

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 диазидифосфетидиновых циклов методом ЯМР ^{31}P и рентгеноструктурного анализа.

Библиография — 108 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

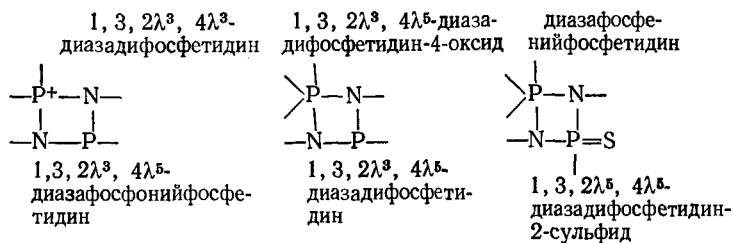
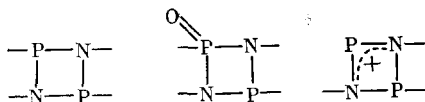
I. Введение	606
II. Получение диазидифосфетидинов	607
III. Строение диазидифосфетидинового кольца	627

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 единообразия, по правилам номенклатуры ИЮПАК [10] их следует называть диазидифосфетидинами;

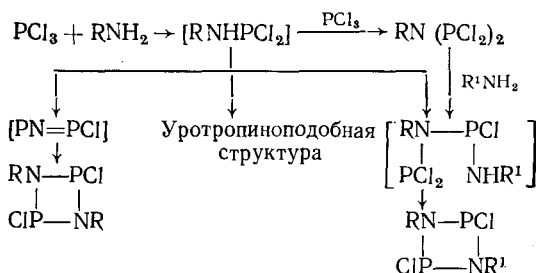


В 1970 г. нами был опубликован обзор по химии четырехчленных циклов с чередующимися атомами азота и фосфора [11]. В данном обзоре использована литература за период с 1969 г. по первую половину 1978 г. включительно.

II. ПОЛУЧЕНИЕ ДИАЗИДИФОСФЕТИДИНОВ

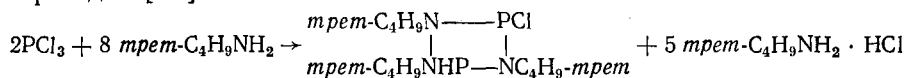
1. Диазидифосфетидины с атомами трехвалентного фосфора

Одним из наиболее универсальных методов синтеза диазидифосфетидинов является реакция аминов или их хлоргидратов с PCl_3 , алкил- и арилдихлорфосфинами, амидодихлорфосфитами и алкилдихлорфосфитами. Процесс получения 1,3,2λ³, 4λ³-дiazидифосфетидинов из PCl_3 может протекать по двум направлениям в зависимости от условий проведения процесса — при избытке PCl_3 или при эквимольных соотношениях реагентов:



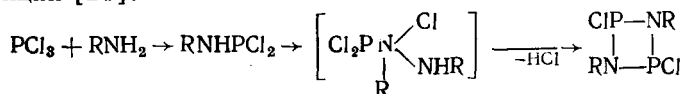
Эта схема подтверждается результатами ряда работ. Реакция анилинов или их хлоргидратов с избытком PCl_3 при температуре до 30° приводит к бис-дихлорфосфиноалкил(арил)аминам [12, 13]. При нагревании бис-дихлорфосфиноариламинов до 100—150° происходит отщепление PCl_3 и образуется, по-видимому, нестабильный иминохлорфосфин, который быстро димеризуется [14]. В работе [15] для синтеза diaзидифосфетидинов 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 алкиламинами образуются соответствующие diaзидифосфетидины [16—19].

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

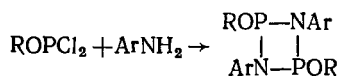


При проведении этой реакции в условиях избытка *трет*-бутиламина выделен продукт полного аминолиза [20]. Так как *трет*-бутиламидодихлорфосфит конденсируется до соответствующего diaзидифосфетидина

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

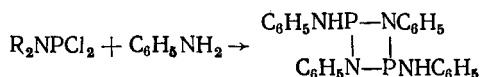


Такому течению реакции способствует наличие у атома N объемных заместителей [20]. В аналогичную реакцию вместо PCl_3 могут быть введены и алкилдихлорфосфиты:

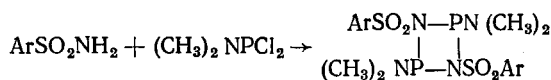


Следует отметить, что Мицунобу и Мукаяма [22], впервые получившие эти соединения, приписали им структуру алкилфенилиминофосфитов, и только в работе [23] строение их было доказано методом ЯМР ^{31}P и масс-спектропии.

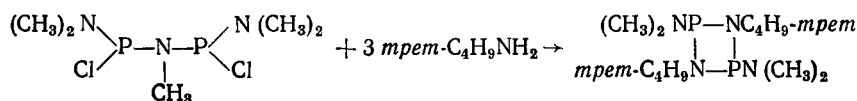
При взаимодействии диалкиламидодихлорфосфитов с анилином получен 1,3-дифенил-2,4-дианилидодиазидифосфетидин [24, 25]:



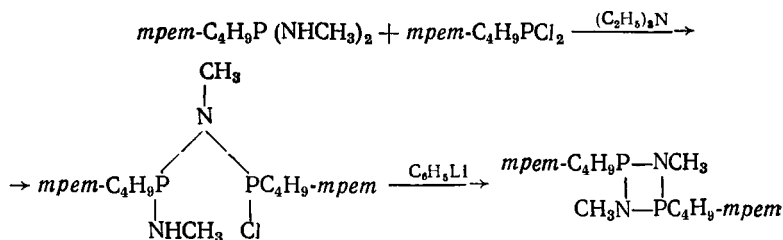
Вместо анилина в этой реакции можно использовать сульфамиды. Так, с 4-толуолсульфамидом в среде пиридина получен с высоким выходом 1,3-бис-(4-толуолсульфонил)-2,4-тетраметилдиамиодиазидифосфетидин [26]:



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



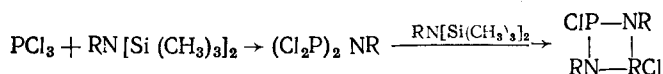
К этим процессам близки реакции диамидов с дихлорфосфинами или с PCl_3 , протекающие по сходному механизму. При взаимодействии *бис*-(метиламидо)-*трет*-бутилфосфонита с *трет*-бутилдихлорфосфином в присутствии триэтиламина выделен амидохлорфосфонит, который при действии фениллития превращен в смесь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



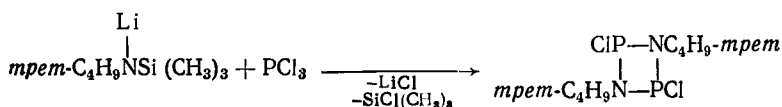
Эту смесь удалось разделить на индивидуальные изомеры. Этот же метод использован для получения 1,3-ди-*трет*-бутил-2-метил-4-хлор- и 1,3-ди-*трет*-бутил-2,4-диметилдiazидифосфетидинов [29].

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

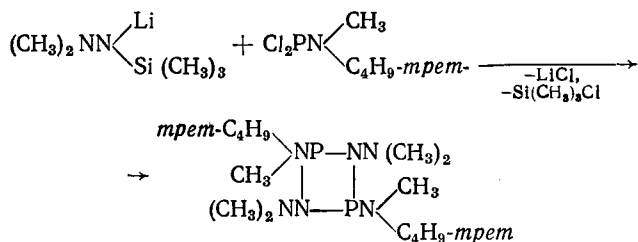
Большие успехи в синтезе diaзидифосфетидинов с R^{III} в последние годы связаны с применением триметилсилилированных аминов. Показано [14, 20, 30], что гептаметилдисилазан и фенилгексаметилдисилазан при взаимодействии с PCl_3 в соотношении 1 : 1 образуют метил- и фенил-*бис*-дихлорфосфиноамины. С избытком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



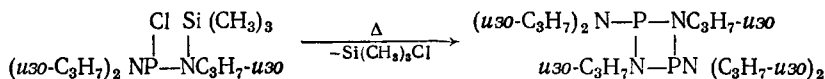
Взаимодействием *трет*-бутилтриметилсиламида лития с PCl_3 получен 1,3-ди-*трет*-бутил-2,4-дихлор-1,3,2 λ^3 , 4 λ^3 -diazидифосфетидин [20, 21].



