

УДК 541.11 : 542.952.1 : 547.1.118

АЗИДЫ КИСЛОТ ФОСФОРА

Гиляров В. А.

Обобщены данные о синтезе, химических и физических свойствах азидов кислот фосфора.
Библиография — 100 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1579
II. Синтез	1579
III. Химические свойства	1585
IV. Физиологическая активность	1596
V. Физические свойства	1597

I. ВВЕДЕНИЕ

Хотя первые азиды кислот фосфора (АКФ) описаны в 1953 году [1, 2], основное число работ по их синтезу и изучению свойств приходится на последние 15—20 лет. Получил значительное развитие синтез АКФ, показана доступность, а в подавляющем большинстве случаев и высокая устойчивость этих соединений, что выгодно отличает их от других азидов, например от арилазидов.

По химическим свойствам АКФ весьма близки к арил-, алкил- и сульфонилазидам, АКФ легко вступают в реакцию Штаудингера. Взаимодействие АКФ с производными трехвалентного фосфора сделали вполне доступным новый класс имидофосфорных соединений — веществ, содержащих группировку $\text{P}=\text{N}-\text{P}(X)$, где $X=0$ или S . При

фотолизе АКФ образуются нитрены, способные к различным превращениям, в частности, в некоторых случаях радикалы, связанные с фосфором, мигрируют к азоту, т. е. протекает реакция, аналогичная реакции Курциуса. АКФ присоединяются к непредельным соединениям. С другой стороны, азидная группа в АКФ обнаруживает свойства псевдогалогена и способна замещаться на другие группировки в реакциях с нуклеофильными реагентами. Изучение химических свойств АКФ позволило установить тонкие отличия их от других азидов, например от сульфонилазидов. Таким образом, по богатству превращений АКФ стоят на одном из первых мест среди производных кислот фосфора.

В последнее время один из АКФ — дифенилазидофосфат — нашел широкое применение в органическом синтезе (получение пептидов, алкилазидов и др.).

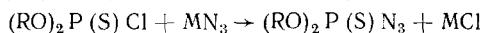
Имеется небольшое число обзоров по АКФ [3—5]. В первый обзор [3] включены только азиды со связью фосфор — углерод. Последний обзор [5] является наиболее полным, но охватывает литературу лишь до 1973 г. Фундаментальные монографии [6, 7] по органическим соединениям фосфора лишь кратко касаются АКФ. Поэтому возникла необходимость написания настоящего обзора, в котором приведены синтезированные АКФ с указанием метода синтеза, выхода и констант.

II. СИНТЕЗ

Главным методом получения АКФ является замена атома хлора в соответствующих хлорангидридах на азидную группу. Незначительное развитие получили методы, основанные на использовании ангидридов и гидразидов кислот фосфора.

1. Из хлорангидридов кислот фосфора

Для замены атома хлора в хлорангидридах кислот фосфора используют азиды металлов (главным образом азид натрия, реже — азид лития) или элементоорганические азиды, в которых азидная группа достаточно подвижна (триметилсилиазид или АКФ).



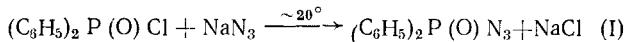
В случае азида натрия предложены различные растворители: ацетон [1,8—10] (метод *a*), пиридин [11—14] (метод *b*), ацетонитрил [9, 15] (метод *c*), ДМФА [16] (метод *d*), вода [2] (метод *d*), этиловый спирт [17] (метод *e*), хлористый метилен [18] (метод *ж*). С азидом лития реакцию проводят без растворителя [19], в ацетонитриле [20, 21] (метод *з*) или в ТГФ [22] (метод *и*). Наиболее общим методом синтеза АКФ оказалась реакция с концентрированным раствором триэтиламмонийазида в хлороформе [23, 24] (метод *к*). В таблицах 1—7 приведены синтезированные АКФ с указанием метода синтеза, выхода и констант.

ТАБЛИЦА 1

Азиды кислот трехвалентного фосфора

Формула	Метод синтеза	Выход, %	<i>t</i> _{кип.} , °C (мм рт. ст.)	<i>t</i> . пл., °C	Ссылки
P(N ₃) ₃	<i>в</i>	97	—	—	[25]
[(изо-C ₃ H ₇) ₂] ₂ PN ₃	—	81	65—67(0,01)	37—39	[26]
(CF ₃) ₂ PN ₃	—	—	—60(1)	—	[19]
(C ₆ H ₅) ₂ PN ₃	<i>з</i>	—	—	13,6—13,8 (разл.)	[20]

При синтезе дифенилазидофосфината (I) исследовано влияние растворителя на скорость обмена атома хлора:



Скорость реакции возрастает в следующем ряду: бензол < диоксан < ТГФ < пиридин [11].

Метод а. Хлорангидриды кислот фосфора реагируют с азидом натрия в ацетоне при комнатной температуре или при длительном кипячении. Метод не может претендовать на универсальность; например, при его использовании атом хлора в дубтилхлорфосфинате заменяется на азидную группу не полностью [23].

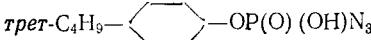
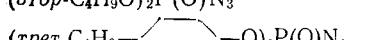
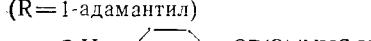
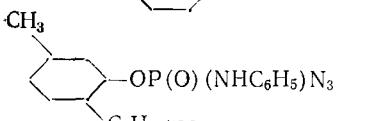
Метод б. Пиридин является наиболее универсальным растворителем для получения АКФ. Окончание реакции можно контролировать путем анализа на хлор. Достоинства этого метода — мягкие условия реакции (перемешивание реагентов при комнатной температуре), сравнительная простота выделения АКФ. Возможна побочная реакция — алкилирование пиридина под действием АКФ, содержащих группы RO (особенно в случае низших эфиров), что заставляет ограничивать контакт продукта реакции с пиридином. Найдены ограничения метода — в случае тетраалкилдиамидо(арилимидо)fosфорилхлоридов не удается полностью заменить атом хлора на азидную группу [52]. Видимо, накопление атомов азота при фосфоре и связанная с этим большая делокализация эффективного положительного заряда существенно понижает способность к замещению галогена.

Метод г. Использование ДМФА оказалось удобным при получении диалкилазидотиофосфатов [16]. Однако полученный АКФ не должен быть растворим в водном ДМФА (по окончании реакции смесь разбавляют водой и АКФ извлекают органическим растворителем). Следует отметить, что при попытке синтеза азидов диарилфосфиновых кислот этим методом были получены отрицательные результаты [12].

Метод к. Как уже упоминалось, этот метод наиболее универсален. Действительно, его использование позволяет получить АКФ (например

ТАБЛИЦА 2

Азиды фосфорной кислоты

Формула	Метод синтеза	Выход, %	$t_{\text{кип.}}^{\circ}\text{C}$ (мм рт. ст.) или $t_{\text{пл.}}^{\circ}\text{C}$	n_D^{20}	d_4^{20}	Ссылки
(N ₃) ₃ PO	в	98	—	—	—	[25]
CH ₃ OP(O)(N ₃) ₂	в	87	—	—	—	[27]
(CH ₃) ₂ NP(O)(N ₃) ₂	в	60	—	—	—	[27]
CH ₃ OP(O)(ONa)N ₃	—	—	146—148	—	—	[28]
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ —  —OP(O)(OH)N ₃	а, д	—	221—225 (разл.)	—	—	[29]
(CH ₃ O) ₂ P(O)N ₃	д *	35	79,5—81(10)	1,4276	1,3013	[30]
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)N ₃	а	62,8	76—77(4,5)	1,4260	1,1672	[30]
(C ₃ H ₇ O) ₂ P(O)N ₃	и	90,5	64(025)	1,4367	1,1029	[23]
(изо-C ₃ H ₇ O) ₂ P(O)N ₃	к	92,4	62—64(2)	1,4265	1,0824	[23]
(C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)N ₃	к	75,4	86—87(0,5)	1,4372	1,0713	[23]
(изо-C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)N ₃	б	76	66,5(0,2)	1,4325	1,0528	[31]
(втор-C ₄ H ₉ O) ₂ P(O)N ₃	б	68	54—55(0,03)	1,4322	1,0592	[31]
(<i>трет</i> -C ₄ H ₉ —  —O) ₂ P(O)N ₃	—	—	44—47	—	—	[29]
(C ₆ H ₅ O) ₂ P(O)N ₃	а	90	157(0,17)	—	—	[32]
RO(C ₆ H ₅ NH)P(O)N ₃	а, д	39	масло	—	—	[33]
(R=2-адамантил)						
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ O(RHN)P(O)N ₃	—	59	112—114	—	—	[33]
(R=1-адамантил)						
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ —  —OP(O)(NHC ₆ H ₅)N ₃	а, д	49	93—95	—	—	[29]
	а, д	—	146—150	—	—	[29]
[(CH ₃) ₂ N] ₂ P(O)N ₃	б **	75	93—94(2)	1,4673 (21°)	—	[17]
[(CH ₃) ₂ N] ₂ P(O)N ₃ · SbCl ₅	—	31	116	—	—	[34]
[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₂ P(O)N ₃	б	88	76(0,01)	2,4670	1,0504	[35]
[(CH ₃ (C ₆ H ₅) ₂ N] ₂ P(O)N ₃	а, д	89	—	—	—	[34]
(C ₆ H ₅ CH ₂ NH) ₂ P(O)N ₃	а***	40	65—67	—	—	[36]
(C ₆ H ₅ NH) ₂ P(O)N ₃	а, д	30	64—66 и 94—96	—	—	[36]
(C ₆ H ₅ NH) ₂ P(O)N ₃	в	30	90—95	—	—	
[CH ₂ (CH ₂) ₃ NP(O)N ₃	а, д	64	—	—	—	[36]
[CH ₂ (CH ₂) ₃ N](C ₆ H ₅ NH)P(O)N ₃	а, д	36	—	—	—	[37]
[(CH ₃) ₂ N] ₂ P(OCH ₃)N ₃ ⁺ SbCl ₆ ⁻	—	35	141	—	—	[38]
P(N ₃) ₅	в	97	—	—	—	[25]

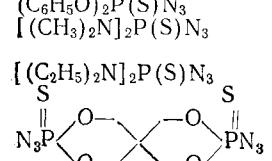
* По методу «в» выход 65%.

