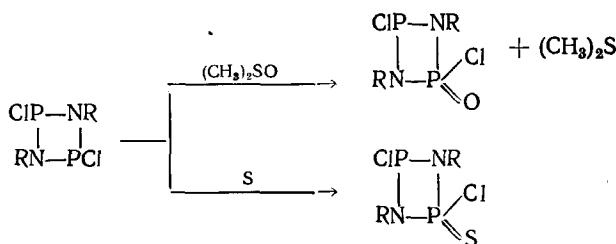


Координационно-ненасыщенный N,N,N'-трикс - триметилсилиламиноиминофосфин вступает в реакцию (2+2)-циклогипросоединения с *тетракис-триметилсилиламинодииминофосфораном* и образует замещенный 1,3,2λ³,4λ⁵-диазадифосфетидин [81]. На основании структурных данных можно полагать, что неподеленная пара электронов при атомах фосфора в диазадифосфетидинах обладает в высокой степени s-характером [82, 83]. Диазадифосфетидины, содержащие два атома P^{III}, в мягких условиях присоединяют 1 моль серы, селена или теллура, давая соответствующие несимметричные диазадифосфетидин-4-сульфины, 4-селиниды или 4-теллураты [29, 34, 83, 84].

1,3-бис-Триметилсилил - 2,4 - бис - диметиламино - 1,3,2λ³,4λ⁴-диазадифосфетидин селективно может быть окислен серой, кислородом или триметилсилилазидом [29].



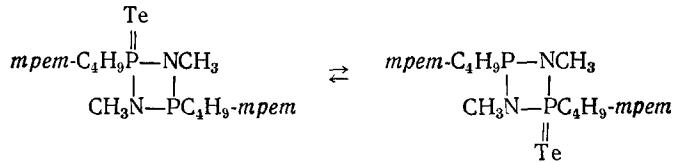
Изопропил- и *втор-бутил*производные 1,3,2λ³,4λ³-диазадифосфетидинов подвергаются контролируемому окислению диметилсульфоксидом и серой; при этом образуется диазадифосфетидин-2-оксиды и 2-сульфины [20]:



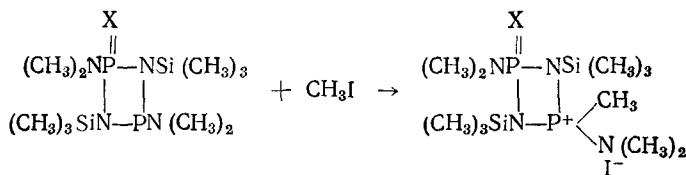
R-*tprim-C*₄H₉,
иэо-C₃H₇

Полученные соединения термически стабильны и могут быть очищены вакуумной перегонкой.

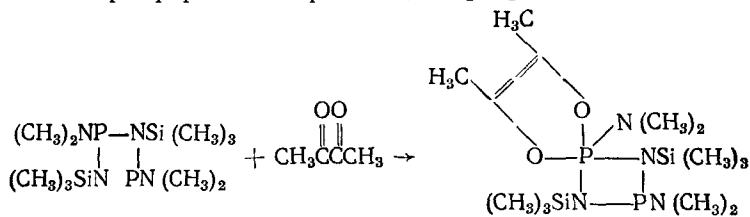
При изучении температурной зависимости спектров ЯМР ^1H и ^{31}P *cis*-1,3-диметил-2,4-ди-*трит*-бутил-1,3,2*λ*³,4*λ*⁵-диазадифосфетидин-4-теллурида показано существование динамического равновесия [84].



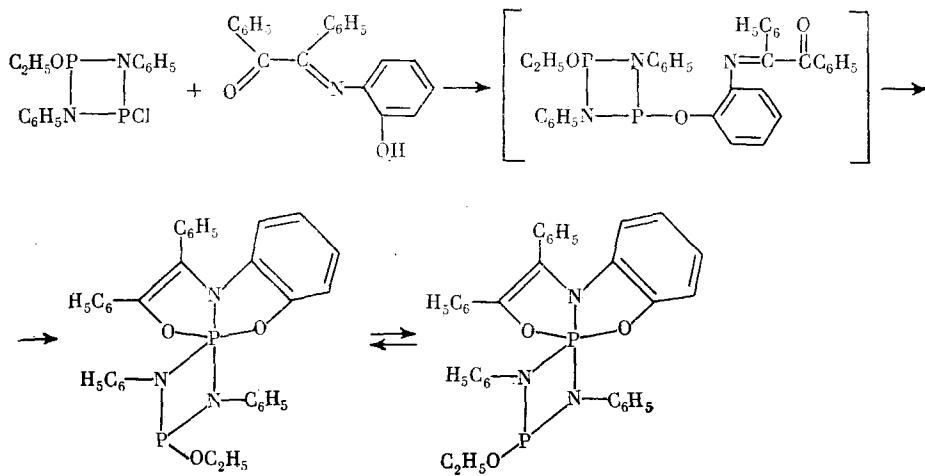
Соответствующие моносульфид и монотриметилсилилимид легко алкилируются иодистым метилом и образуют производные 1,3-диаза-2-фосфоний-4-фосфетидина [35].