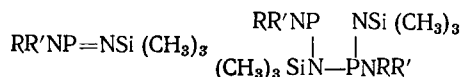
Литиевое производное N,N-диметил-N'-триметилсилилгидразина с метил-*трет*-бутиламидодихлорфосфитом легко превращается в соответствующий diaзидифосфетидин [31]:



При термоллизе N-триметилсилил-N,N',N'-триизопропилдиамидохлорфосфита отщепляется триметилхлорсилан и образуется смесь *цис*-*транс*-изомеров замещенного diaзидифосфетидина [32]:

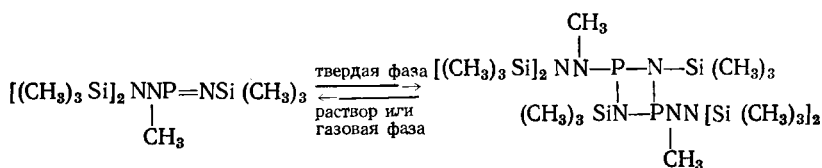


Координационно-ненасыщенные аминоинофосфины с успехом используются в синтезе diaзидифосфетидинов. Например, N,N',N'-*трис*-триметилсиламиноинофосфин и N,N-диизопропил-N'-триметилсилиламиноинофосфин димеризуются в соответствующие diaзидифосфетидины [33, 34]:

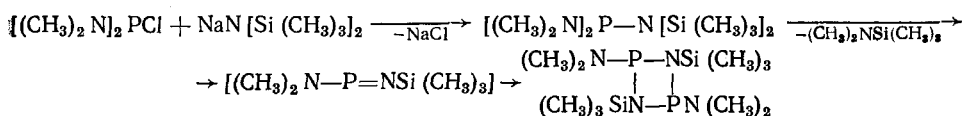


N,N,N''-*трис*-(триметилсилил)-N'-метилгидразиноинофосфин, существующий в растворе и в газовой фазе в виде мономера, при удалении

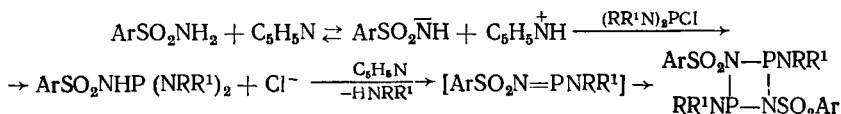
растворителя димеризуется в диазидифосфетидин [34]:



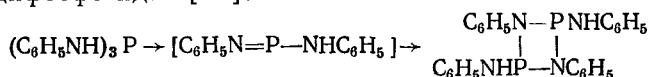
По-видимому, и при некоторых других реакциях получения диазидифосфетидинов происходит промежуточное образование аминоксифосфинов, например, при взаимодействии тетраметилдиамидохлорфосфита с натриевой солью гексаметилдисилазана [35—37]:



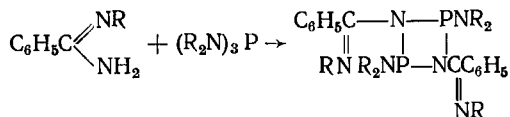
По сходной схеме реагируют и арилсульфамиды с замещенными диамидохлорфосфитами в присутствии пиридина [26]:



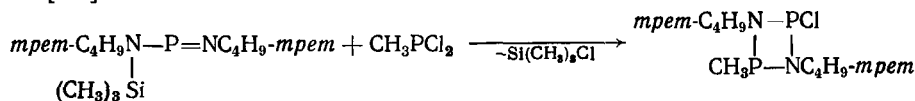
При термическом распаде трианилидофосфита (110°, толуол) происходит отщепление одной молекулы анилина и образуется соответствующий диазидифосфетидин [38]:



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



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

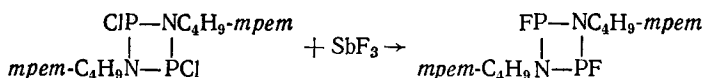


Как правило, 1,3,2λ³,4λ³-диазидифосфетидины образуются в виде смеси *цис-транс*-изомеров, хотя некоторые диазидифосфетидины с объемными заместителями у атомов азота получаются в *цис*-форме [35]. После многочасового нагревания в 1,2-дихлорбензоле при 100° происходит изменение изомерного состава смеси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

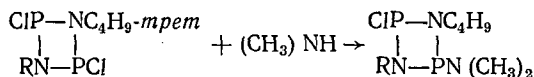
Спектроскопия ЯМР ^{31}P является удобным методом для установления *цис*- и *транс*-строения диазадифосфетидинов. *цис*-Изомерам соответствует сигнал в области ~ -100 м. д., для *транс*-изомеров наблюдается сдвиг сигнала в область слабых полей (от $-180 \div -220$ м. д.) [23, 33, 35].

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

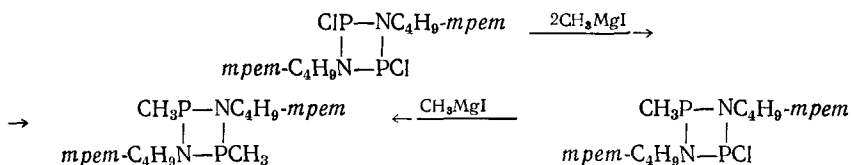
Следующая группа методов синтеза 1,3,2 λ^3 ,4 λ^3 -диазадифосфетидинов — это реакции замещения атомов галогена нуклеофильными или электрофильными реагентами. 2,4-Дихлордиазадифосфетидины обменивают [41] атомы хлора на фтор при обработке SbF_3 .



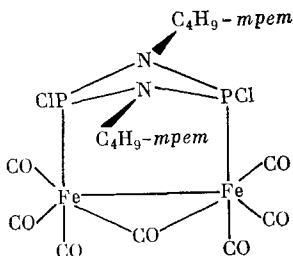
Атомы хлора также легко замещаются различными нуклеофилами. Так, при обработке 1,3-ди-*трет*-бутил-2,4-дихлордиазадифосфетидина избытком диметиламина образуется смесь соответствующих *цис-транс*-изомеров [15]. При реакции с диэтиламином или с *трет*-бутиламином образуются только *цис*-изомеры. При взаимодействии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



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



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

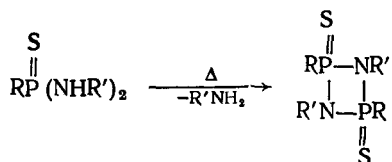


В спектре ЯМР ^{31}P этого соединения по сравнению с исходным диазидифосфетидином наблюдается химический сдвиг сигнала в сильное поле от -207 м. д. до $+17$ м. д. [36].