** По методу «в» выход 78,5%.

*** Исходя из (C₆H₅CH₂NH)₂P(O)NHNH₂ выход 10% [36].

ТАБЛИЦА 3

Азиды тиофосфорной кислоты

Формула	Метод синтеза	Выход, %	$t_{\text{кип.}}^{\circ}\text{C}$ (мм рт. ст.) или $t_{\text{пл.}}^{\circ}\text{C}$	n_D^{20}	d_4^{20}	Ссылки
(CH ₃ O) ₂ P(S)N ₃	а	51	38—39(0,5)	—	—	[1]
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)N ₃	а	—	60(1,5)	—	—	[1]
[(<i>н</i> -C ₃ H ₇ O) ₂ P(S)N ₃	г	58	57—58(1)	1,4720	1,1659	[16]
(изо-C ₃ H ₇) ₂ P(S)N ₃	а	—	77—78(1)	—	—	[1]
(C ₄ H ₉ O) ₂ P(S)N ₃	г	64	84—85(6)	1,4630	1,0707	[16]
(изо-C ₄ H ₉ O) ₂ P(S)N ₃	г	65	88—89(0,2)	1,4699	1,0789	[16]
(C ₆ H ₅ O) ₂ P(S)N ₃	г	56	67—70(0,2)	1,4699	1,0789	
[(CH ₃) ₂ N] ₂ P(S)N ₃	г	35	25—27	—	—	[16]
[(CH ₃) ₂ N] ₂ P(S)N ₃	б	75	80(1,5)	1,5177(21)	—	[17]
[(CH ₃) ₂ N] ₂ P(S)N ₃	г	96	62(0,01)	1,588	1,1228	[35]
[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₂ P(S)N ₃	г	89	84(0,01)	1,5018	1,0812	[35]
	а, д	91	177—178	—	—	[38]

Азиды метил- и фенилфосфоновых и тиофосфоновых кислот ТАБЛИЦА 4

Формула	Метод синтеза	Выход, %	$t_{\text{кип.}}$, °C (мм рт. ст.) или $t_{\text{пл.}}$, °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Ссылки
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}_3$	κ	78	39(0,1)	1,4480	1,1926	[39]
	δ	63	36—37(1,5)	1,4460	1,1882	[31]
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{N}_3$	κ	92	80(0,04)	1,6289	1,2559	[39]
$\text{ClCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}_3$	κ	84	74—75(0,05)	1,4750	1,3478	[39]
$\text{ClCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_3$	κ	74	117—118(0,06)	1,5420	1,3662	[39]
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{SC}_2\text{H}_5)_2\text{N}_3$	ε	43	78—79(1—2)	1,5190	1,2507	[40]
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{N}_3$	—	80	76—77(0,03)	1,4680	1,0891	[41]
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{NH}_6\text{H}_5)\text{N}_3$	—	99	—	1,5740	—	[41]
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{NHCOOCH}_3)\text{N}_3$	—	66	82—83	—	—	[41]
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{NHCOOC}_2\text{H}_5)\text{N}_3$	—	77	127—128	—	—	[42]
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{NHCOOC}_3\text{H}_7\text{-изо})\text{N}_3$	—	77	114—115	—	—	[42]
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{NHCOOC}_6\text{H}_5)\text{N}_3$	—	70	96—98	—	—	[41]
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{NHCONHC}_6\text{H}_5)\text{N}_3$	—	—	158—166 (разл.)	—	—	[42]
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{NHCONC}_6\text{H}_4\text{Cl}\text{-}n)\text{N}_3$	—	—	164—166 (разл.)	—	—	[42]
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{NCO})\text{N}_3$	—	52	49—50(0,04)	1,4835	1,3975	[41]
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{Cl})\text{N}_3$	δ	67	46—47(0,03)	1,4850	1,4125	[41]
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{N}_3)_2$	δ	52	49—50(0,03)	1,4980	1,3826	[41]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)\text{N}_3$	—	36*	95(0,01)	—	—	[43]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{N}_3$	δ	—	86—88(0,001)	1,5473	—	[44]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})[\text{N}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{N}_3$	—	—	143—145	—	—	[44]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})(\text{Cl})\text{N}_3$	—	—	66—67(0,75)	1,5636	—	[44]
$\text{CH}_3\text{P}(\text{S})(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}_3$	δ	60,5	60(8)	1,4960	1,1572	[31]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{S})(\text{N}_3)_2$	δ	—	—	—	—	[44]

* Метод синтеза см. стр. 1585.

Азиды фосфиновых, тио- и сelenофосфиновых кислот

ТАБЛИЦА 5

Формулы	Метод синтеза	Выход, %	$t_{\text{кип.}}$, °C (мм рт. ст.) или $t_{\text{пл.}}$, °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Ссылки
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$	δ	69	46—48(1); 14—16	—	—	[44]
$(\text{CD}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$	δ	74	48(1)	—	—	[45, 46]
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{O})\text{N}_3$	δ	—	32(10 ⁻²)	—	—	[45]
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{O})\text{N}_3$	δ	100	65(0,3)	—	—	[13, 45]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$	δ	—	97(8)	—	—	[47]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$	δ	85	97(8)	—	—	[44]
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$	δ , ε	61	95(7)	—	—	[48]
$\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{O})\text{N}_3$	δ	—	—	—	—	[45]
$(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3 \cdot 0,15\text{H}_2\text{O}$	δ , ε	74	72—78(0,5)	—	—	[48]
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$	κ	40,9	78—79(0,2)	1,4648	1,0102	[23]
$(\text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3 \cdot 0,35\text{H}_2\text{O}$	δ , ε	80	75—80(0,5)	—	—	[48]
$(\text{CH}_3)_2\overset{\overline{\text{C}}}{\text{CH}}(\text{CH}_3)\overset{\overline{\text{C}}}{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2\overset{\overline{\text{C}}}{\text{CH}}(\text{O})\text{N}_3$	δ	65	80—82(0,2)	—	—	[49]
$\overset{\overline{\text{C}}}{\text{CH}}\text{C}(\text{CH}_3)_2\overset{\overline{\text{C}}}{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2\overset{\overline{\text{C}}}{\text{CH}}(\text{O})\text{N}_3$	ε	—	81(0,4)	—	—	[49]
$(\text{CH}_3)_2\overset{\overline{\text{C}}}{\text{CH}}_2\overset{\overline{\text{C}}}{\text{CH}}_2\overset{\overline{\text{C}}}{\text{CH}}(\text{CII}_3)_2\overset{\overline{\text{C}}}{\text{CH}}(\text{O})\text{N}_3$	ε	81	95—100(2,5)	—	—	[49]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$	δ	87	137—140 (0,05)	1,6077	1,23	[12]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$	κ	74,3	95(10 ⁻⁴)	1,6080	1,2374	[23]
$(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$	δ	—	190—195(0,5)	—	—	[12]
$(n\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$	δ	—	160—165 (0,05)	1,6246	—	[12]
$\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PN}_3)_2$	e	82	126—128	—	—	[50]
$\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{P}\text{N}_3)_2$	e	81	150 (разл.)	—	—	[50]
$\text{B}_{10}\text{H}_{12}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}\text{N}_3]_2$	e	96	147	—	—	[51]
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$	a	73	69—70	—	—	[44, 45]
$(\text{CD}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$	a	95	72	—	—	[45, 46]
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{S})\text{N}_3$	a	90,5	37—38(10 ⁻²)	—	—	[45]
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{S})\text{N}_3$	a	—	—	—	—	[45]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$	a	87	70—71(1)	—	—	[44]
$\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{S})\text{N}_3$	a	—	—	—	—	[45]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$	b	87,4	137—140 (0,05)	—	—	[12]
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$	a	71	69—70	—	—	[45, 46]
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$	a	50	47—48(10 ⁻²)	—	—	[45]
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$	a	—	—	—	—	[45]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$	a	71	69—70	—	—	[45, 46]
$\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$	—	—	—	—	—	[45]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{N}_3$	b	45	25	—	—	[45, 46]

Азиды имидофосфорных и имидофосфиновых кислот

ТАБЛИЦА 6

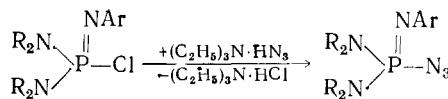
№	Формула	Метод синтеза	Выход, %	$t_{\text{кип.}}$, °С (мм рт. ст.) или $t_{\text{пл.}}$, °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Ссылки
1	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(=\text{NC}_6\text{H}_5)\text{N}_3$	к	64,2	88—89(0,04)	1,5580	1,1270	[52]
2	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{P}(=\text{NC}_6\text{H}_5)\text{N}_3$	к	60	72—74(10 ⁻⁴)	1,5390	1,0622	[52]
3	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{P}(=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3-n)\text{N}_3$	к	66	80—81(10 ⁻⁴)	1,5370	1,0511	[52]
4	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(=\text{NC}_6\text{H}_5)\text{N}_3$	и	83	—	—	—	[22]
5	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(=\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-n)\text{N}_3$	жс	76	84—85	—	—	[22]

Азиды циклических λ^5 -фосфазенов

ТАБЛИЦА 7

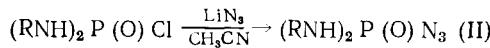
Формула	Метод синтеза	Выход, %	$t_{\text{кип.}}$, °С (мм рт. ст.) или $t_{\text{пл.}}$, °С	Ссылки
$2,2-(\text{H}_2\text{N})_2\text{N}_3\text{P}_3(\text{N}_3)_4$ -4,4,6,6	д	—	81—82	[53]
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{N}_3$	—	—	153,5—155	[54]
$\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_5\text{N}_3$	а	95	53(77)	[55]
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{N}_3)_6$	а, д	~100	<—20	[56]
$\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_7\text{N}_3$	а	65	54(40)	[55]

соединения 1, 2, 3, табл. 6), исходя из таких хлорангидридов, в которых атом хлора мало подвижен.



Применение триэтиламмонийазида может оказаться полезным при синтезе других АКФ, которые трудно получить иными методами. Отсутствие побочных процессов, полнота замещения хлора в хлорангидридах на азидную группу, мягкие условия проведения реакции — несомненные достоинства этого метода.

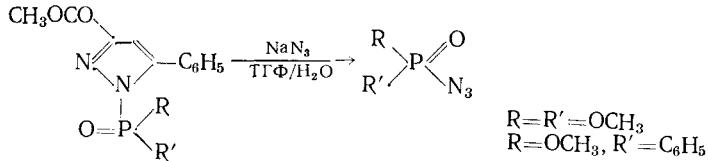
При действии азида лития в ацетонитриле на бис(алкиламидо)fosфорилхлориды при 50° получены бис(алкиламидо)fosфорилазиды (II) с низким выходом, а при кипячении раствора наблюдалось разложение [37].



Использование азида натрия в водном ацетоне также дает низкий выход азода (II).

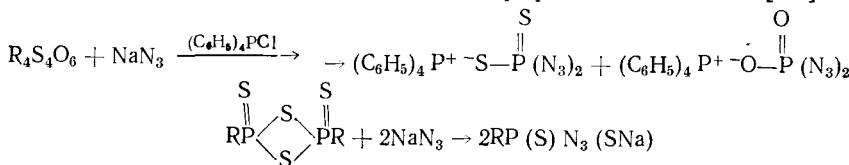
2. Из фосфорилпиразолов

Исходя из фосфорилпиразолов, в которых связь Р—N носит ангидридный характер, получены некоторые АКФ [43].