При реакции 2,4-*bis*-(диметиламино)-1,3-*bis*-(триметилсилил)-1,3,2*λ*³,4*λ*⁵-диазадифосфетидина с одним молем диацетила образуется соответствующее монофосфорановое производное [37]

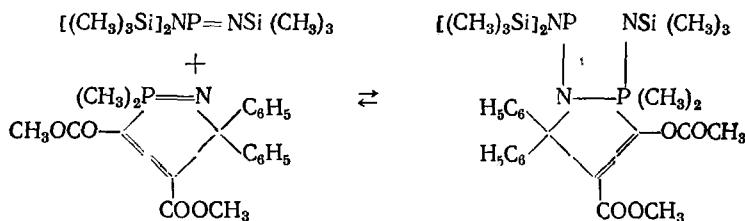


Сходная реакция наблюдалась и в случае о-оксифенилиминодibenzoила [80].

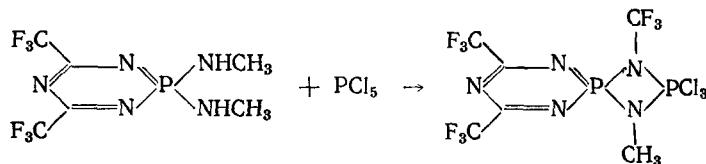


При этом трициклический продукт существует в виде смеси *цикло-транс*-изомеров. Вначале, вероятно, происходит замещение атома хлора, и затем внутримолекулярное циклоприсоединение [80].

Присоединением циклического азофосфола к аминоиминофосфину получен бициклический аддукт, который в хлороформном растворе находится в равновесии с исходными соединениями. При 70° равновесие на 60% сдвинуто влево [91].

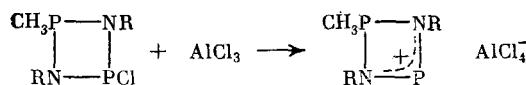


Спиросоединение, содержащее шестичленное и четырехчленное кольца, получают [85] реакцией 2,2-бис-(метиламино)-1,3,5,2-триазафосфорина с PCl_5



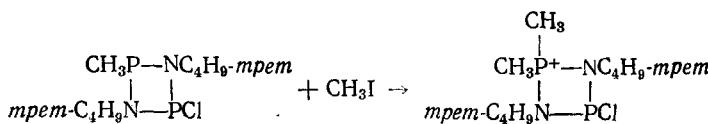
5. Диазафосфений- и диазафосфонийфосфетидины

2-Хлор-4-метил-1,3,2,4-диазадифосфетидин с хлористым алюминием образует фосфениевую соль цвиттер-ионной структуры — нового представителя класса веществ, содержащих ионы двухкоординационного фосфора.



Фосфениевая соль нерастворима в эфире, пентане и бензоле, но хорошо растворима в CH_2Cl_2 и CH_3CN . В спектре ЯМР ^{31}P дублет с химическим сдвигом — 252,0 м. д. ($^{2}J_{\text{P}-\text{P}} = 36$ Гц) принадлежит атому двухкоординационного фосфора [29,86], а дублет с химическим сдвигом — 201 м. д. относится к атому P^{III} .

Реакция 2,4-диметил- или 2-хлор-4-метил-1,3,2,4-диазадифосфетидинов с электрофильными алкилгалогенидами (иодистый или бромистый метил, бромистый этил) приводит к циклическим фосфониевым солям, содержащим фосфониевый и фосфиновый атомы фосфора [29].

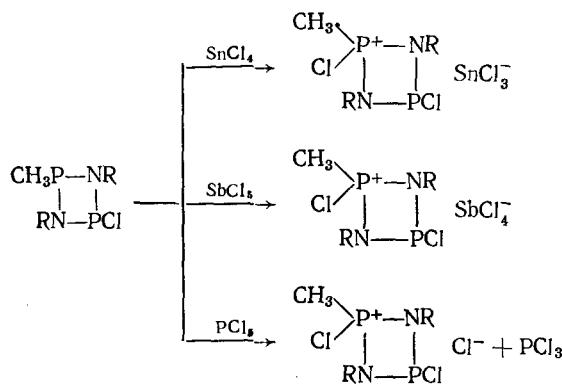


Циклические диазофосфонийфосфетидиновые соли получены также при алкилировании 1,3 - дитриметилсилил - 2,4-бис-(диалкиламино)-

$1,3,2\lambda^3,4\lambda^5$ -диазадифосфетидинов избытком иодистого метила при -70° . Методом ЯМР ^{31}P и ПМР исследован их изомерный состав; продукты реакции представляют собой в большинстве случаев чистые *цис*-изомеры; после нагревания их при $100-130^\circ$ в течение трех суток в смеси преобладает *транс*-изомер [35].