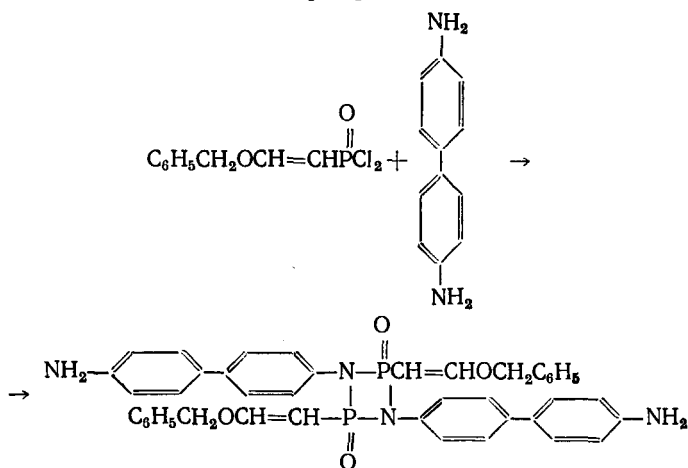
Комплексы, полученные из одной молекулы 1,3-бис-триметилсилил-2,4-бис-диметиламинодиазидифосфетидина и двух молекул пентакарбонила хрома или молибдена, имеют *транс*-расположение заместителей [36]. Для этих соединений по сравнению с 1,3,2 λ^3 ,4 λ^3 -диазидифосфетидином наблюдается сдвиг сигнала в спектре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

2. Диазидифосфетидины с атомами тетракоординационного фосфора

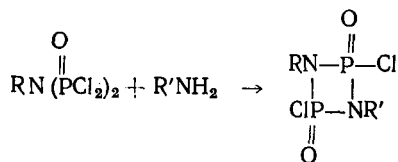
Традиционным методом синтеза диазидифосфетидинов с атомами P^{V} является пиролиз ди- и триамидов кислот фосфора [11]. Этот метод использован для получения изомерных 1,3-диэтил-2,4-дифенил- [43, 44] и 1,2,3,4-тетрафенил-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -диазидифосфетидин-2,4-дисульфидов [45]:



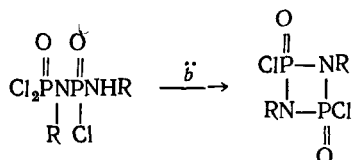
Другой традиционный метод — реакция дихлорангидридов кислот фосфора с первичными аминами или анилинами [11]. Он применен в работе [46] для синтеза 1,3-бис-[4-(4-аминофенил)фенил]-2,4-бис-(бензилоксивинил)-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -диазидифосфетидин-2,4-диоксида.



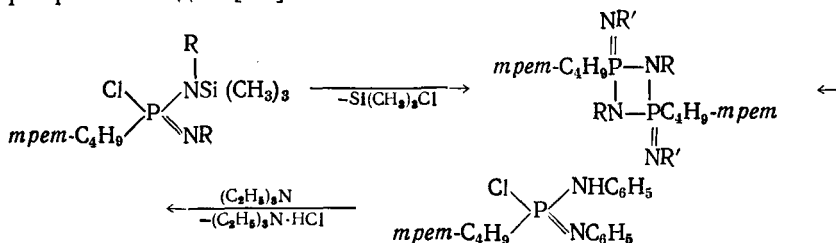
Как развитие этой реакции, для получения 1,3-несимметричнозамещенных диазидифосфетидин-2,4-диоксидов разработан метод циклизации *N,N*-бис-(дихлорфосфинил)-*N*-алкил(арил)аминов действием первичных аминов [19, 27].



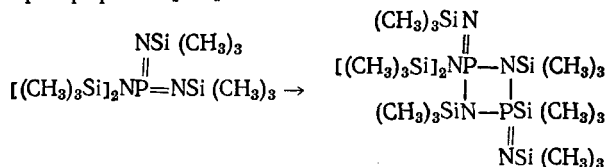
С тиофосфинилпроизводными реакция идет значительно труднее. Во всех случаях образуются смеси *цис-транс*-изомеров. Ациклические дифосфазаны могут быть превращены в диазидифосфетидины действием оснований [20]:



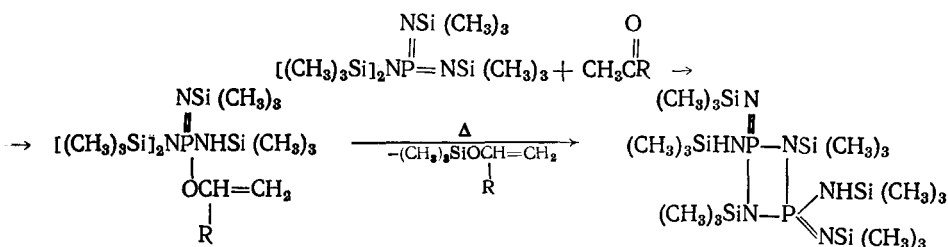
Производные диазидифосфетидин-2,4-диимида получены из замещенных хлорфосфинилимидов [47].



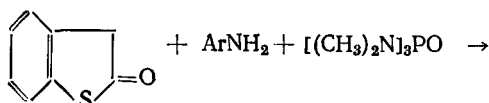
Полностью силилированный по атомам азота 2,4-диаминодиазидифосфетидин-2,4-диимид образуется при димеризации соответствующего аминодииминофосфорана [48]:

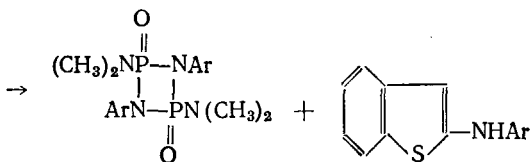


Для получения гексатриметилсилилдиазидифосфетидина *тетра-кис-триметилсилиламинодииминофосфоран* подвергают взаимодействию с ацетоном или ацетофеноном с последующим отщеплением триметилсилилвиниловых эфиров и димеризацией в вакууме при нагревании [49]:



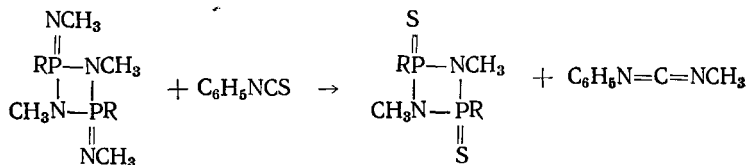
Интересен метод синтеза 1,3-диарилдизаидифосфетидин-2,4-диоксидов взаимодействием 2-оксидигидробенз [b] тиофена и анилинов в среде гексаметилтриамидофосфата [50]; выход конечных продуктов составляет 70—80%.



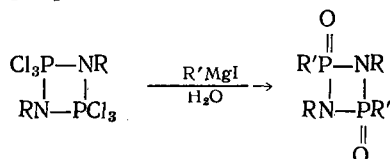


Другие методы синтеза диазадифосфетидин-2,4-дихалькогенидов, диимидов и имидоксимов связаны с реакциями присоединения или замещения при атомах фосфора диазадифосфетидинового ядра. Реакции присоединения серы, селена, теллура [29, 35, 40] и триметилсилилазида, а также реакции окисления оксидами азота или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

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



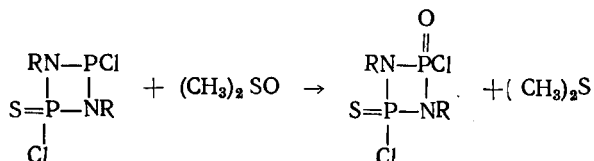
При реакции 1,3-дифенил- или 1,3-ди-*m*-толилгексахлорциклодифосфазанов с этил- или фенилмагниийодидами с последующим разложением водой получены соответствующие диазадифосфетидин-2,4-диоксиды (выход 48—69%) [51].