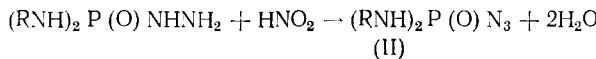
3. Из ангидридов кислот фосфора

Реакции ангидридов кислот фосфора с азидом натрия, приводящие к образованию АКФ, могут быть иллюстрированы схемами [57].

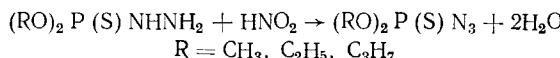


4. Из гидразидов кислот фосфора

Реакцией бис(алкиламида)фосфорилгидразидов с азотистой кислотой получены с незначительным выходом азиды (II)



Использование последней реакции не получило широкого развития для синтеза АКФ. Хотя для получения диалкилазидотиофосфатов описано применение диалкилгидразидотиофосфатов [58], но более удобными для их синтеза оказались методы *a* и *g* (из диалкилхлортиофосфатов).



При действии азотистой кислоты на О-метилгидразидофосфат $CH_3OP(O)(NHNH_2)OH$ наблюдалось лишь выделение азота; ожидаемого азода $CH_3OP(O)(N_3)OH$ при этом получить не удалось [28].

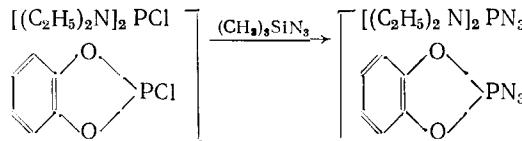
5. Синтез триазидофосфина и фосфорилтриазида

В первом сообщении [4] о синтезе $P(N_3)_3$ и $PO(N_3)_3$ отмечалась возможность образования этих АКФ при реакции PCl_3 и $POCl_3$ с азидом аммония в жидким сернистом газе и их чрезвычайная взрывоопасность. При обработке $POCl_3$ азидом аммония в жидким SO_2 при -30° выделяется кристаллический продукт, который взрывается при попытке выделения.

В более позднем сообщении [25] $P(N_3)_3$ и $PO(N_3)_3$ получены при взаимодействии PCl_3 и $POCl_3$ с азидом натрия в ацетонитриле при -20° . После отделения осадка упариванием фильтрата при 0° получены азиды в виде легко гидролизующихся жидкостей, которые при нагревании до комнатной температуры часто взрываются.

6. Об азидах кислот трехвалентного фосфора

Азиды кислот трехвалентного фосфора остаются трудно доступными веществами. Поэтому так невелик перечень выделенных до сих пор азидов этого типа (табл. 1). По-видимому, азиды получаются легко, исходя из соответствующих хлорангидридов и азода натрия или триметилсилилазида. Главная причина трудности при их выделении заключается в их высокой реакционной способности, приводящей к образованию циклических и линейных фосфонитрилов в результате самоконденсации. Так, использование триметилсилилазида в реакции с дифенилхлорфосфином в различных условиях (варьирование температуры и растворителей) не позволило получить дифенилазидофосфин, а неизменно приводило к образованию продуктов его превращения [59]. В литературе имеются лишь упоминания о синтезе следующих азидов: $[(CH_3)_2N]_2PN_3$ [26], $(\text{трет-}C_4H_9)_2PN_3$ [26], $\{[(CH_3)_2Si]_2N\}_2PN_3$ [60] и $(C_6F_5)_2PN_3$ [61]. Тетраэтилдиаминоазидофосфин [62] и пирокатехиназидофосфит [63] получены по схеме:



Эти азиды устойчивы лишь при температуре ниже $10-15^\circ$. Из пирокатехинхлорфосфита с триметилсилилазидом при 80° получены продукты самоконденсации пирокатехиназидофосфита [64].

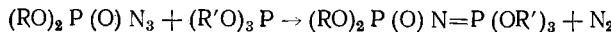
III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Для АКФ наиболее характерны две группы реакций с участием азидной группы — реакции с соединениями трехвалентного фосфора, ведущие к выделению азота и образованию соединений с фрагментом $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} -P=N-P(X) - \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$ ($X=O$ или S) и реакции, в которых азидная группа

реагирует как псевдогалоген (фосфорилирование). Следует отметить и другие превращения АКФ — пиролиз, фотолиз и присоединение к ненасыщенным системам.

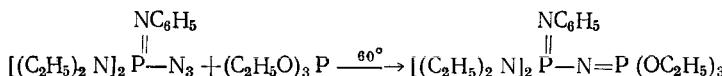
1. Реакции АКФ с соединениями трехвалентного фосфора

Реакции АКФ с соединениями трехвалентного фосфора являются распространением реакции Штаудингера на АКФ.



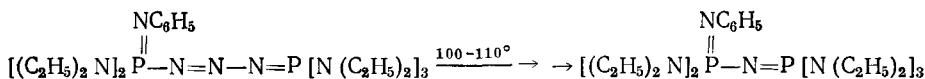
Эти реакции имеют общий характер и при варьировании азота и соединений трехвалентного фосфора позволяют получить многие классы имидофосфорных соединений, значительную часть из которых нельзя получить по реакции Кирсанова.

Скорость реакции зависит от строения реагирующих веществ — как азида, так и соединения трехвалентного фосфора. Специальных кинетических исследований влияния заместителей в молекуле азида еще не проводилось, но известно, что тетраалкилдиамидофосфорилазиды реагируют с соединениями трехвалентного фосфора медленнее, чем диалкилазидофосфаты [35]. Особенно трудно реагируют тетраалкилдиамидо(арилимидо)фосфорилазиды, например [52]:



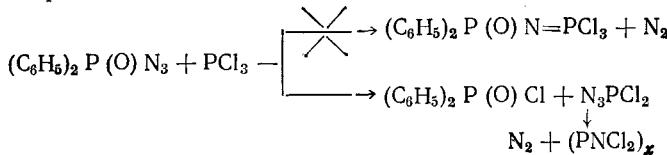
Тетраэтилдиаминоазидофосфин не реагирует с триэтилфосфитом [63].

Механизм реакции АКФ с соединениями трехвалентного фосфора не исследовался. По аналогии с другими азидами (арилазидами и сульфонилазидами) можно предположить, что реакция протекает через триазены, которые разлагаются с выделением азота. Лишь в одном случае триазен был выделен, а при нагревании его получено имидофосфорное соединение [52].

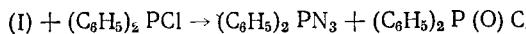


Строение триазена не изучалось; предложенная структура аналогична триазенам, образующимся в случае арилазидов и сульфонилазидов. Следует отметить некоторую пониженную (по сравнению с арилазидами) реакционную способность в реакциях АКФ с соединениями трехвалентного фосфора. В случае АКФ реакции обычно проводят при 50–60° [31], тогда как арилазиды реагируют уже при комнатной температуре.

Если соединение трехвалентного фосфора является хлорангидридом (треххлористый фосфор, дифенилхлорфосфин), то при реакции с АКФ азидная группа обменивается на галоген [11, 21]. Так, из дифенилазидофосфината (I) с треххлористым фосфором образуется полимер фосфонитрилхлорида [11].



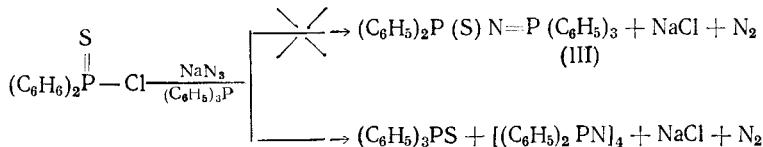
Аналогичная реакция возможна и в случае дифенилхлорфосфина [21].



Главным продуктом реакции оказался $(C_6H_5)_2P(O)[N=P(C_6H_5)_2]_2Cl$ (выход 60%), образование которого можно представить себе как результат ряда последовательных реакций азота (I) с $(C_6H_5)_2PN_3$ и далее обмена группы N_3 на Cl .

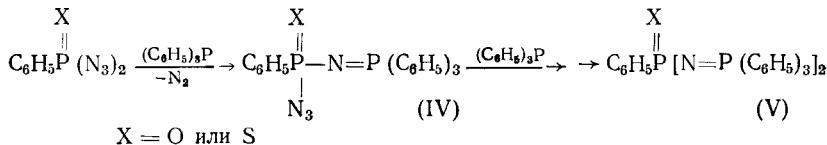
При реакции дифенилхлортиофосфината с азидом натрия и трифенилфосфином вместо ожидаемого трифенилфосфин(дифенилтио-фосфо-

рил)имиана (III) выделен тетрамер дифенилфосфонитрила [11].



По-видимому, сначала дифенилхлортиофосфинат превращается в дифенилхлорфосфин, который далее реагирует с азидом натрия.

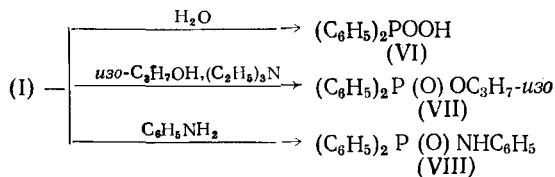
При наличии двух азидных групп в АКФ возможно ступенчатое реагирование с трифенилfosфином. Так, азид (IV) может реагировать далее с трифенилfosфином, образуя бис-иминоfosфоран (V) [14].



Проведены реакции различных АКФ с разнообразными соединениями трехвалентного фосфора — трифенилфосфином [11, 14], бис-фосфами $(C_6H_5)_2P-X-P(C_6H_5)_2$ ($X=n-C_6H_4$, $n-C_6H_4C_6H_4-n$ [14]) О-алкилдиалкилфосфинитами [23], 0,0-диалкилфосфонитами [23], триалкилфосфитами [16, 30, 31], 0,0-диалкиламинофосфитами [31, 35], 0-алкилдиаминофосфитами [35], триамидами фосфористой кислоты [31, 35]. Не описаны реакции АКФ с триалкилтритиоfosфитами.

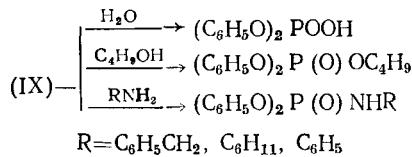
2. Реакции АКФ с участием азидной группы как псевдогалогена

В дифенилазидофосфинате (I) при реакциях с нуклеофильными реагентами (водой [11], изопропиловым спиртом [11] и анилином [11, 65]) азидная группа замещается с образованием дифенилфосфиновой кислотой (VI), O-изо-пропилдифенилфосфината (VII) и дифениланилидофосфината (VIII).



К подобным реакциям замещения азидной группы способны трифенилфосфин(азидофенилфосфорил)имин ($C_6H_5)_3P=NPN(O)(C_6H_5)_3N_3$ [14], дифенилазидофосфат (IX) [66] и диэтилазидофосфат ($(C_2H_5O)_2P(O)N_3$) (X) [8].