В спектре ЯМР ^{31}P солей диазаfosфонийфосфетидинов наблюдаются два сигнала: от атома P^{III} — слабом поле, а от атома P^{IV} — в сильном поле [29]. Спектры ЯМР ^{31}P метилфосфонийфосфетидиниодидов, являющихся смесью *цис*-*транс*-изомеров, содержат четыре сигнала; *цис*-изомер: $-26,2 \div -33,8$ м. д. (P^{IV}), $-86,5 \div -97,6$ м. д. (P^{III}), $J_{\text{P}-\text{P}} = 33-38$ Гц; *транс*-изомер: $-50,6 \div -54,3$ (P^{IV}), $-120,7 \div -137,6$ (P^{III}), $J_{\text{P}-\text{P}} = 20-33$ Гц [35].

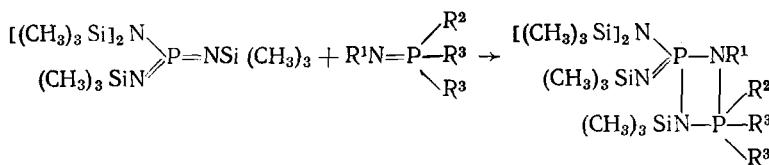
Соли диазонийфосфетидина образуются также и при реакции 1,3-дитрет-бутил-2-хлор-4-метил- или 2,4-диметил-1,3,2,4-диазадифосфетидинов с кислотами Льюиса (SbCl_5 , SnCl_4 и PCl_5). Во всех случаях вначале образуются аддукты 1 : 1, которые затем перегруппировываются в соли; при этом анион PCl_4^- распадается на PCl_3 и Cl^- [86].



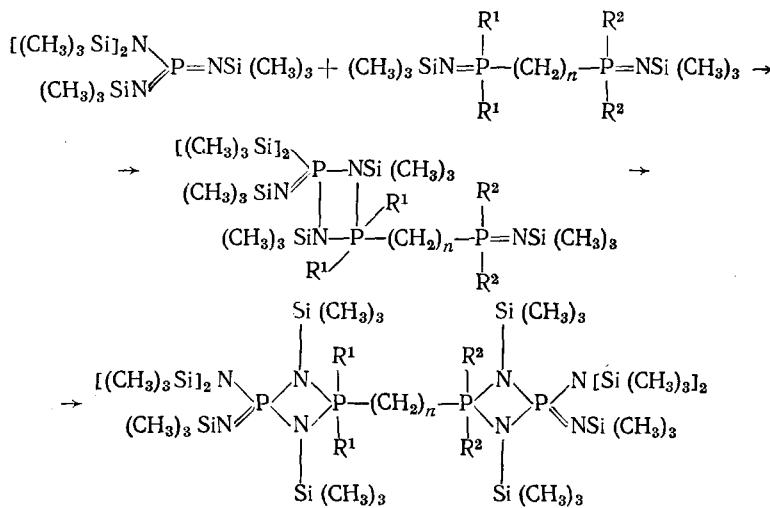
Спектры ЯМР ^{31}P этих веществ содержат дублетные сигналы P^{IV} в области $-70 \div -80,0$ м. д.

6. Диазадифосфетидины с атомами тетра- и пентакоординированного фосфора

Диазадифосфетидины с атомами P^{IV} и P^{V} получают в основном, при $(2+2)$ -циклоприсоединении фосфиниминов к $\text{N,N,N',N'-тетракис-триметилсиламинодиминофосфорану}$ [33, 87, 88].



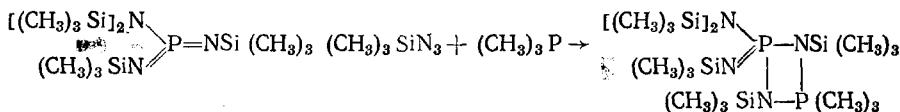
В эту реакцию введен ряд других фосфиниминов [89], а также меченный ^{15}N N-метил-*трис*-диметиламинофосфинимин [90]. Этот принцип циклизации перенесен и на алкилен-*бис*-фосфиниминны [88].