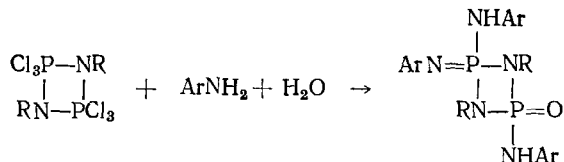
Аналогично реагирует этилмагниийодид с 1,3-ди-*o*-хлорфенил- и ди-*o*-толилгексахлордиазадифосфетидинами; однако кроме соответствующих диоксидов образуются в небольшом количестве 1,3-ди-*o*-хлорфенил-2,2,4,4-тетраэтил-2,4-диоксидиазадифосфетидин и 1,3-ди-*o*-толил-2,4,4-триэтил-4-оксидиазадифосфетидин-2-оксид [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 *цис-транс*-изомеров несимметричных по Р диазадифосфетидин-2-оксид-4-сульфидов [20]:

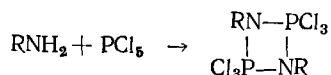


Диазидифосфетидин-2-имино-4-оксиды получены при аминолитзе гексахлордизидифосфетидинов анилинами в присутствии влаги [52]:

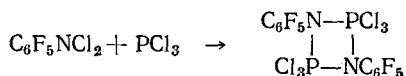


3. Дизидифосфетидины с атомами пентакоординационного фосфора

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

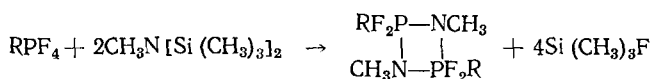


Другим интересным методом получения соединений такого рода является реакция окислительного иминирования треххлористого фосфора N,N-дихлорперфторариламинами [55]:

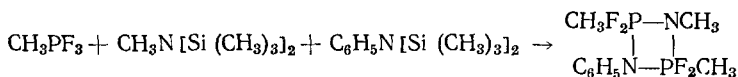


Наиболее интересные и важные результаты при изучении химии дизидифосфетидинов с P^V получены на примере фторированных производных и полициклических соединений, содержащих дизидифосфетидиновый фрагмент.

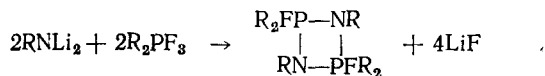
Для синтеза фторзамещенных дизидифосфетидинов Шмутцлер и сотр. разработали ряд оригинальных методов. Реакция алкил(арил)-тетрафторфосфоранов или диалкил(диарил)трифторфосфоранов с гептаметилдизилазаном является удобным способом получения фторированных дизидифосфетидинов [56, 57]:



Этим путем был получен и несимметричный дизидифосфетидин [58]

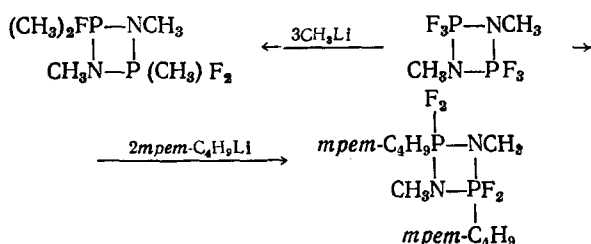


Вместо дизилазанов можно использовать литиевые производные алкиламинов [59]

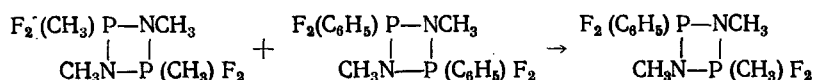


1,3-Диметил-гексафтордизидифосфетидины при взаимодействии с металлоорганическими соединениями обменивают атомы фтора на ал-

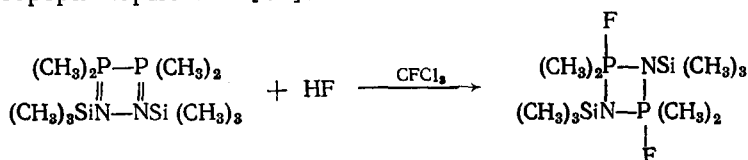
кильные радикалы [57—59].



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]:



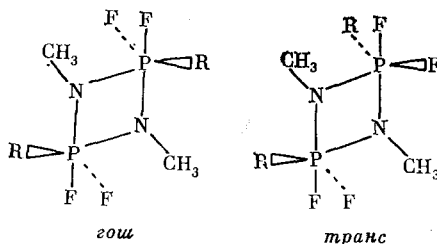
Аппель с сотр. совершенно неожиданно получили диазадифосфетидин при гидрофторировании силилированного бис-иминофосфорана в среде фтортрихлорметана [60]:



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
$J_{\text{P-P}}, \text{Гц}$	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 ($-40 \div -60^\circ$) удастся 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-дiazидфосфетидинов при $-60 \div -70^\circ$ [56]

Алкил	CH ₃	CH ₂ Cl	CHCl ₂	CCl ₃
<i>гош</i>	-51,2	-56,9	-64,8	-59,0
<i>транс</i>	-47,4	-53,1	-62,1	-60,7

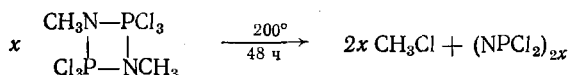
ТАБЛИЦА 2

Соотношение *гош-транс*-изомеров в ряду 1,3-диметил-2,4-диалкил-2,2,4,4-тетрафтор-1,3,2,4,4λ⁵, 4λ⁵-дiazидфосфетидинов [56, 57]

Алкил	CH ₃	C ₂ H ₅	изо-C ₃ H ₇	трет-C ₄ H ₉	CH ₂ Cl	CHCl ₂	CCl ₃
Содержание <i>транс</i> -изомера, %	47	56	61	92	57	71	76

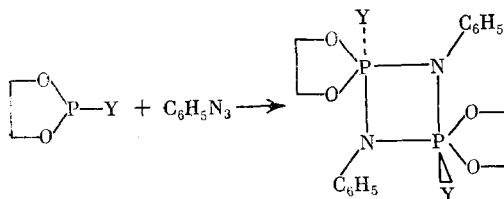
алкилтетрафтордiazидфосфетидинов процент содержания *транс*-изомера возрастает с увеличением разветвленности алкильного радикала (см. табл. 2) [56, 57].

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



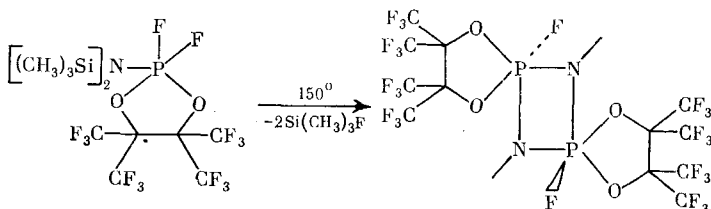
Его гексафторный аналог после нагревания (130° , в запаянной трубке) образует тетрамер; кроме того, из остатка выделена соль состава $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_6^+\text{PF}_6^-$ [62—64].

Кабачник, Гиляров и Тихонина [65—68] провели подробное исследование условий образования diaзидфосфетидинового 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, тиозфиры и фториды превращаются в трициклические диспиродiazидфосфетидины:

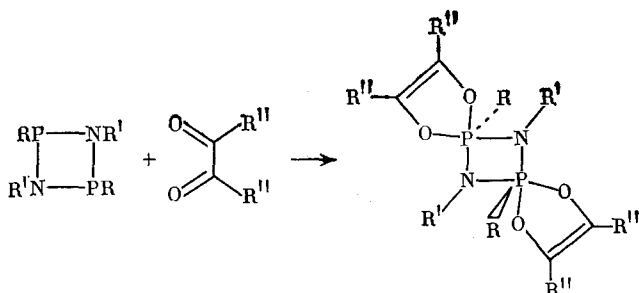


Наличие в спектрах ЯМР ^{31}P в области 58—59 м. д. двух сигналов с разностью химических сдвигов 0,47—0,63 м. д. объясняется наличием двух стереоизомеров, возникновение которых обусловлено псевдовращением у атома фосфора в растворе.