Сравнение реакционной способности двух последних азидов в реакциях с нуклеофильными реагентами позволяет сделать вывод о значительно большей подвижности азидной группы в азиде (IX), нежели в азиде (X). Азид (IX) взаимодействует с водой и бутанолом при кипячении. С алифатическими аминами азид (IX) реагирует с разогреванием, а реакция с анилином заканчивается за 3 ч при кипячении в спирте [66].



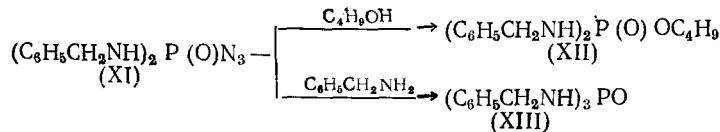
Диэтилазидофосфат (X) с анилином реагирует в жестких условиях (17,6 ч при 185°); при этом выделена анилидиофосфорная кислота $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_5$, очевидно, благодаря вторичной реакции — алкилированию анилина образующимся диэтиланилидиофосфатом. Действие-

тельно, диэтиланилидофосфат при кипячении в анилине быстро превращается в ту же кислоту [8].

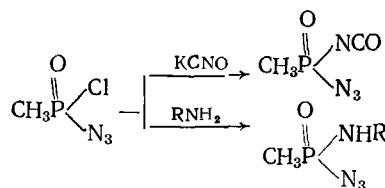
Сольволиз диэтилазидофосфината в метиловом спирте протекает сравнительно легко, тогда как пространственно затрудненные азиды (ди-изо-пропил — и ди-трит-бутилазидофосфинаты) с метиловым спиртом не реагируют в течение 17 ч при комнатной температуре [48].

Хотя растворы диарилазидофосфатов в пиридине легко гидролизуются водой, чистые азиды в 0,5 н. NaOH гидролизуются лишь медленно. Следует отметить устойчивость АКФ к гидролизу, что позволяет получать их в водной среде (метод δ). Отмечена легкая гидролизуемость диметилазидотиофосфата [44]. Для 0-метилазидофосфата калия изучена кинетика гидролиза и аммонолиза (в реакциях с бутиламином и бензиламином). Доказано образование при этом соответствующих амидофосфатов [28].

Азидная группа в диамидофосфорилазидах более устойчива к действию нуклеофильных реагентов. Так, N,N'-дibenзилдиамидофосфорилазид (XI) реагирует с бутанолом и бензиламином в жестких условиях (например, кипячение в бутаноле в течение 18 ч), образуя эфир (XII) и триамид (XIII) соответственно [36].



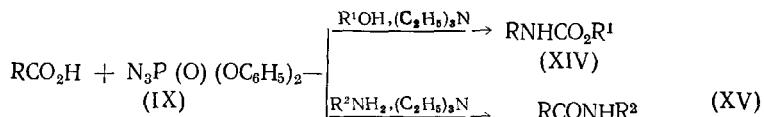
Азидная группа в реакциях нуклеофильного замещения менее реакционноспособна, чем атом хлора [42]:



АКФ более устойчивы к гидролизу, чем соответствующие хлорангидриды [44].

Реакция азидной группы как псевдогалогена лежит в основе на-
шедшей в последнее время широкое применение модифицированной
реакции Курциуса с участием доступного дифенилазидофосфата (IX).
Вначале применяли диэтилазидофосфат [67], но азид (IX) дал луч-
шие результаты.

Так, из карбоновых кислот образуются уретан (XIV) или амид (XV), в зависимости от используемых реагентов и условий реакции [32].



Кипячением эквимолярных количеств карбоновой кислоты, триэтиламина и азода (IX) в присутствии гидроксилсодержащего соединения получают уретаны (XIV). Эта модификация реакции Курциуса¹ оказалась успешной, так как осуществляется в более или менее нейтральных условиях и в отсутствие окислителей (не требуются сильно щелочная или сильно кислая среды, необходимые при проведении реакций Гофмана или Шмидта). Кроме того, можно использовать кислоты,

¹ Рассматриваемая реакция в известном смысле подобна реакции Шмидта, но с точки зрения механизма (см. стр. 1591) авторы (68) считают ее «модификацией реакции Курциуса».

ТАБЛИЦА 8

Модифицированная реакция Курциуса с применением дифенилазидофосфата ($R^1OH=m\text{-}p\text{-}C_6H_4OH$) [68]

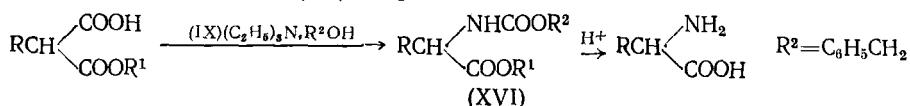
RCO_2H	Продолжительность реакции, ч	Продукты реакции	Выход, %
$C_6H_5CH_2CO_2H^*$	20	$C_6H_5CH_2NHCO_2C_6H_5$	51**
$C_6H_5CH_2CH_2CO_2H$	25	$C_6H_5CH_2CH_2NHCO_2C_6H_5$ - <i>трет</i>	61
$C_6H_5CH=CHCO_2H$	5	$C_6H_5CH=CHNHCO_2C_6H_5$ - <i>трет</i>	3
$\alpha\text{-HO}_2CC_6H_4N$	23	$\alpha\text{-}(трет-C_6H_4OH)C_6H_4N$	70
$n\text{-NO}_2C_6H_4CO_2H$	20	$n\text{-NO}_2C_6H_4NHCO_2C_6H_5$ - <i>трет</i>	73
$o\text{-NO}_2C_6H_4CO_2H$	15	$o\text{-NO}_2C_6H_4NHCO_2C_6H_5$ - <i>трет</i>	84
$C_6H_5CO_2H$	21,5	$C_6H_5NHCO_2C_6H_5$ - <i>трет</i>	90
		$C_6H_5NHCON_3$	44
		$(C_6H_5NH)_2CO$	16
			14

* $R^1OH=C_6H_5OH$.

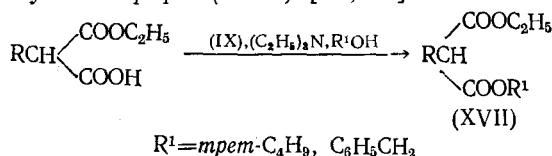
** Использовал дифенилазидофосфат.

не вступающие в реакцию Шмидта (например, пиридин-2-карбоновую кислоту). В табл. 8 приведены некоторые результаты применения азиды (IX) при синтезе уретанов.

Попытка превратить моноэфир малоновой кислоты в аминокислоту позволила получить эфир (XVI) лишь в случае применения бензилового спирта [69], причем бензиловый спирт необходимо добавлять после кипячения смеси азиды (IX) и триэтиламина в течение 1 ч.

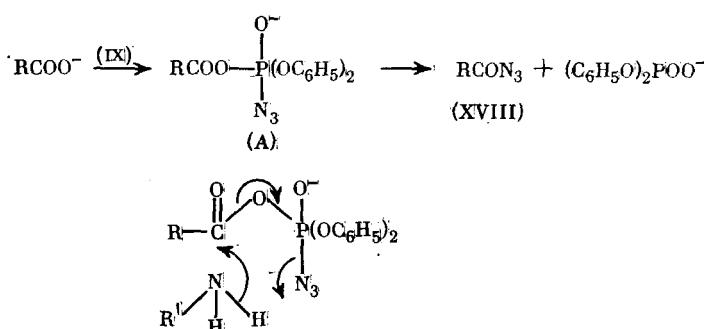


При кипячении смеси кислоты, азиды (IX), триэтиламина и спирта неизменно образуются эфиры (XVII) [69, 70].

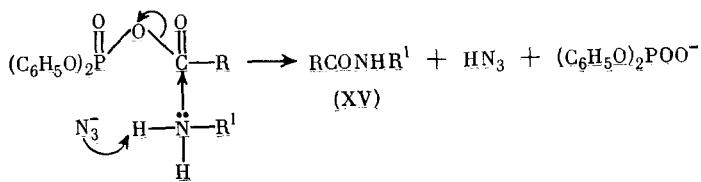


Изучен механизм реакции моноэфиров замещенных малоновых кислот с азидом (IX) и спиртами и предложена схема, позволившая объяснить различное протекание этой реакции [71].

Хотя азид (IX) нашел широкое применение, механизм его действия не установлен [72]. Возможно, что интермедиат (A) реагирует межмолекулярно с амином или при диссоциации дает азид кислоты (XVIII), который в результате бимолекулярной нуклеофильной атаки превращается в амид (XV).

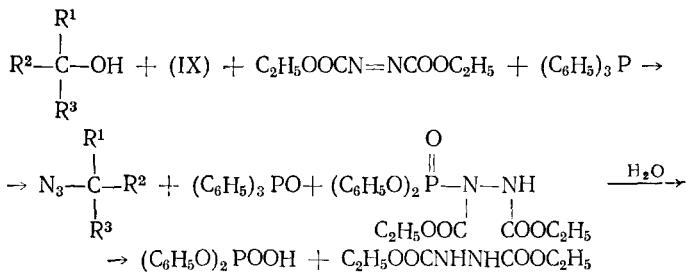


Однако по мнению авторов обзора [5], образование азиды (XVIII) недостаточно обосновано, и для образования амидов (XV) может быть рассмотрен следующий механизм:



Азид (IX) был с успехом применен для синтеза пептидов с высоким выходом и без рацемизации [32, 68, 73]. Так, например, было осуществлено взаимодействие N-карбобензокси-L-лейцил-L-лейцина с хлоргидратом метилового эфира L-валил-L-фенилаланина с выходом 87% [32].

Недавно опубликован элегантный метод превращения спиртов в азиды взаимодействием азигда (IX), диэтилового эфира азодикарбоновой кислоты и трифенилфосфина [74].



Реакция стереоспецифична и позволяет получить азиды с высокими выходами (см. табл. 9).

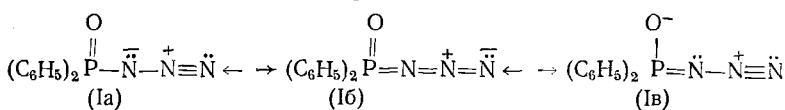
ТАБЛИЦА 9

Превращение спиртов в азиды с участием дифенилазидофосфата [74]

Спирт	Аэид	Выход, %
3 β -Холестанол	3 α -азидохолестан	78
Холестерол	3 α -азидо-5-холестан	80—85
5 α -Андростен-3 β -ол-17-он	3 α -азидо-5 α -андростен-17-он	68
3 α -Холестанол	реакция не идет	—
5 α -Андростан-17 β -ол-3-он	реакция не идет	—
Циклогексанол	циклогексилазид	60
Дециловый спирт	децилазид	68
2-Ментол	(+)-ментилазид	90

3. Пиролиз АКФ

Для АКФ отмечена относительно высокая термическая стабильность, значительно большая, нежели для арилазидов и сульфонилазидов. В литературе нет удовлетворительного объяснения этого явления. Высокая термическая стабильность дифенилазидоfosфината (I), для которого предложены резонансные структуры (1а) — (1в), объяснена возможной делокализацией электронной плотности [11].