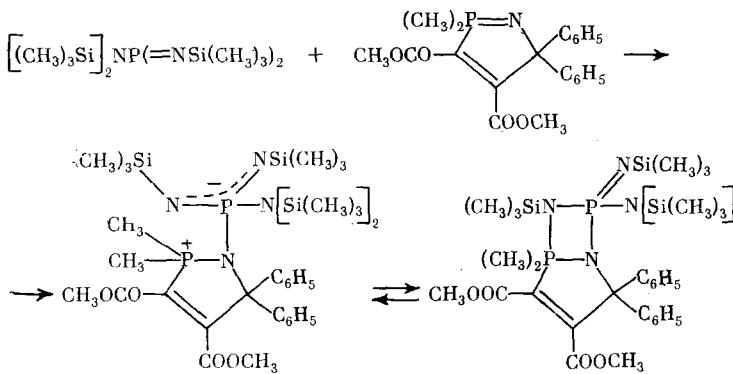
N-трет-Бутилтрифенилfosфинимин и *N*-триметилсилил-*трист*-(диметиламиногруппы)fosфинимин не вступают в эту реакцию даже при многочасовом нагревании.

Для силилированного метилен-бис-(метилфенилfosфинимина) удается провести контролируемое присоединение, выделить несимметричный продукт, затем перевести его в симметричный алкилен-бис-(диазадифосфетидин). 1,4-Бутиленпроизводные дают только симметричные продукты [90].

Интересным видоизменением реакции является нагревание аддукта триметилсилазида и силицированного аминодиниминофосфорана с триметил- и трифенилfosфинами [88].

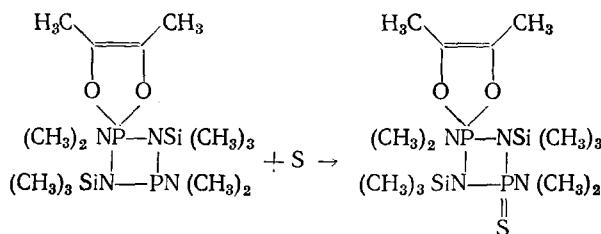


Реакцией азофосфола с аминодииминофосфораном получен бициклический аддукт (2+2)-циклогенерации.



Аддукт при нагревании в растворе обратимо превращается в биполярный ион [91]. Диазадифосфетидин с группой $P=S$ синтезирован [37]

единением серы к соответствующему производному Р^{III}.



III. СТРОЕНИЕ ДИАЗАДИФОСФЕТИДИНОВОГО КОЛЬЦА

Для изучения структуры диазадифосфетидинового кольца использовались различные физико-химические методы, но наиболее информативным оказался рентгеноструктурный анализ.

Методом рентгенографии изучено строение 1,3-ди-*трет*-бутил-2,4-дихлор-1,3,2λ³,4λ³-диазадифосфетидина [92]. Длина связи Р—N равна 1,689 Å, что соответствует длине связи в диметиламидодихлорфосфите (1,69 Å) и свидетельствует о частичном $p_{\pi} - d_{\pi}$ -связывании [93]. Атомы хлора находятся в *цис*-положении. Кольцо в молекуле не является планарным, атомы один за другим выходят из плоскости кольца на 0,045 Å. В молекуле *транс*-1,3-бис-триметилсилил-2,4-ди-(бис-триметилсилил)-амино-1,3,2λ³,4λ³-диазадифосфетидина связь Р—N (1,727 Å) [33] по своей длине приближается к простой Р—N-связи в H₃NPO₃²⁻Na⁺ (1,77 Å) [94]. В обеих молекулах углы одинаковы: $\angle N-P-N = 82,5^\circ$, $\angle P-N-P = 97,5^\circ$.

Результаты рентгенографических исследований нескольких молекул диазадифосфетидиндиоксидов и дисульфидов приведены в табл. 3. Следует отметить, что в молекулах диазадифосфетидинов расстояния Р...Р и N...N лежат в пределах 2,48—2,562 Å и 2,22—2,26 Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (3,60 и 3,10 Å). Эти данные указывают на наличие трансаннулярного Р...Р- и N...N-взаимодействия [95]. Более сильное Р...Р-отталкивание объясняет наличие острого угла при атомах фосфора [96].

В полициклической молекуле длины связей Р—N в диазадифосфетидиновом фрагменте необычно велики и не одинаковы, хотя кольцо пла-

ТАБЛИЦА 3

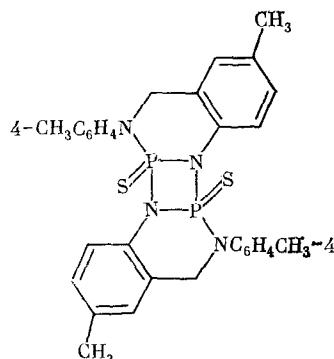
Длины связей и величины углов 1,3,2λ³, 4λ³-диазадифосфетидинов и 1,3,2λ⁵, 4λ⁵-диазадифосфетидин-4-оксидов и 4-сульфидов