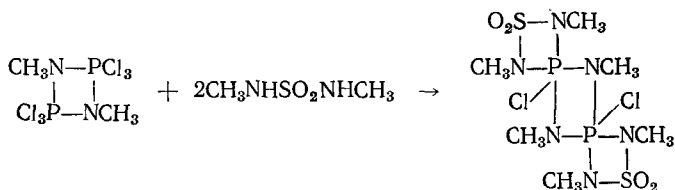
Такая же трициклическая система получена [69] при нагревании бис-триметилсилиламиноперфторпинаколилдифторфосфорана при 150°:



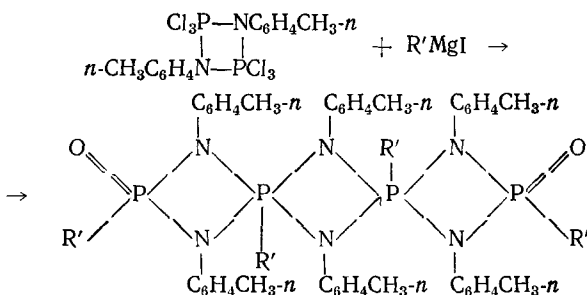
Трициклические ди-спиро-1,3,2λ⁵,4λ⁵-диазадифосфетидины образуются также при присоединении α-дикетонов к 1,3,2λ³,4λ³-диазадифосфетидинам [23, 37]:



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

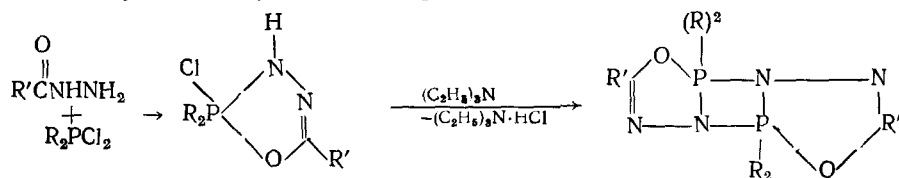


или при реакции 1,3-ди-*n*-толилгексахлордиазадифосфетидина с этил- или фенилмагнийдидами [51]:



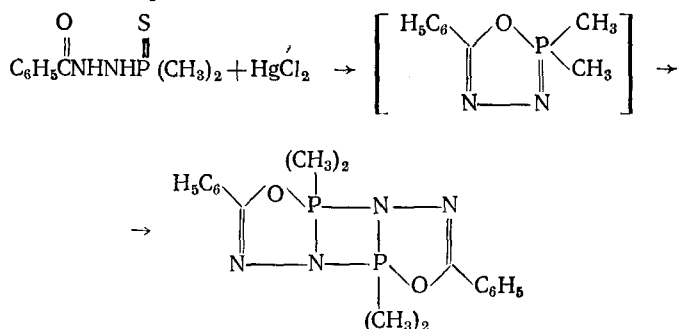
Интересные исследования по синтезу конденсированных гетероциклических систем, содержащих диазадифосфетидиновый цикл, проведены Кабачником с сотр. [65, 66, 69] и Шмидпeterом с сотр. [71—73]. В результате реакции хлорфосфоранов (CH₃)_nPCl_{5-n}, *n*=0—2, дифенилтрихлорфосфорана, хлорангидридов диметил- и дифенилфосфоновых кислот с ацилгидразинами с последующей обработкой образующихся 2-хлор-

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

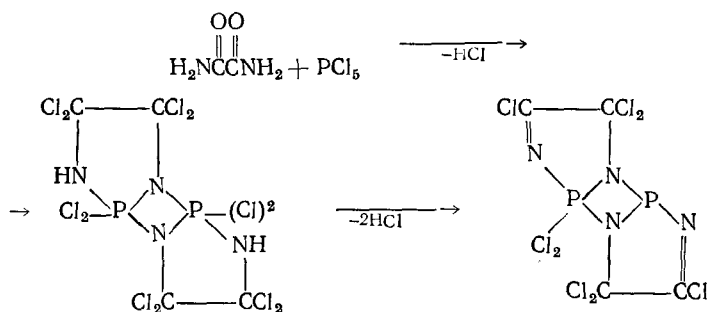


Атомы галогена при фосфоре могут быть замещены на алкокси- или феноксигруппы.

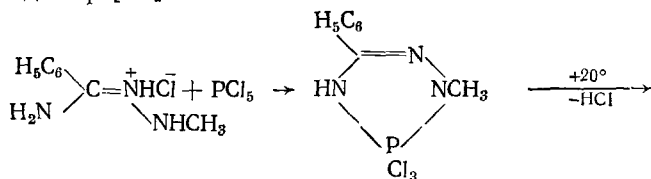
Та же трициклическая система получена при обработке N-бензоил-N'-диметилдитиофосфинилгидразина сулемой и триэтиламином. Реакция идет через промежуточное образование 1,3,4,2-диазафосфола с последующей циклодимеризацией [74]:

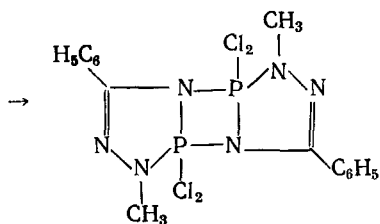


Близкие по строению трициклические системы, содержащие диазидифосфетидиновый фрагмент, получены взаимодействием оксамида с избытком PCl_5 в дихлорэтане при 50—55° [75]:



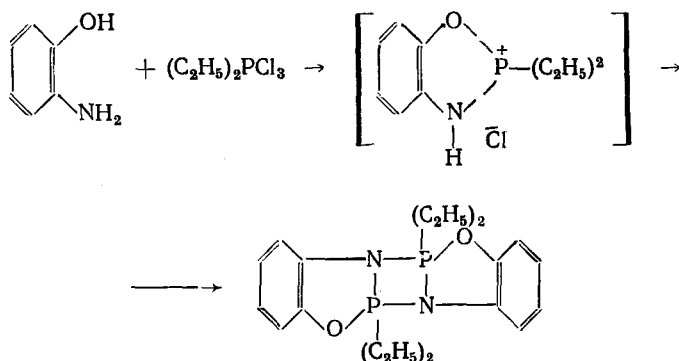
или при обработке хлоргидрата N-метилбензамидразона PCl_5 . При проведении реакции при 0° образуется 3,3,3-трихлор-1,2,4,3λ⁵-триазафосфол, который при 20° отщепляет хлористый водород и превращается в трициклический димер [76]:



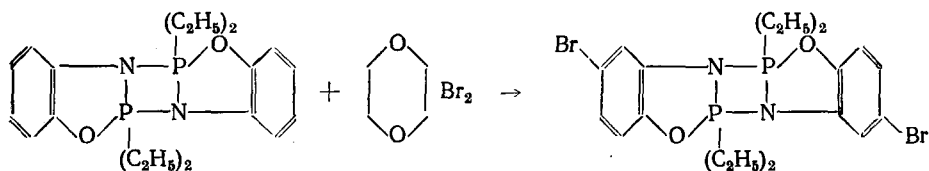


При действии PCl_5 или R_2PCl_3 на *o*-аминофенол образуются димерные 1,3,2-оксазафосфолы [65, 77, 78].

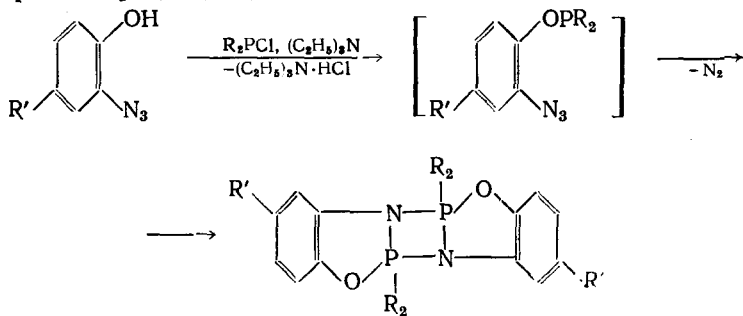
В качестве промежуточного продукта в реакции с диэтилхлорфосфораном выделен хлоргидрат бенз-1,3,2-оксазафосфолы, который при действии триэтиламина переходит в соответствующий циклический продукт [65]:



P,P,P',P' -Тетрахлорпроизводные легко вступают в реакции замещения атомов хлора на алкокси- и феноксигруппы. P,P,P',P' -Тетраэтилпроизводное бромруется диоксандибромидом в фенильное ядро [65].