Для термически устойчивых диамидофосфорилазидов отмечена возможность сильного $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжения между α -атомом азота азидо-группы и атомом фосфора [17].

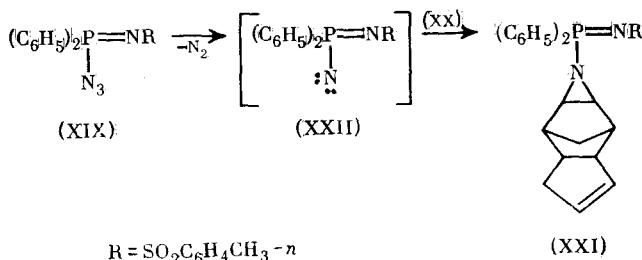
Дифенилазидофосфат (IX) частично разлагается при 165°, при 175° темнеет, а при 230° разлагается быстро [66]. Следует обратить внимание на чрезвычайную нестабильность АКФ, в которых имеется несколько азидных групп (триазидофосфин [4, 25], фосфорилтриазид [4, 25], пентаазидофосфоран [25] и азид $N_3P_3(N_3)_6$ [56]).

Фенилдиазидофосфонат и фенилдиазидотиофосфонат разлагаются со взрывом при температуре выше 80° [14], а перфтордиметилазидофос-

фин взрывается при температуре 2—25° [19]. Тетраалкилдиамидо(арил-имидо)fosфорилазиды медленно разлагаются при 150° с выделением азота [52]. Для дифенилазидофосфината эта температура лежит выше 137°.

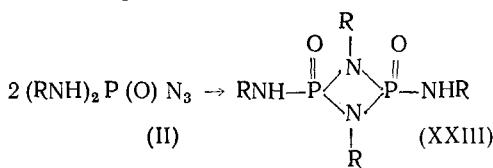
Дифенилазидофосфин разлагается при температуре $\sim 13,7^\circ$, превращаясь в фосфонитрил $[(C_6H_5)_2PN]_x$. При попытках перегонки в вакууме (1 мм) дифенилазидотиофосфинат и дифенилазидоселенофосфинат разлагаются [44]. Все другие АКФ устойчивы при перегонке в вакууме и при длительном хранении.

Выделение азота из азида (XIX) отмечено лишь при 200° , а в присутствии порошка меди — при 110° . В присутствии дициклопентадиена (XX) получен кристаллический аддукт (XXI), который образуется при присоединении нитрена (XXII) к дициклопентадиену [75].



Для нитрена, образующегося при пиролизе сульфонилазида, характерны различные реакции внедрения [76]. Известно [77, 78], что арилсульфонилазиды реагируют с ароматическими соединениями при 105—120°, давая N-арилзамещенные арилсульфониламиды. В этих условиях, а также в присутствии азо-бис-изобутиронитрила дифенилазидофосфинат (I) в подобную реакцию не вступает [11]. Не вступает он также в реакцию с пиридином, характерную для сульфонилазидов [78, 79]. Пониженная реакционная способность азидной группы при атоме фосфора обнаруживается также в том, что азид (I) не вступает в реакцию типа перегруппировки Шмидта при действии трехфтористого бора в эфирном растворе (кипячении 48 ч) [11].

Рассмотренные выше реакции внедрения не удалось осуществить и для диамидофосфорилазидов (II) [36]. Длительное нагревание азидов (II) в вакууме или в присутствии инертных растворителей при 150—200° приводит к образованию имидамидов RNHP(O)=NR , которые выделены в виде димеров (XXXIII) [36, 5].



При пиролизе (1 ч, 680°) дифенилазидофосфината (I) наблюдается миграция фенильной группы от атомов фосфора к атому азота [80] (в продуктах гидролиза обнаружен анилин), однако строение продукта реакции не было изучено подробно [3].

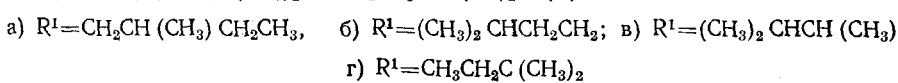
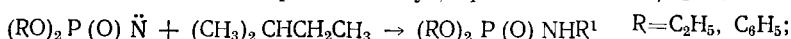
4. Фотолиз АКФ

Целью работ по фотолизу АКФ явилось обнаружение нитрена, изучение его реакций внедрения по связи С—Н и способности к перегруппировкам.

Изучен фотолиз диэтилазидофосфата (X), дифенилазидофосфата (IX) и тетраметилдиамидофосфорилазида (XXIV) [81] (ранее [17] отмечена устойчивость азига (XXIV) к УФ-облучению в среде бензола). При фотолизе 0,01 м раствора диэтилазидофосфата (X) в циклогексане получены 0,0-диэтил-N-циклогесиламидофосфат (выход 88%) и этиламидофосфат (12%). Оба продукта образуются в результате ата-

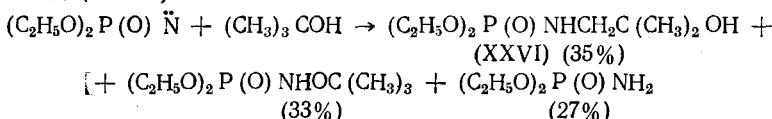
ки растворителя диэтилфосфорилнитреном. Никаких продуктов, свидетельствующих о перегруппировке нитрена, не было обнаружено.

Для сравнения приведены результаты фотолиза фенилазидоформиата в циклогексане — выход N-циклогексилуретана, образовавшегося в результате внедрения нитрена в молекулу растворителя, составил всего 19%. Изучение продуктов фотолиза азидов (IX) и (X) в 2-метилбутане показало, что фосфорилнитрены не обладают ярко выраженной избирательностью при внедрении по связи C—H, как это обнаружено в случае нитренов, образующихся из $C_2H_5OC(O)N_3$, трет- $C_4H_9C(O)N_3$ и $C_6H_5N_3$ (в последнем случае образуются преимущественно продукты внедрения по связи C—H третичного углеродного атома) [81].



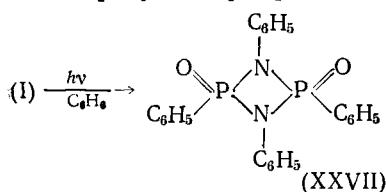
Например, в случае азода (X) отношение продуктов (XXVr) : (XXVb) : [(XXVa) + (XXVb)] = 6,0 : 4,3 : 1,0.

Высокая реакционная способность и низкая селективность фосфорилнитренов была обнаружена при облучении раствора азода (X) в трет-бутиловом спирте [81]. Если этилазидоформиат в трет-бутиловом спирте при фотолизе образует только продукт внедрения по связи O—H, то в случае азода (X) обнаружен и продукт внедрения по связи C—H—амид (XXVI).

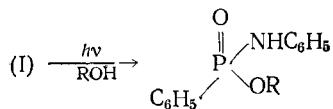


В фосфорилнитренах обнаружена миграция фенильной [65], алкильных [48] и диметиламидной (при фотолизе азода (XXIV)) [81] групп от атома фосфора к атому азота, т. е. при фотолизе АКФ наблюдается перегруппировка, подобная перегруппировке Курциуса. При этом в качестве промежуточных продуктов образуются производные метаfosfonimidатов² и имидометаfosфата с фрагментом $O=P=N-$, которые могут димеризоваться или вступать в реакции с веществами, имеющими подвижный атом водорода.

Так, дифенилазидофосфинат (I) при облучении в течение 12 ч (253,7 Å) в среде бензола образует дифосфадиазетидин (XXVII).



Если облучение азода (I) проводить в присутствии спиртов, то получаются O-алкилилидофенилфосфонаты [65].



В других средах получены продукты присоединения этиленгликоля, анилина и иодистого метила к метаfosfonimidату.

Наиболее детально фотолиз АКФ изучен на примере ди-трет-бутилазидофосфината, ди-изо-пропилазидофосфината и диэтилазидофосфината в среде различных спиртов и трет-бутиламина [48]. Результаты исследования сведены в табл. 10.

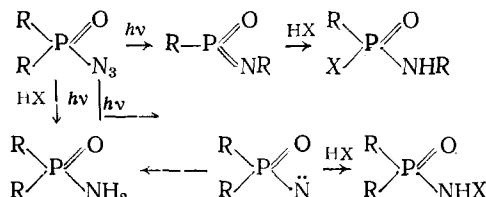
² Отмечена аналогия между метаfosfonimidатами и изоцианатами, образующимися при перегруппировке ацилазидов по Курциусу [48].

ТАБЛИЦА 10

Фотолиз диалкилазидофосфинатов $R_2P(O)N_3$ в протонных растворителях [48]

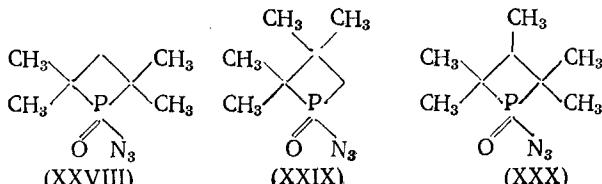
№	Азид	Растворитель (HX)	Выход, %		Другие продукты
			$RP(O)(X)NR$	$R_2P(O)NH_2$	
1	(<i>трет</i> - $C_4H_9)_2P(O)N_3$	CH_3OH	71	—	(<i>трет</i> - $C_4H_9)_2P(O)NHOCH_3$ (8%)
2	(<i>трет</i> - $C_4H_9)_2P(O)N_3$	C_2H_5OH	62	24	Нет
3	(<i>трет</i> - $C_4H_9)_2P(O)N_3$	<i>изо</i> - C_3H_7OH	27	64	Нет
4	(<i>трет</i> - $C_4H_9)_2P(O)N_3$	<i>трет</i> - C_4H_9OH	63	6,5	(<i>трет</i> - $C_4H_9)_2P(O)NHCO_4H_9-трет$
5	(<i>трет</i> - $C_4H_9)_2P(O)N_3$	<i>трет</i> - $C_4H_9NH_2$	74	—	Нет
6	(<i>изо</i> - $C_3H_7)_2P(O)N_3$	CH_3OH	71	5	(<i>изо</i> - $C_3H_7)_2P(O)NHOCH_3$
7	(<i>изо</i> - $C_3H_7)_2P(O)N_3$	C_2H_5OH	38	46	Нет
8	(<i>изо</i> - $C_3H_7)_2P(O)N_3$	<i>изо</i> - C_3H_7OH	—	87	Нет
9	(<i>изо</i> - $C_3H_7)_2P(O)N_3$	<i>трет</i> - $C_4H_9NH_2$	74	—	Нет

Превращения могут быть иллюстрированы следующей схемой:

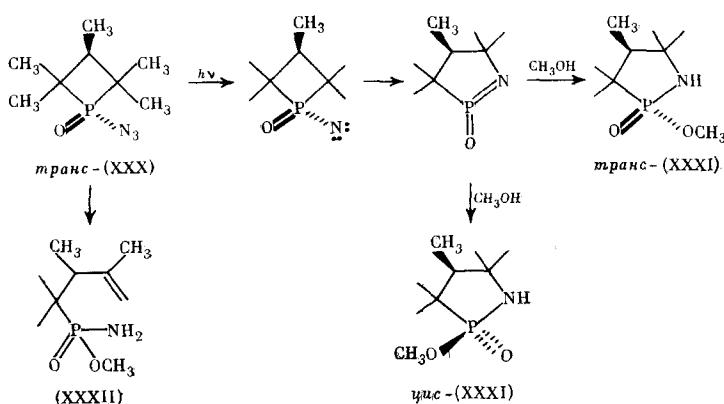


В результате присоединения спиртов или *трет*-бутиламина к метаfosфонимидатам образуются O-алкил-N-алкиламилофосфонаты или N-алкил-N'-*трет*-бутилдиалкилофосфонаты соответственно. При переходе от метилового спирта к этиловому наблюдается образование амидоалкилофосфинатов $R_2P(O)NH_2$ (соединения 2 и 7, табл. 10), выход которых возрастает при проведении реакции в *изо*- C_3H_7OH (соединения 3 и 8), что объясняется легкостью отрыва водорода от этого спирта; скорость разложения азива в несколько раз больше, чем в метиловом спирте.