Формула	Длина связи, P—N, Å	Угол, °		Ссылки
		N—P—N	P—N—P	
(ClP—NC ₄ H ₉ - <i>трет</i>) ₂ * (<i>цис</i>)	1,689	82,5	97,3	[92]
([CH ₃] ₂ Si) ₂ NP—NSi(CH ₃) ₃) ₂ (<i>транс</i>)	1,727	82,5	97,5	[33]
(ClP(O)—NC ₄ H ₉ - <i>трет</i>) ₂ **	1,661	85,5	94	[98]
(C ₆ H ₅ P(S)—NC ₂ H ₅) ₂ ** (<i>транс</i>)	1,688	83,25	96,25	[96]
(C ₆ H ₅ P(S)—NC ₂ H ₅) ₂ * (<i>цис</i>)	1,687	84,2	95,2	[99]
(C ₆ H ₅ P(S)—NC ₂ H ₅) ₂ ** (<i>транс</i>)	1,686	83,4	96,7	[99]
(C ₆ H ₅ P(S)—NCH ₃) ₂ **	1,69	84,0	96,0	[45]
(C ₆ H ₅ P(S)—NC ₆ H ₅) ₂ **	1,695	81,9	98,1	[45]
(ClP(S)—NCH ₃) ₂ **	1,67	84	96	[100]

* Цикл не планарен.

** Цикл планарный.

нарно, а углы P—N—P (91°) и N—P—N (89°) приближаются к прямым [97].



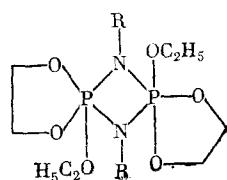
В молекулах диазадифосфетидинов с P^V одна связь P—N является аксиальной, а другая — экваториальной [11].

Результаты определения длин связей и величин углов для 1,3,2λ⁵,4λ⁵-диазадифосфетидинов, полученные различными авторами, приведены в табл. 4.

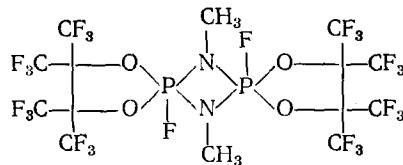
ТАБЛИЦА 4
Длины связей и величины углов планарных 1,3,2λ⁵, 4λ⁵-диазадифосфетидинов

Формула	Длина связи P—N, Å		Угол, °		Ссылки
	аксиальная	экватори- альная	N—P—N	P—N—P	
[(CCl ₃) ₂ F ₂ P—NCH ₃] ₂	1,742	1,621	79,9	100,1	[61, 94]
(F ₃ P—NCH ₃) ₂	1,735	1,595	77,2	102,9	[105]
[(C ₆ H ₅) ₂ F ₂ P—NCH ₃] ₂	1,750	1,631	79,8	100,2	[105]
[(C ₆ H ₅) ₂ F ₂ P—NCH ₃] ₂	1,78	1,64	80,6	99,4	[107]
[(C ₆ H ₅) ₂ FP—NCH ₃] ₂	1,779	1,654	78,6	101,8	[108]

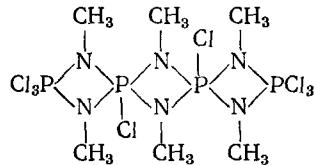
Молекула *транс*-1,3-ди-*n*-толил - 2,4-диэтилокси - 2,4-бис-(этилендиокси) - 1,3,2λ⁵,4λ⁵-диазадифосфетидина имеет центрально-симметричное строение, и потому взаимная ориентация диоксафосфоланового цикла и центрального четырехчленного азот-fosфорного цикла соответствует *транс*-конфигурации. Две связи азот-фосфор занимают аксиальное и экваториальное положения в тригональной бипирамиде при фосфоре. Диоксафосфолановый цикл также находится в аксиально-экваториальной позиции, т. е. из двух внутрициклических связей одна связь P—O аксиальная (1,678 Å), а другая — экваториальная (1,635 Å). При аксиально-экваториальном расположении циклов существование *цикло*-изомера становится невозможным. Геометрические характеристики диазадифосфетидинового цикла обычные: P—N-связь аксиальная 1,785 Å, P—N-связь экваториальная 1,652 Å, углы N—P—N $79,7^\circ$ и P—N—P $100,3^\circ$, цикл идеально плоский [101].



Сходные данные получены для трициклических диспиродиазадифосфетидинов:

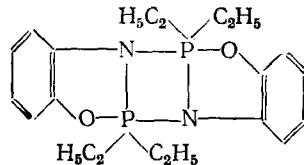


(длина связи P—N аксиальной 1,787 Å, P—N экваториальной 1,626 Å, $\angle N-P-N=84,1^\circ$, $\angle P-N-P=95,9^\circ$ [102]) и



(длина связи P—N аксиальной 1,75 Å; P—N экваториальной 1,64 Å [103]).