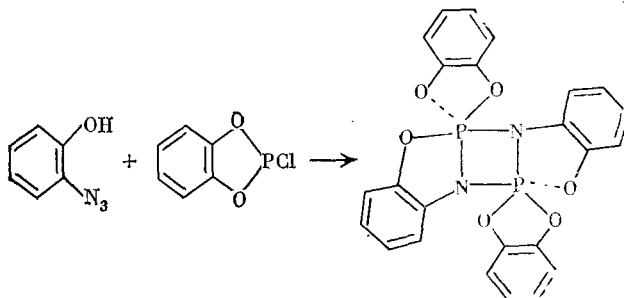


Та же пентациклическая система получена реакцией *o*-азидофенолов с диалкилхлорфосфитами, диалкилхлорфосфинами и тетраалкилдиамидохлорфосфитами [65, 66, 79]:



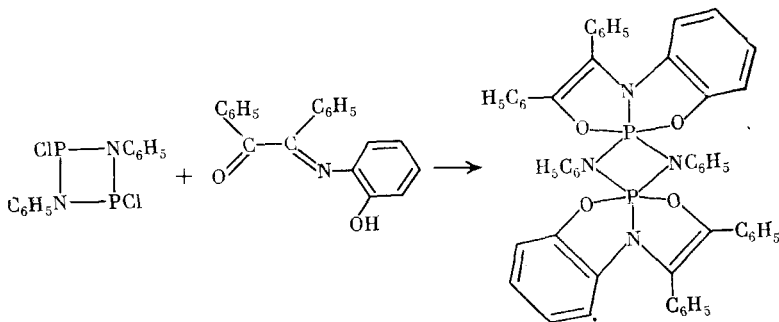
Первая стадия проводится при 0°, вторая (после отделения хлоргидрата триэтиламина) при 20°.

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



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

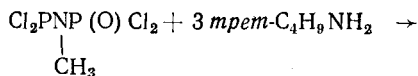
Реакция 1,3-дифенил-2,4-дихлор-1,3,2λ³,4λ³-дiazидифосфетидина с *o*-оксифенилиминодипбензоилом приводит к пентациклическому фосфорану [80]:

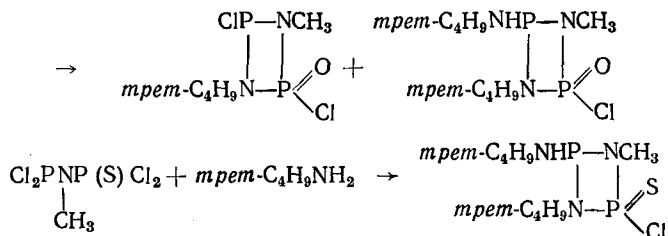


который в спектре ЯМР ³¹P имеет только один сигнал при —50,5 м. д. Это согласуется с тем, что исходный diaзидифосфетидин находится в *цис*-форме и замещение у обоих атомов фосфора проходит стереоспецифично [80].

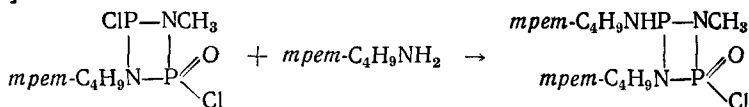
4. Диазидифосфетидины, содержащие атомы трехвалентного и тетракоординационного или пентакоординационного фосфора

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



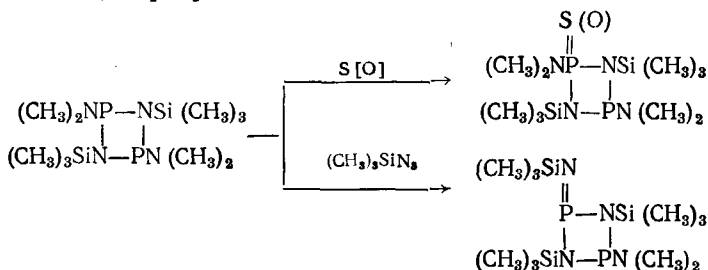


При аминоллизе 2,4-дихлор-1,3,2λ³,4λ⁵-диазадифосфетидин-2-оксида и -2-сульфида (в виде смеси изомеров) трет-бутиламином происходит замещение атома хлора при Р^{III} и наблюдается изменение изомерного состава полученных продуктов: причина последнего явления пока неизвестна [27]:

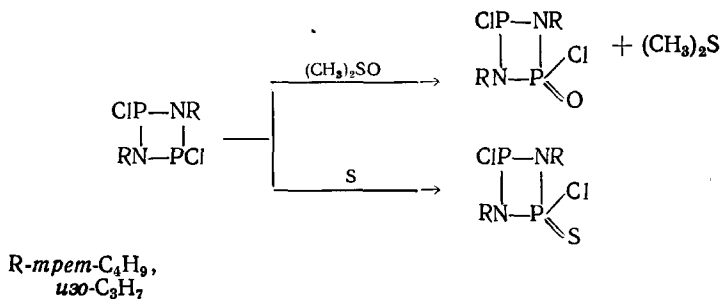


Координационно-ненасыщенный N,N,N'-трис - триметилсилиламино-иминофосфин вступает в реакцию (2+2)-циклоприсоединения с тетра-кис-триметилсилиламинодииминофосфораном и образует замещенный 1,3,2λ³,4λ⁵-диазадифосфетидин [81]. На основании структурных данных можно полагать, что неподеленная пара электронов при атомах фосфора в диазадифосфетидинах обладает в высокой степени s-характером [82, 83]. Диазадифосфетидины, содержащие два атома Р^{III}, в мягких условиях присоединяют 1 моль серы, селена или теллура, давая соответствующие несимметричные диазадифосфетидин-4-сульфиды, 4-селениды или 4-теллуриды [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].

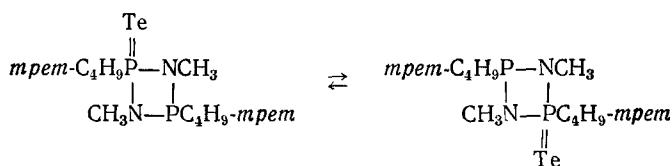


Изопропил- и втор-бутилпроизводные 1,3,2λ³,4λ³-диазадифосфетидинов подвергаются контролируемому окислению диметилсульфоксидом и серой; при этом образуется диазадифосфетидин-2-оксиды и 2-сульфиды [20]:

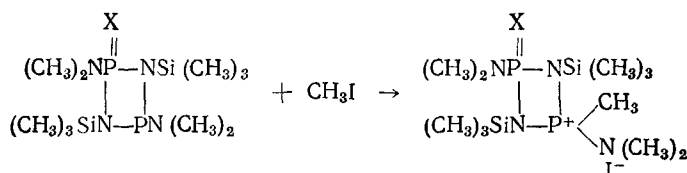


Полученные соединения термически стабильны и могут быть очищены вакуумной перегонкой.

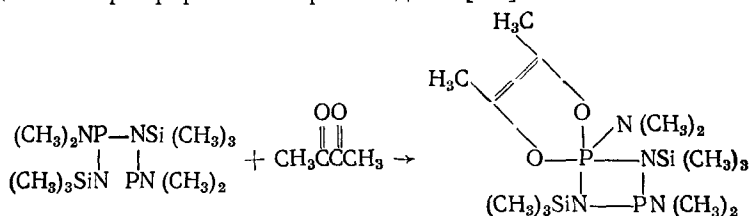
При изучении температурной зависимости спектров ЯМР ^1H и ^{31}P *цис*-1,3-диметил-2,4-ди-*трет*-бутил-1,3,2 λ^3 ,4 λ^5 -дiazидифосфетидин-4-теллурида показано существование динамического равновесия [84].