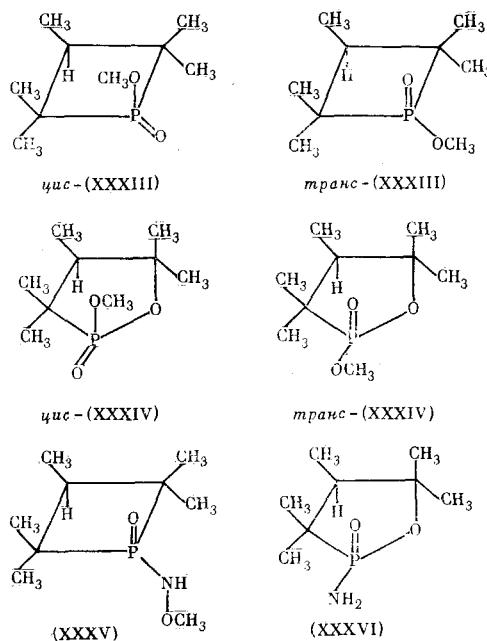
Миграция алкильной группы от фосфора к азоту наблюдалась также в нитренах, образующихся при фотолизе 1-азидо-2,2,4,4-тетраметилфосфетан-1-оксида (XXVIII) [49], 1-азидо-2,2,3,3-тетраметилфосфетан-1-оксида (XXIX) [49, 82] и 1-азидо-2,2,3,4,4-пентаметилфосфетан-1-оксида (XXX) [49, 82, 83] в метиловом спирте.



Исходя из *транс*-изомера (XXX) получены *транс*- и *цис*-изомеры (XXXI), а также соединение (XXXII) [49, 82]:



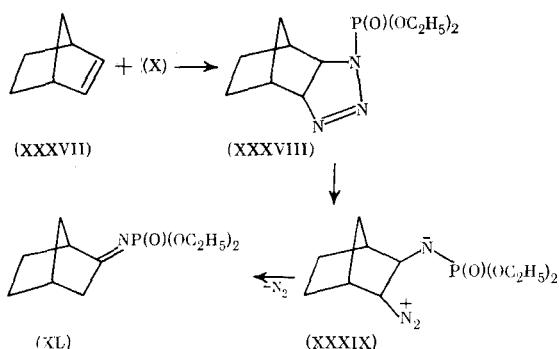
При более детальном изучении [83] продуктов фотолиза *транс*-фосфетана (XXX) показано образование *цик*- и *транс*-изомеров (XXXI), (XXXIII) и (XXXIV), а также соединений (XXXV) и (XXXVI).



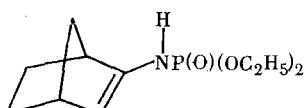
5. Реакции АКФ с ненасыщенными соединениями (1,3-диполярное циклоприсоединение)

Как показано в ряде работ [9, 10, 84—89], АКФ присоединяются к непредельным соединениям аналогично арилазидам и азидам карбоновых кислот.

На примере присоединения диэтилазидофосфата (X) к норборнену (XXXVII) предположено [89], что реакция протекает через промежуточный триазолин (XXXVIII), который образуется в результате 1,3-диполярного циклоприсоединения и далее превращается в диполярный ион (XXXIX); последний; разлагается с образованием 2-норборнилиденамидофосфата (XL).



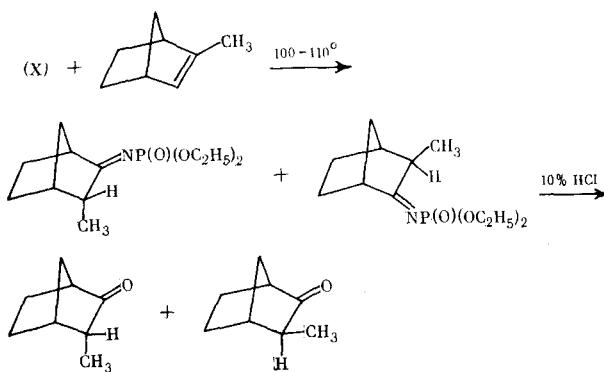
Образуется также небольшое количество (<5%) амида



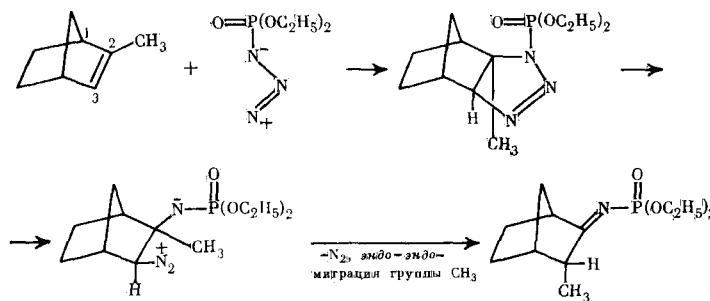
Изучение реакции дейтерированного норборнена в положения 5,6 с азидом (X) привело к выводу, что норборнильный скелет не перегруп-

пировывается. Диметилазидофосфат с соединением (XXXVII) реагирует аналогично азиду (X) [85].

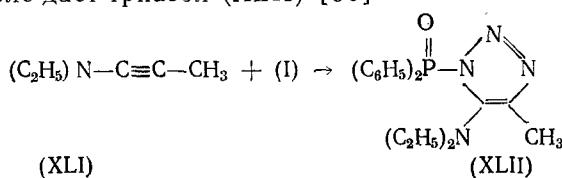
При присоединении азода (X) к 2-метил-2-норборнену образуется смесь диэтил-эндо-3-метил-2-норборнилиденамилофосфата и диэтил-экзо-2-метил-3-норборнилиденамилофосфата, которую не удалось разделить. Однако при гидролизе этой смеси выделены эндо-3-метил-2-норборнанон (86 %) и экзо-3-метил-2-норборнанон (14 %):



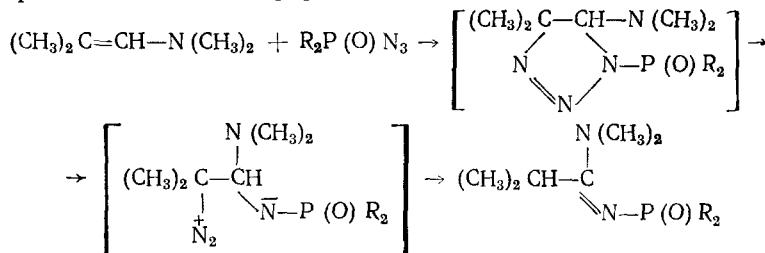
Промежуточные триазолины не были изолированы, так как они быстро превращаются в фосфорилированные иммины в результате 3,2-эндо-миграции метильной группы (главное направление реакции) и отщепления молекулы азота [87].



АКФ подобным образом реагируют с активированными алкинами. Так, 1-(диэтиламино)пропин (XLII) с дифенилазидофосфинатом (I) в кипящем бензоле дает триазол (XLII) [90].

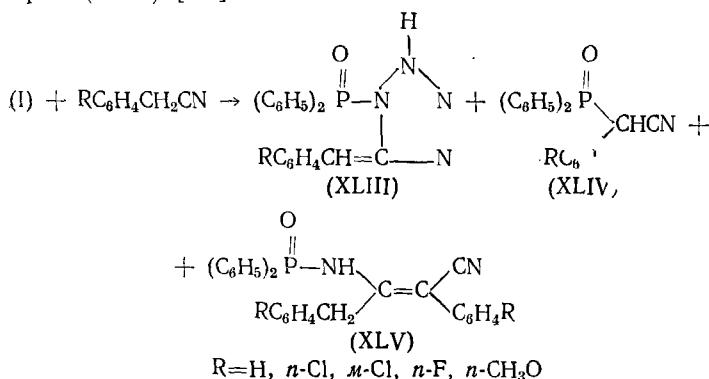


При реакции АКФ с енаминами с высоким выходом образуются фосфорилированные амидины [9]:

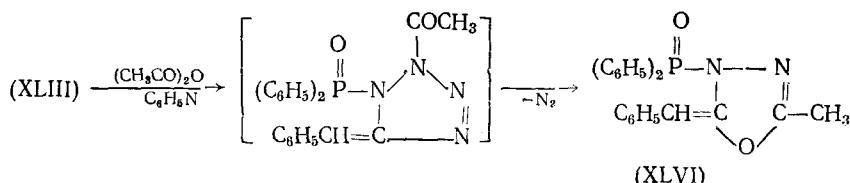


Взаимодействием азода (I) с замещенными фенилацетонитрилами получены фосфорилированные тетразолин (XLIII), нитрил (XLIV) и

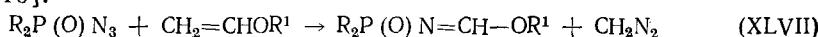
енаминонитрил (XLV) [86].



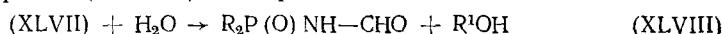
При ацилировании соединения (XLIII) и последующем нагревании получен фосфорилированный оксадиазолин (XLVI)



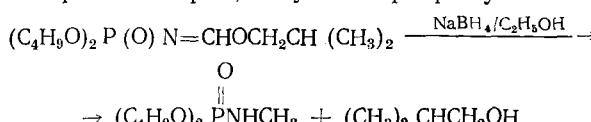
При реакции АКФ с виниловыми эфирами получены N-фосфорилированные имины (XLVII), а не ожидаемые фосфорилированные триазолины [10].