В молекуле димерного 2,2-диэтил-2-фосфабензоксазола бициклическая фосфабензоксазольная система плоская и образует двугранный угол 1,2° с плоскостью четырехчленного цикла. Значение длин связей P—N аксиальной и экваториальной (1,812 и 1,681 Å) близки к данным, полученным для других 1,3,2λ⁵,4λ⁵-диазадифосфетидинов, тогда как валентный угол N—P—N уменьшен, а угол P—N—P увеличен на 4—5°. Этот факт, а также значительное искажение тригонально-бипирамидальной координации атома фосфора можно объяснить тем, что он входит в два жестких плоских цикла — диазадифосфетидиновый и оксазофольный [104].



ЛИТЕРАТУРА

1. Fritz G., Uhlmann R. Z. anorg. allgem. Chem., 1978, B. 442, S. 95.
2. Issleib K., Kipke A., Hahnfeld V. Там же, 1978, B. 444, S. 5.
3. Organic Phosphorus Compounds. Ed. Kosolapoff G. M., Maier L. N. Y.: Wiley — Interschi., 1972, v. 1, p. 444.
4. Fluck K., Binder H. Z. anorg. allgem. Chem., 1967, B. 354, S. 113.
5. Fritz G., Sattler E. Ibid., 1975, B. 413, S. 193.
6. Fritz G., Hoelderich W. Ibid., 1977, B. 431, S. 61.
7. Michaelis A. Lieb. Ann., 1903, B. 326, S. 129.
8. Michaelis A. Ibid., 1915, B. 407, S. 290.
9. Жмуррова И. Н., Кирсанов А. В. Ж. общ. химии, 1959, т. 29, № 5, с. 1687.
10. Nomenclature of Organic Chemistry Section D: P, As, Sb, Bi, Si, B. JUPAC Inform. Bull. Apps., 1973, № 31.
11. Грапов А. Ф., Мельников Н. Н., Разводовская Л. В. Успехи химии, 1970, т. 39, № 1, с. 39.
12. Nixon J. F. Chem. Commun., 1967, № 14, p. 669.
13. Nixon J. F. J. Chem. Soc., ser. A, 1968, № 11, p. 2689.
14. Davies A. R., Dransfield A. T., Haszeldine R. N., Taylor D. R. J. Chem. Soc., Perkin I, 1973, № 4, p. 379.
15. Bulloch G., Keat R., Thompson D. G. Trans. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, № 1, p. 99.
16. Holmes R. R. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, № 6, p. 1334.