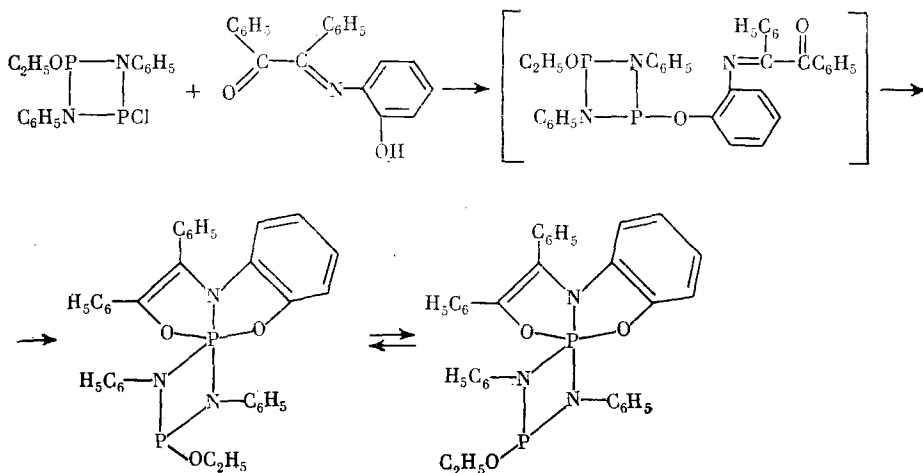
Соответствующие моносульфид и монотриметилсилилимид легко алкилируются иодистым метилом и образуют производные 1,3-диза-2-фосфоний-4-фосфетидина [35].



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

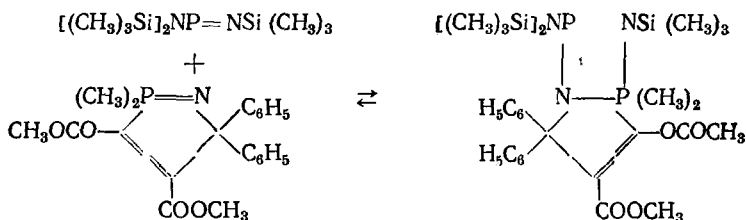


Сходная реакция наблюдалась и в случае *о*-оксифенилиминодибензоила [80].

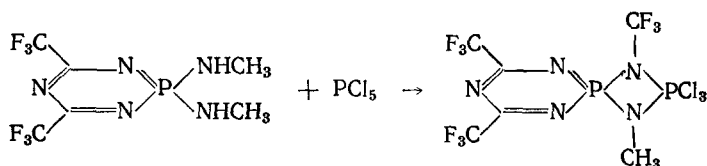


При этом трициклический продукт существует в виде смеси *цис-транс*-изомеров. Вначале, вероятно, происходит замещение атома хлора, и затем внутримолекулярное циклоприсоединение [80].

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

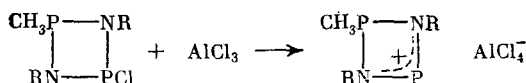


Спиросоединение, содержащее шестичленное и четырехчленное кольца, получают [85] реакцией 2,2-бис-(метиламино)-1,3,5,2-триазафосфорина с PCl_5



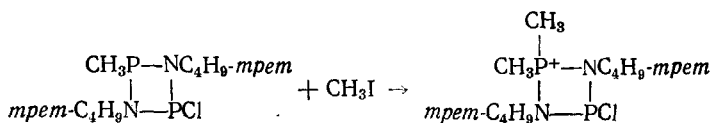
5. Диазфосфений- и диазфосфонийфосфетидины

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. ($^2J_{\text{P-P}}=36$ 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].

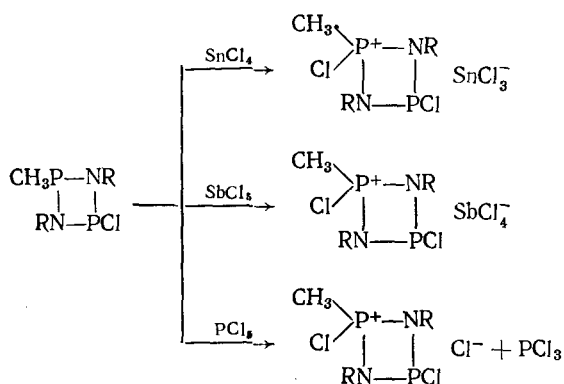


Циклические диазфосфонийфосфетидиновые соли получены также при алкилировании 1,3-дитриметилсилил-2,4-бис-(диалкиламино)-

1,3,2λ³,4λ⁵-диазидифосфетидинов избытком иодистого метила при —70° Методом ЯМР ³¹P и ПМР исследован их изомерный состав; продукты реакции представляют собой в большинстве случаев чистые *цис*-изомеры; после нагревания их при 100—130° в течение трех суток в смеси преобладает *транс*-изомер [35].

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

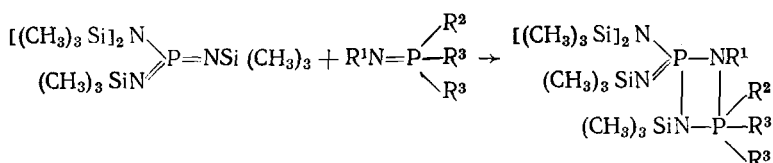
Соли диазонийфосфетидина образуются также и при реакции 1,3-дигет-трет-бутил-2-хлор-4-метил- или 2,4-диметил-1,3,2,4-диазидифосфетидинов с кислотами Льюиса (SbCl₅, SnCl₄ и PCl₅). Во всех случаях вначале образуются аддукты 1 : 1, которые затем перегруппировываются в соли; при этом анион PCl₄⁻ распадается на PCl₃ и Cl⁻ [86].



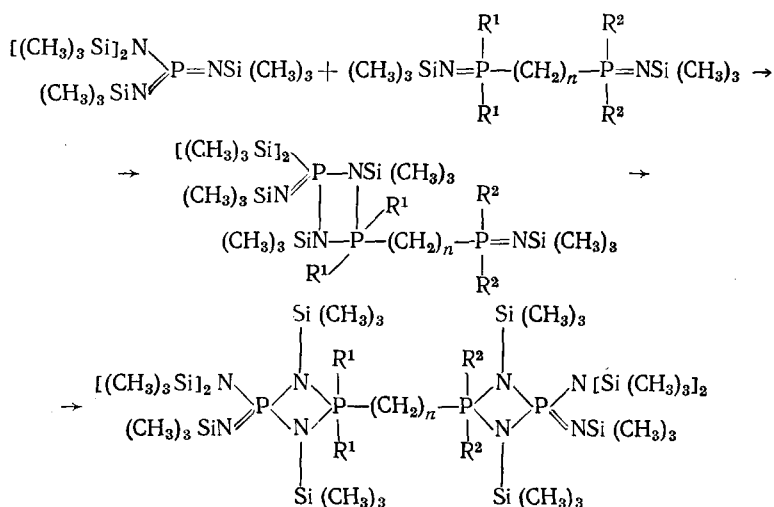
Спектры ЯМР ³¹P этих веществ содержат дублетные сигналы P^{IV} в области —70 ÷ —80,0 м. д.

6. Диазидифосфетидины с атомами тетра- и пентакоординационного фосфора

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



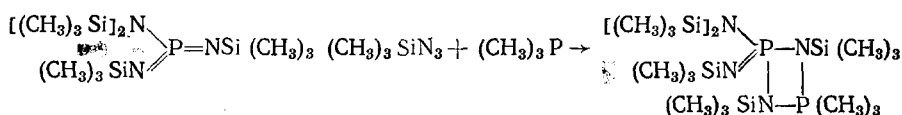
В эту реакцию введен ряд других фосфиниминов [89], а также меченый ¹⁵N N-метил-трис-диметиламинофосфинимин [90]. Этот принцип циклизации перенесен и на алкилен-бис-фосфинимины [88].