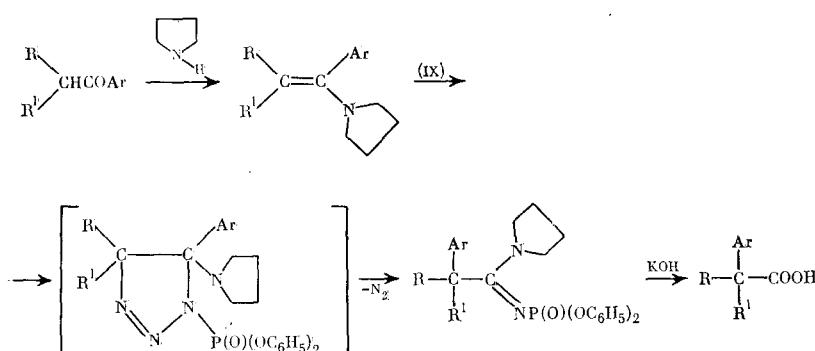
Гидролиз вещества (XLVII) в мягких условиях приводит к образованию формиламидофосфатов (XLVIII) и спиртов.



Строение соединений (XLVII) нашло подтверждение при изучении реакции с борогидритом натрия, ведущей к разрыву связи C—O.

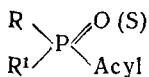


Предложен метод превращения алкиларилкетонов в α -арилалкилкарбоновые кислоты с применением пирролидина и дифенилазидофосфата (IX) [91]. Превращения могут быть иллюстрированы следующей схемой, в которой постулируется присоединение азода (IX) к кратной связи C=C.



IV. ФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Поскольку азидная группа в АКФ обладает свойствами псевдогалогена, АКФ полностью удовлетворяют формуле, предложенной Шрадером [92] для инсектицидов:



Действительно, первые АКФ [1, 2] были заявлены как инсектициды (диалкилазидотиофосфаты — инсектициды контактного действия [1, 93, 94]; тетраметилдиамидофосфорилазид — эффективный системный инсектицид против тли).

Некоторые АКФ обладают значительной токсичностью для теплокровных животных. Отмечалось сильное миотическое действие диэтилазидоfosфата (Х) [8, 30]. Вместе с тем соблюдение мер предосторожности позволило провести с ним обширные исследования.

Изучены токсичность и антихолинэстеразная активность некоторых амидаизидоfosфонатов — производных метилfosфоновой кислоты (табл. 11) [42]. Токсичность существенно зависит от строения амидной части молекулы — она максимальна при анилидиной группе у атома фосфора. Для алкоксикарбониламидозамещенных АКФ наблюдается следующий ряд зависимости токсичности от строения алкоксигруппы: метокси > изопропокси > этокси. Минимальной токсичностью обладают амидозамещенные уреидоазидометилfosфоновой кислоты.

ТАВЛИЦА 1

Токсичность и антихолинэстеразное действие азидов фениламидо-, алкоксикарбониламино- и арилуреидометилfosфоновой кислоты (белые мыши, внутрибрюшинно) [42]

Соединение	Токсичность, мг/кг		I_{50}^* , моли
	ЛД ₅₀	ЛД ₁₀₀	
CH ₃ P(O)(N ₃)NH ₂ C ₆ H ₅	2,692	5	4,5 · 10 ⁻⁷
CH ₃ P(O)(N ₃)NHCOOCH ₃	1,39	5	3,0 · 10 ⁻⁶
CH ₃ P(O)(N ₃)NHCOOC ₂ H ₅	83,18	100	8,0 · 10 ⁻⁵
CH ₃ P(O)(N ₃)NHCOOC ₂ H ₅ -изо	20,89	25	4,0 · 10 ⁻⁶
CH ₃ P(O)(N ₃)NHCONHC ₆ H ₅	851,1	1000	1,0 · 10 ⁻²
CH ₃ P(O)(N ₃)NHCONHC ₆ H ₄ Cl-n	952,0	1000	1,0 · 10 ⁻²

* Здесь I_{50} — молярные концентрации ингибитора, которые подавляют активность фермента на 50% за 5 мин.

V. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния

АКФ характеризуются сильной полосой поглощения, соответствующей антисимметричным валентным колебаниям N—N в группе N₃. Эта полоса поглощения 2138—2195 см⁻¹ [3, 25, 44—46] имеет частоту более высокую, чем для органических азидов (вблизи 2130 см⁻¹) [95]. Как и для органических азидов, соответствующие симметричные колебания имеют значительно меньшую частоту; эти полосы поглощения значительно слабее по интенсивности.

В диссертации [45] подробно рассмотрены различные типы колебаний, характерные для АКФ. Приведем некоторые из них, которые локализованы либо в группе атомов азота, либо в группе атомов фосфора и азота. В первой группе (рис. 1, 1—8) приведены валентные и деформационные колебания, симметричные по отношению к плоскости. Они должны быть активны в ИК-поглощении и комбинационном рассеянии (КР); в последнем случае они должны давать поляризованные линии. Во второй группе (рис. 1, 9—12) валентные и деформационные колебания антисимметричны плоскости: они также активны в ИК-поглощении, а в КР им соответствуют деполяризованные линии.

В табл. 12 приведены данные ИК-спектра и спектра КР диметилазидоfosфината [44]. Следует отметить незначительную интенсивность ν_{as} в спектре КР (рис. 2).

Антисимметричное колебание, характерное для АКФ, может быть использовано для аналитических целей. При взаимодействии АКФ с сое-

ТАБЛИЦА 12

Частоты (ν , см $^{-1}$) в колебательных спектрах диметилазидофосфината [44]

ИК	КР	Отнесение	ИК	КР	Отнесение
3397 сл.	—	$v_{as} + v_s(N_3)$	554 оч. с.	552 оч. с.	$\nu(P-N) + \delta(N_3)$
2521 сл.	—	$2 \times v_s(N_3)$	393 с.	399 ср.	$\delta(C_2P(O)N)$
2143 оч. с.	2150 ср.	$v_{as}(N_3)$	317 оч. сл.	312 ср.	$\omega(PC_2N)$
1268 оч. с.	1269 ср.	$v_s(N_3)$	260 ср.	258 с.	$\rho(C_2P(O)N)$
735 с.	732 сл.	$\nu(P-N) + \delta(N_3)$	—	142 с.	$\tau(C_2P(O)N)$

динениями трехвалентного фосфора об окончании реакции судили по исчезновению азидной полосы в ИК-спектре реакционной смеси [31].

Изучение ИК-спектров АКФ подтвердило их строение. Относительная интенсивность азидной полосы поглощения при 2140 см $^{-1}$ для тетраалкилдиамидо(арилимида) фосфорилазидов не зависит от раствори-

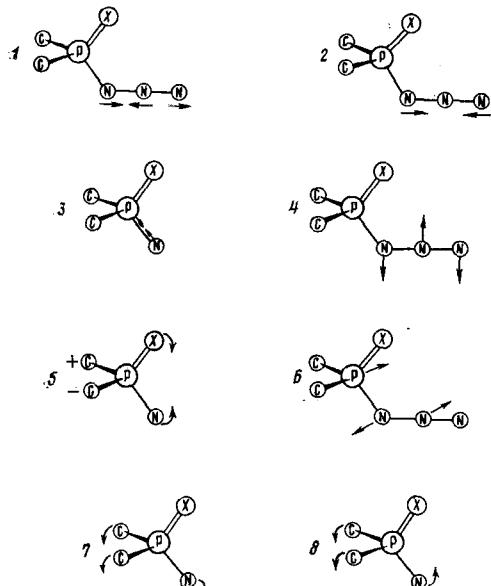


Рис. 1. Типы колебаний фрагмента $C_2P(X)N_3$ ($X=O, S, Se$), характерные для АКФ [45]: 1 — $v_{as}N_3$; 2 — v_sN_3 ; 3 — ν_{P-N} ; 4 — δN_3 ; 5 — $\delta C_2P(X)N$; 6 — $\delta P - N - N$; 7 — δC_2PN ; 8 — ρC_2PN ; 9 — γN_3 ; 10 — $\tau C_2P(X)N$; 11 — $\gamma P - N - N$; 12 — $\omega C_2P(X)N$

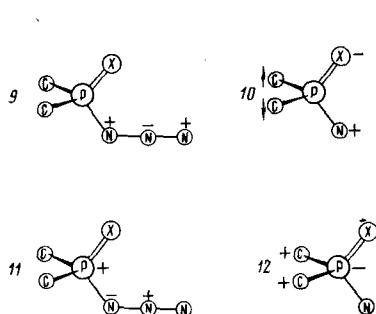


Рис. 2. Спектры ИК и КР диметилазидофосфината [44]

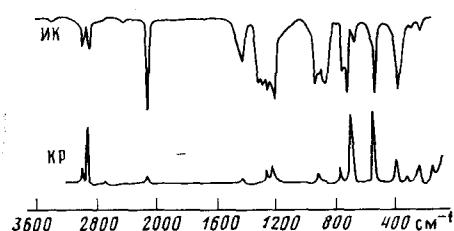
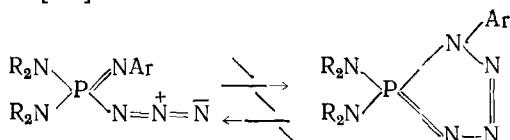


Рис. 1

Рис. 2

теля (CCl_4 , диоксан, пиридин). Это отвергает возможность азидотетразольной таутомерии [52].



Подобная таутомерия была исключена для азидов имидофосфиновых кислот $(C_6H_5)_2P(=NR)N_3$ [22, 96, 97] и для диэтилазидофосфата [8].

2. Спектры ЯМР и масс-спектры

Проведено сравнение химических сдвигов сигналов в спектрах ЯМР 1H , ^{13}C и ^{31}P для АКФ и соответствующих хлорангидридов [28, 44—46]. Приведены данные ЯМР ^{14}N некоторых АКФ и ЯМР ^{15}N изотопно-замещенных АКФ [98].

В работах [44—46] приведены данные масс-спектров АКФ. В масс-спектрах диметилазидофосфина $(CH_3)_2P(O)N_3$ и дейтерированного аналога $(CD_3)_2P(O)N_3$ базовые пики 77 [$(CH_3)_2PO^+$] и 83 [$(CD_3)_2PO^+$] соответствуют потере всего азота ($M^+ - 42$) [45]. Следует отметить, что в масс-спектре фенилазида базовый пик соответствует потере молекулярного азота ($M^+ - 28$) [99].

3. Атомная рефракция группы N_3

Значение атомной рефракции группы N_3 в АКФ принято равным 9,61 см³ (вычислено по данным работ [23, 31]; для атомных рефракций других элементов использованы числа Эйзенлора), т. е. оно близко к величинам атомной рефракции группы N_3 в алкил- и арилазидах [100].