17. Holmes R. R. *Ibid.*, 1960, v. 82, № 19, p. 5285.
18. Grimmel H. W., Guenther A., Morgan J. F. *Ibid.*, 1946, v. 68, № 4, p. 539.
19. Bulloch G., Keat R. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, № 18, p. 2010.
20. Jefferson R., Nixon J. F., Painter T. M., Keat R., Stobbs L. *Ibid.*, 1973, № 13, p. 1414.
21. Scherer O. J., Klusmann P. *Angew. Chem.*, 1969, B. 81, № 19, S. 793.
22. Mitsunobu O., Mukaijama T. *J. Org. Chem.*, 1964, v. 29, № 10, p. 3005.
23. Kawashima T., Inamoto N. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1976, v. 49, № 7, p. 1924.
24. Тришин Ю. Г., Чистоклетов В. Н., Петров А. А., Косовцев В. В. *Ж. орг. химии*, 1975, т. 11, № 8, с. 1749.
25. Тришин Ю. Г., Чистоклетов В. Н., Петров А. А. Юбилейная конференция по химии ФОС. Тезисы докл. Киев, 1977, с. 203.
26. Bowden F. L., Dronfield A. T., Haszeldine R. N., Taylor D. R. J. *Chem. Soc., Perkin Trans I*, 1973, № 5, p. 516.
27. Bulloch G., Keat R. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, № 12, p. 1113.
28. Scherer O. J., Schnabl G. *Angew. Chem.*, 1976, B. 88, № 23, S. 845.
29. Scherer O. J., Schnabl G. *Chem. Ber.*, 1976, B. 109, № 9, C. 2996.
30. Jefferson R., Nixon J. F., Painter T. M. *Chem. Communns.*, 1969, № 11, p. 622.
31. Scherer O. J., Glässel W. *Angew. Chem.*, 1975, B. 87, № 17, S. 667.
32. Scherer O. J., Andres K. Z. *Naturforsch.*, 1978, B. 33b, № 4, S. 467.
33. Niecke E., Flick W., Pohl S. *Angew. Chem., Intern. Ed.*, 1976, v. 15, № 5, p. 309.
34. Scherer O. J., Glässel W., Schnabl G. Юбилейная конференция по химии ФОС. Тезисы докл. Киев, 1977, с. 119.
35. Zeiss W., Feldt C., Weis J., Dunkel G. *Chem. Ber.*, 1978, B. 111, № 3, S. 1180.
36. Zeiss W., Feldt C. J. *Organomet. Chem.*, 1977, v. 127, № 1, p. C5.
37. Zeiss W. *Angew. Chem.*, 1976, B. 88, № 17, S. 582.
38. Тришин Ю. Г., Чистоклетов В. Н., Косовцев В. В. *Ж. орг. химии*, 1975, т. 11, № 8, с. 1752.
39. Нуфантьев Э. Е., Легин Г. Я. Химия элементоорганических соединений, Л.: Наука, 1976, с. 197.
40. Scherer O. J., Schnabl G. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 1976, v. 15, № 11, p. 772.
41. Nixon J. F., Wilkins B. Z. *Naturforsch.*, 1970, B. 25b, № 5, S. 649.
42. Hawker P. N., Jenkins L. S., Willey G. R. *J. Organomet. Chem.*, 1976, v. 118, № 2, p. C44.
43. Flint C. D., Ibragim E. H. M., Shaw R. A., Smith B. C., Thakur C. P. *Tetrahedron Letters*, 1969, № 36, p. 3061.
44. Flint C. D., Ibragim E. H. M., Shaw R. A., Smith B. C., Thakur C. P. *J. Chem. Soc., A*, 1971, № 22, p. 3513.
45. Peterson B., Wagner A. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, № 1, p. 106.
46. Джундубаев К. Д., Кожахметова Р. И., Сулейманов А. С., Маметова Н. А., Корсюкова И. В. Изв. АН КиргССР, 1976, № 1, с. 49.
47. Scherer O. J., Klusmann P., Kuhn N. *Chem. Ber.*, 1974, B. 107, № 2, S. 552.
48. Appel R., Halstenberg J. *J. Organomet. Chem.*, 1976, v. 121, № 3, p. C47.
49. Appel R., Halstenberg J. *Chem. Ber.*, 1977, B. 110, № 6, S. 2374.
50. Vesterager N. O., Dyrnesli R., Pedersen E. B., Lawesson S. O. *Synthesis*, 1972, № 10, p. 548.
51. Islam A. M., Ibrahim E. H. M., Abd Ellah J. M. *Egypt. J. Chem.*, 1974, v. 17, p. 117.
52. Islam A. M., Hassan E. A., Ibrahim E. H., Arifien A. E. *Ibid.*, 1974, v. 17, p. 561.
53. Glidewell C. *Angew. Chem.*, 1975, B. 87, № 23, S. 875.
54. Klein H. A., Latscha H. P. Z. anorg. allgem. Chem., 1974, B. 406, S. 214.
55. Шермолович Ю. Г., Полумбрек О. М., Марковский Л. Н., Саенко Е. П., Фурин Г. Г., Якобсон Г. Г. *Ж. орг. химии*, 1977, т. 13, № 12, с. 2589.
56. Harris R. K., Lewellyn M., Wazeer M. M., Wolpin J. B., Dunman R. E., Hewson M. J. C., Schmutzler R. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1975, № 1, p. 61.
57. Harris R. K., Lewellyn M., Wazeer M. M., Wolpin J. R., Dunman R. E., Hewson M. J. C., Schmutzler R. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, № 1, p. 17.
58. Schlak O., Schmutzler R., Harris R. K., Murray M. *Chem. Communns.*, 1973, № 1, p. 23.
59. Harris R. K., Wazeer M. I. M., Schlak O., Schmutzler R. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, № 17, p. 1912.
60. Appel R., Milker R., Rapport J. Z. anorg. allgem. Chem., 1977, B. 429, S. 69.
61. Scheldrick W. S., Hewson M. J. C. *Acta Cryst.*, 1975, v. B31, № 4, p. 1209.
62. Horn H. G. Z. anorg. allgem. Chem., 1974, B. 406, S. 199.
63. Charwath M., Utváry K., Kanamueller J. M. *Monatsch. Chem.*, 1977, B. 108, № 5, S. 1093.
64. Utváry K., Czysch W. *Ibid.*, 1972, B. 103, № 4, S. 1048.
65. Тихонина Н. А., Тимофеева Г. И., Матросов Е. И., Гиляров В. А., Кабачник М. И. *Ж. общ. химии*, 1975, т. 45, № 11, с. 2414.
66. Тихонина Н. А., Гиляров В. А., Кабачник М. И. Там же, 1978, т. 48, № 1, с. 44.
67. Гиляров В. А., Тихонина Н. А., Андрианов В. Г., Стручков Ю. Т., Кабачник М. И. Там же, 1978, т. 48, № 4, с. 732.