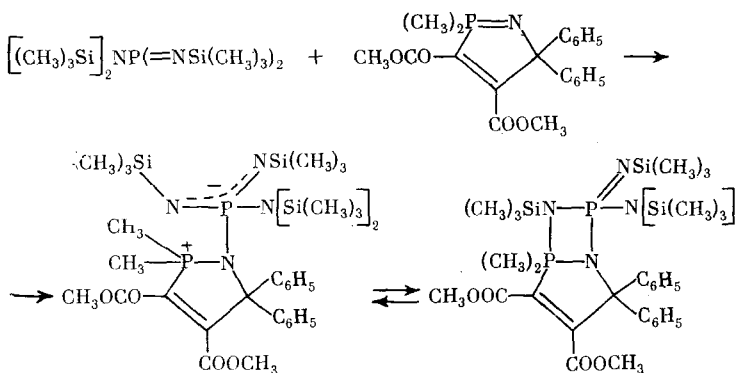
N-трет-Бутилтрифенилфосфинимин и N-триметилсилил-трис-(диметил-амино)фосфинимин не вступают в эту реакцию даже при многочасовом нагревании.

Для силилированного метилен-бис-(метилфенилфосфинимина) удастся 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 триметилсилилазида и силилированного аминодиаминофосфорана с триметил- и трифенилфосфинами [88].

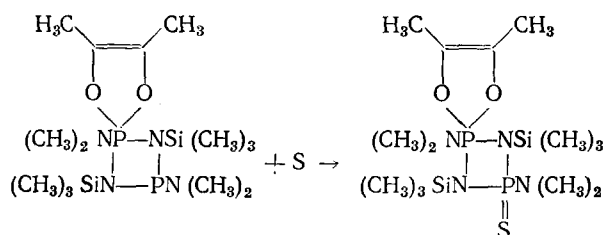


Реакцией азодифосфора с аминодиаминофосфораном получен бициклический аддукт (2+2)-циклоприсоединения.



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

единением серы к соответствующему производному P^{III} .



III. СТРОЕНИЕ ДИАЗИДИФОСФЕТИДИНОВОГО КОЛЬЦА

Для изучения структуры диазидифосфетидинового 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-дiazидифосфетидина [92]. Длина связи P—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-1,3,2λ³,4λ⁵-дiazидифосфетидина связь P—N (1,727 Å) [33] по своей длине приближается к простой P—N-связи в $\text{H}_3\text{N}^+\text{P}(\text{O})_3^{2-}\text{Na}^+$ (1,77 Å) [94]. В обеих молекулах углы одинаковы: $\angle \text{N} - \text{P} - \text{N} = 82,5^\circ$, $\angle \text{P} - \text{N} - \text{P} = 97,5^\circ$.

Результаты рентгенографических исследований нескольких молекул диазидифосфетидиндиоксидов и дисульфидов приведены в табл. 3. Следует отметить, что в молекулах диазидифосфетидинов расстояния P...P 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 P...P- и N...N-взаимодействия [95]. Более сильное P...P-отталкивание объясняет наличие острого угла при атомах фосфора [96].

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

ТАБЛИЦА 3

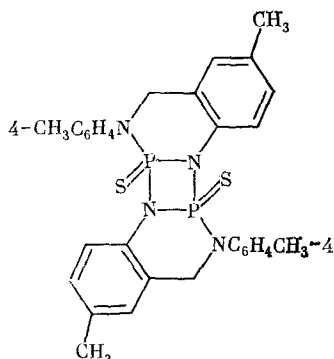
Длины связей и величины углов 1,3,2λ³, 4λ³-дiazидифосфетидинов и 1,3,2λ⁵, 4λ⁵-дiazидифосфетидин-4-оксидов и 4-сульфидов

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) ₃ 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].

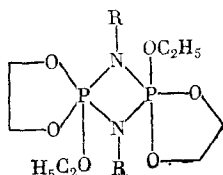
Результаты определения длин связей и величин углов для 1,3,2λ⁵,4λ⁵-диазадифосфетидинов, полученные различными авторами, приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

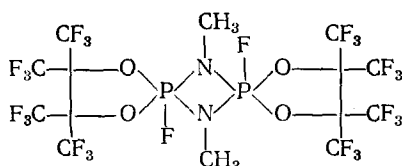
Длины связей и величины углов планарных 1,3,2λ⁵, 4λ⁵-диазадифосфетидинов

Формула	Длина связи P—N, Å		Угол, °		Ссылки
	аксиальная	экваториальная	N—P—N	P—N—P	
$[(CCl_3)_2P-NCH_3]_2$	1,742	1,621	79,9	100,1	[61, 94]
$(F_3P-NCH_3)_2$	1,735	1,595	77,2	102,9	[105]
$[(C_6H_5)_2F_2P-NCH_3]_2$	1,750	1,631	79,8	100,2	[105]
$[(C_6H_5)_2F_2P-NCH_3]_2$	1,78	1,64	80,6	99,4	[107]
$[(C_6H_5)_2FP-NCH_3]_2$	1,779	1,654	78,6	101,8	[108]

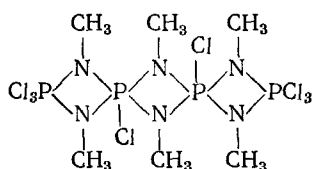
Молекула *транс*-1,3-ди-*n*-толил - 2,4-диэтоксиг - 2,4-бис-(этилендиокси) - 1,3,2λ⁵,4λ⁵-диазадифосфетидина имеет центрально-симметричное строение, и потому взаимная ориентация диоксафосфоланового цикла и центрального четырехчленного азот-фосфорного цикла соответствует *транс*-конфигурации. Две связи 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 *цис*-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 диспиродиазидифосфетидинов:

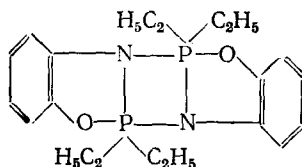


(длина связи P—N аксиальной 1,787 Å, P—N экваториальной 1,626 Å, $\angle \text{N—P—N} = 84,1^\circ$, $\angle \text{P—N—P} = 95,9^\circ$ [102]) и



(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 $1,2^\circ$ 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-дiazидифосфетидинов, 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 — diaзидифосфетидиновый и оксазофосольный [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. Жмурова И. Н., Курсанов 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. Гранов 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., Dronsfield 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. Grimm 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., Dronfsfield 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. Commun.*, 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. Нифантьев 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., Кожаметова 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. Vestager 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., Полумбрик О. М., Марковский Л. Н., Саенко Е. П., Фурик 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. Commun.*, 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., Rupport I. *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., Utvary K., Kanamuelier J. M. *Monatsch. Chem.*, 1977, B. 108, № 5, S. 1093.
64. Utvary 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., Lubert J., Schomburg D., Sheldrick 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., Lubert J. Chem. Ber., 1975, B. 108, № 3, S. 820.
74. Schmidpeter A., Lubert J., Griegern 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., Lubert J., Tautz H. Angew. Chem., 1977, B. 89, № 7, S. 554.
77. Schmidpeter A., Lubert J. Phosphorus, 1974, v. 5, № 1, p. 55.
78. Schmidpeter A., Lubert 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. exper. 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., Glemser 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 Griegern T. Ibid., 1978, B. 33b, № 11, S. 1330.
92. Muir K. W., Nixon J. F. Chem. Commun., 1971, № 21, p. 1405.
93. Вилков 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., Röschenhtaler 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. Fild M., Sheldrick 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.