* * *

Успехи химии АКФ очевидны. Как каждая интенсивно развивающаяся область, химия АКФ таит в себе много нерешенных вопросов, некоторые из которых были поставлены в ходе настоящего обзора. Назрела необходимость выпуска в СССР дифенилазидофосфата, использование которого в «модифицированной реакции Курциуса» вместо азотистоводородной кислоты, несомненно, окажется полезным в органическом синтезе.

Можно надеяться, что настоящий обзор будет стимулировать интерес к химии АКФ и это послужит дальнейшему ее развитию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schrader G. Пат. ФРГ 880443 (1953); С. А., 1954, в. 48, 12167.
2. Hartley G. S., Pound D. W. Пат. США 2649464 (1963); С. А., 1954, в. 48, 10050.
3. Thayer J. S. J. Organometal. Chem., 1966, в. 157, р. 1.
4. Fluck E. In: Topics in Phosphorus Chemistry, в. 4. New York: Intersci. Publishers, 1967, р. 291.
5. Cremllyn R. J. W., Wakeford D. H. In: Topics in Phosphorus Chemistry, в. 8. New York: Wiley and Sons, 1976, р. 1.
6. Methoden der organ. Chemie (Houben—Weyl) B. XII/1, 2. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1964.
7. Fluck E., Haubold W. In: Organophosphorus Compounds, в. 6. New York — London — Sydney — Toronto: Wiley Intersci., 1973, р. 579.
8. Scott F., Riordan R., Morton P. J. Org. Chem., 1962, в. 27, р. 4255.
9. Berlin K. D., Wilson L. A. Chem. and Ind., 1965, р. 1522.
10. Berlin K. D., Khayat M. A. R. Tetrahedron, 1966, в. 22, р. 975.
11. Baldwin R. A., Washburn R. M. J. Org. Chem., 1965, в. 30, р. 3860.
12. Baldwin R. A., Washburn R. M. J. Am. Chem. Soc., 1961, в. 83, р. 4466.
13. Baldwin R. A., Wilson C. O., Wagner R. I. J. Org. Chem., 1967, в. 32, р. 2172.
14. Baldwin R. A. Ibid., 1965, в. 30, р. 3866.
15. Alexander R. P., Schroeder H. Inorg. Chem., 1963, в. 2, р. 1107.
16. Ходак А. А., Гиляров В. А., Кабачник М. И. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 27.
17. Vetter H. J. Z. Naturforsch., 1964, B. 19b, S. 168.
18. Bock H., Wiegräbe W. Chem. Ber., 1966, B. 99, S. 1068.
19. Tesi G., Haber C. P., Douglas C. M. Proc. Chem. Soc. (London), 1960, р. 219.
20. Paciorek K. L., Kratzer R. Inorg. Chem., 1964, в. 3, р. 594.
21. Paciorek K. L. Ibid., 1964, в. 3, р. 96.
22. Bock H., Wiegräbe W. Chem. Ber., 1966, B. 99, S. 1068.
23. Гиляров В. А., Цветков Е. Н., Кабачник М. И. Ж. общ. химии, 1966, т. 36, с. 274.
24. Кабачник М. И., Гиляров В. А. Авт. свид. СССР 154275 (1962); Бюлл. изобр., 1963, № 9, с. 24.
25. Buder W., Schmidt A. Z. anorg. allg. Chem., 1975, B. 415, S. 263.
26. Scherer O. J., Glässel W. Chemiker Ztg., 1975, B. 99, S. 246.
27. Buder W., Pressl K. D., Schmidt A. Z. anorg. allg. Chem., 1975, B. 148, S. 72.
28. Hamer N. K. Chem. Commun., 1967, р. 758.
29. Cremllyn R. J. W., Ellam R. M., Akhtar N. Phosphorus and Sulfur, 1978, в. 5, р. 1.
30. Кабачник М. И., Гиляров В. А. Изв. АН СССР, ОХН, 1961, с. 819.
31. Гиляров В. А., Кабачник М. И. Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 148.
32. Schioiri N., Ninomjya K., Yamada S. J. Am. Chem. Soc., 1972, в. 94, р. 6203.

33. Cremlin R. J., Ellam R. M., Akhtar N. Phosphorus and Sulfur, 1979, v. 7, p. 257.
 34. Cremlin R. J. W., Frearson M. J., Milnes D. R. Ibid., 1976, v. 6, p. 207.
 35. Заславская Н. Н., Гиляров В. А., и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 931.
 36. Cremlin R. J. W., Dewhurst B. B., Wakeford D. H. J. Chem. Soc., C, 1971, p. 3011.
 37. Cremlin R. J. W., Akhtar N. Phosphorus and Sulfur, 1979, v. 7, p. 247.
 38. Bliss A. D., Raetz R. Пат. США 3358004 (1967); С. А., 1968, v. 68, 39661.
 39. Шокол В. А., Голик Г. А., Биба В. Т., Егоров Ю. П., Деркач Г. И. Ж. общ. химии, 1970, т. 40, с. 1680.
 40. Ходак А. А., Гиляров В. А., и др. Там же, 1975, т. 46, с. 2482.
 41. Шокол В. А., Голик Г. А., Деркач Г. И. Там же, 1971, т. 41, с. 545.
 42. Петренко В. С., Голик Г. А., Карадакова М. П., Дыренко Л. В., Тернышний В. Н., Панасюк А. И. В кн.: Физиологически активные вещества, вып. 5, Киев: Наукова думка, 1973, с. 14.
 43. Felcht U., Regitz M. Ann. Chem., 1977, S. 1309.
 44. Schröder H. F., Müller J. Z. anorg. allg. Chem., 1975, B. 418, S. 247.
 45. Schröder H. F. Dissertation Dr. rer. nat. Marburg/Lahn, 1976.
 46. Schröder H. F., Müller J. Z. anorg. allg. Chem., 1976, B. 451, S. 158.
 47. Филатова И. М., Зайцева Е. Л. и др. Ж. общ. химии, 1968, т. 38, с. 1304.
 48. Harger M. J. P., Stephen M. A. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1981, p. 736.
 49. Harger M. J. P. Ibid., 1974, p. 2604.
 50. Alexander R. P., Schroeder H. Inorg. Chem., 1963, v. 2, p. 1107.
 51. Schroeder H., Reiner J. R., Heying T. L. Ibid., 1962, v. 1, p. 618.
 52. Гиляров В. А., Кудрявцев Р. В., Кабачник М. И. Ж. общ. химии, 1968, т. 38, с. 352.
 53. Chang M. S., Matuszko A. J. J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 5796.
 54. Sharts C. M. Пат. США 3347876 (1965); С. А., 1967, v. 67, 116942.
 55. Roesky H. W., Banek M. Z. Naturforsch., 1979, B. 34b, S. 752.
 56. Grundmann C., Ratz R. Ibid., 1955, B. 10b, S. 116.
 57. Roesky H. W. Chem. Ber., 1967, B. 100, S. 2138.
 58. Schrader G. Ссылка [6], B. XII/2, S. 808.
 59. Kratzer R. H., Paciorek K. L. Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 1767.
 60. Scherer O. J., Kuhn N. Chem. Ber., 1974, B. 107, S. 2123.
 61. Horn H. G., Gersemann M., Niemann H. Chemiker Ztg., 1976, B. 100, S. 197.
 62. Будилова И. Ю., Гусарь Н. И., Гололобов Ю. Г. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 1201.
 63. Гусарь Н. И., Будилова И. Ю., Гололобов Ю. Г. Там же, 1981, т. 51, с. 1477.
 64. Dahmann D., Rose H. Chemiker Ztg., 1967, B. 100, S. 340.
 65. Bertrand G., Majoral J. P., Baceiredo A. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 5015.
 66. Cremlin R. J. W. Austral. J. Chem., 1973, v. 26, p. 1591.
 67. Shioiri T., Yamada S. Chem. Pharm. Bull., 1974, v. 22, p. 849.
 68. Ninomiya K., Shioiri T., Yamada S. Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 2151.
 69. Ninomiya K., Shioiri T., Yamada D. Chem. Pharm. Bull., 1974, v. 22, p. 1396.
 70. Yamada S., Ninomiya K., Shioiri T. Tetrahedron Letters, 1973, p. 2343.
 71. Ninomiya K., Shioiri T., Yamada S. Chem. Pharm. Bull., 1974, v. 22, p. 1795.
 72. Ramage R. In: Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis. London, New York — Toronto — Sydney — San Francisco: Academic Press, 1979, p. 521.
 73. Shioiri T., Yamada S. Chem. Pharm. Bull., 1974, v. 22, p. 859.
 74. Lal B., Premanik B. N., Manhas M. S., Rose A. K. Tetrahedron Letters, 1977, p. 1977.
 75. Bock H., Weigräbe W. Angew. Chem., 1962, B. 74, S. 327.
 76. Dermer D. C., Edmison M. T. J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 70.
 77. Curtius T. J. pract. Chem., 1930, B. 125, S. 303.
 78. Heacock J. E., Edmison M. T. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 82, p. 3460.
 79. Buchman G. L., Levine R. M. J. Chem. Soc., 1950, p. 2248.
 80. Reiche W. T. Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 402.
 81. Breslow R., Feiring A., Herman F. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 5937.
 82. Harger M. I. P. Chem. Commun., 1971, p. 442.
 83. Wiseman J., Westheimer F. H. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 4262.
 84. Berlin K. D., Khayat M. A. R. Tetrahedron, 1966, v. 22, p. 987.
 85. Berlin K. D., Ranganathan R. Ibid., 1969, v. 25, p. 793.
 86. Berlin K. D., Ranganathan R., Haberlein H. J. Heterocycl. Chem., 1968, v. 5, p. 813.
 87. Berlin K. D., Rengaraju S. Tetrahedron, 1971, v. 27, p. 2399.
 88. Berlin K. D., Wilson L. A., Raff L. M. Chem. Commun., 1965, p. 280.
 89. Berlin K. D., Wilson L. A., Raff L. M. Tetrahedron, 1967, v. 23, p. 965.
 90. Berlin K. D., Rengaraju S., et al. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 2027.
 91. Shioiri T., Kawai N. Ibid., 1978, v. 43, p. 2936.
 92. Шрадер Г. Успехи химии, 1953, т. 22, с. 712.
 93. Schrader G. Пат. ФРГ 1058056 (1958); С. А., 1961, v. 55, 7290.
 94. Schrader G. Пат. ФРГ 1080108 (1960); С. А., 1961, v. 55, 16424.
 95. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963, с. 392.
 96. Bock H., Wiegräbe W. Angew. Chem., 1962, B. 74, S. 265.
 97. Bock H., Wiegräbe W. Ibid., 1963, B. 75, S. 1109.
 98. Müller J., Schröder H. F. Y. anorg. allg. Chem., 1979, B. 450, S. 149.
 99. Leven P. A., Rothen A. J. Chem. Phys., 1937, v. 5, p. 985.
 100. Lieber E., Rao C. N. R., et al. J. Sci. Industr. Res., 1957, v. 16B, p. 95.

Институт элементоорганических
соединений им. А. И. Несмиянова
АН СССР, Москва