68. Гиляров В. А., Тихонина Н. А. Юбилейная конференция по химии ФОС. Тезисы докл. Киев, 1977, с. 23.
69. Gibson J. A., Roschenthaler G. V. Chem. Commun., 1974, № 17, p. 694.
70. Becke-Goehring M., Wald H. J. Z. anorg. allgem. Chem., 1969, B. 371, S. 88.
71. Schmidpeter A., Luber J., Schomburg D., Sheildrich W. S. Chem. Ber., 1976, B. 109, № 11, S. 3581.
72. Zeiss W., Schmidpeter A. V. Int. Conf. of Organic Phosphorus Chemistry, Abstracts, Gdansk, 1974, p. 99.
73. Schmidpeter A., Luber J. Chem. Ber., 1975, B. 108, № 3, S. 820.
74. Schmidpeter A., Luber J., Griebern T. Z. Naturforsch., 1977, B. 32b, № 8, S. 845.
75. Becke-Goehring M., Wolf M. R. Z. anorg. allgem. Chem., 1970, B. 373, S. 245.
76. Schmidpeter A., Luber J., Tautz H. Angew. Chem., 1977, B. 89, № 7, S. 554.
77. Schmidpeter A., Luber J. Phosphorus, 1974, v. 5, № 1, p. 55.
78. Schmidpeter A., Luber J., Zeiss W. XV Int. Conf. on Coordination Chemistry. Moscow, 1973.
79. Кабачник М. И., Тихонина Н. А., Королев Б. А., Гиляров В. А. ДАН СССР, 1972, т. 204, № 6, с. 1352.
80. Schmidpeter A., Weinmaier J. H. Chem. Ber., 1978, B. 111, № 6, S. 2086.
81. Appel R., Halstenberg M. J. Organomet. Chem., 1975, v. 99, № 2, p. C25.
82. Цветков Е. Н., Бочвар Д. А., Кабачник М. И. Теор. экспер. химия, 1967, т. 3, № 1, с. 3.
83. Кабачник М. И. Труды IV конф. по химии и применению ФОС. М.: Наука, 1972, с. 57.
84. Scherer O. J., Schnabl G. Angew. Chem., 1977, B. 89, № 8, S. 500.
85. Schöning G., Glemsen O. Chem. Ber., 1977, B. 110, № 9, S. 3231.
86. Scherer O. J., Schnabl G. Z. Naturforsch., 1976, B. 31b, № 11, S. 1462.
87. Scherer O. J., Kuhn N. Chem. Ber., 1974, B. 107, № 6, S. 2123.
88. Halstenberg M., Appel R. Ibid., 1978, B. 111, № 5, S. 1815.
89. Appel R., Halstenberg M. Angew. Chem., Intern. Ed., 1977, v. 16, № 4, p. 263.
90. Appel R., Halstenberg M., Knoll F. Z. Naturforsch., 1977, B. 32b, № 9, S. 1030.
91. Schmidpeter A., von Griebern T. Ibid., 1978, B. 33b, № 11, S. 1330.
92. Muir K. W., Nixon J. F. Chem. Commun., 1971, № 21, p. 1405.
93. Быков Л. В., Хайкин Л. С. ДАН СССР, 1966, т. 168, № 4, с. 810.
94. Cruikshank D. W. J. Acta Cryst., 1964, v. 17, № 6, p. 671.
95. Shaw R. A. Phosphorus and Sulfur, 1978, v. 4, № 1, p. 101.
96. Bullen G. J., Rutherford J. S., Tucker P. A. Acta Cryst., 1973, v. B29, № 7, p. 1439.
97. Cameron S., Howlett K. D., Prout K. Ibid., 1977, v. B33, № 1, p. 119.
98. Keat R., Manojlovic-Muir L., Muir K. W. Angew. Chem., Intern. Ed., 1973, v. 12, № 4, p. 311.
99. Ibragim E. H. M., Shaw R. A., Smith B. S., Thakur C. P., Bullen G. J., Rutherford J. S., Tuckler P. A., Cameron T. S., Newlett K. D., Prout C. K. Phosphorus, 1971, v. 1, № 3, p. 153.
100. Weiss J., Hartmann G. Z. Z. anorg. allgem. Chem., 1967, B. 351, S. 152.
101. Андрианов В. С., Калинин А. Е., Стручков Ю. Т. Ж. структ. химии, 1977, т. 18, № 2, с. 310.
102. Gibson J. A., Roschenthaler G. V., Schomburg D. Chem. Ber., 1977, B. 110, № 5, S. 1887.
103. Corbridge D. E. C. The Structural Chemistry of Phosphorus. Amsterdam: Elsevier, 1974, p. 352.
104. Калинин А. Е., Андрианов В. Г., Стручков Ю. Т. Ж. структ. химии, 1974, т. 15, № 6, с. 1132.
105. Almenning A., Andersen B., Astrup E. E., Acta Chem. Scand., 1969, v. 23, № 6, p. 2179.
106. Field M., Scheldrick W. S., Stankiewicz T. Z. anorg. allgem. Chem., 1975, B. 415, S. 43.
107. Cox J. W., Corey E. R. Chem. Commun., 1967, № 3, p. 123.
108. Harris R. K., Wazer M. I. M., Schlak O., Schmutzler R., Sheldrick W. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, № 6, p. 517.