

УДК 541.6+546.18+547.79

© 1990 г.

ЦИКЛИЧЕСКИЕ МОНО- И ДИФОСФАЗЕНЫ

Тарасова Р. И., Москва В. В.

Рассмотрены методы синтеза 5- и 6-членных гетероцикланов с одной и двумя эндоциклическими связями $P=N$ (цикломоно- и циклодифосфазенов). Выделены общие с ациклическими аналогами и специфические типы реакций. Изменение электронной структуры и геометрии группы $P=N$ при переходе от линейных к циклическим фосфазенам отчетливо проявляются в особенностях их химического поведения.

Библиография — 247 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	931
II. Способы получения	932
III. Особенности структуры и реакционная способность	949

I. ВВЕДЕНИЕ

Начало 70-х годов в химии фосфорорганических соединений характеризуется как период взрывообразного развития исследований по фосфацикланам [1]. Этот феномен можно отметить и для гетероциклических соединений с эндоциклической связью $P=N$ (цикломоно- и циклодифосфазенов). Ациклические фосфазены впервые описал Штаудингер в 1919 г. [2], однако их систематическое изучение начато в 1950 г. работами Кирсанова с соавт. [3—5]. Вслед за этим спустя десятилетие появились первые синтезы **шестичленных цикломоно- и циклодифосфазенов** [5, 6], а также пятичленных аналогов с двухкоординированным [7] и четырехкоординированным атомом фосфора [8, 9].

Интенсивные исследования органических циклофосфазенов, предпринятые с начала 70-х годов, нашли отражение в ряде обзоров, опубликованных в основном в зарубежной печати [10—14]. Некоторые вопросы химии этих соединений частично затронуты в работах [15, 16].

Интерес к данной области вызван особенностями структуры и многообразием химических превращений фосфацикланов со связью $P=N$, открывших широкую перспективу синтеза **самых разнообразных классов P,N -содержащих соединений**, полезных для практического использования.

Как видно из анализа литературы в разработку химии органических циклофосфазенов значительный вклад внесли советские исследователи [6, 10, 11, 14—16], между тем в отечественной литературе обобщение последних достижений до сих пор отсутствует. В настоящий обзор включены работы по гетероцикланам с одной или двумя эндоциклическими связями $P=N$. При этом **циклотрифосфазены, имеющие свою специфику и достаточно полно освещенные в литературе** [17], нами не рассматривались.

В отличие от ациклических соединений со связью $P=N$, номенклатура которых носит в значительной степени произвольный характер [5, 6, 10, 14], название соответствующих циклических ФОС более единообразно и соответствует современным правилам ИЮПАК.

Эта система в основном будет использована в настоящем обзоре. Однако при характеристике линейных и циклических аналогов как общего класса соединений со связью $P=N$ удобно пользоваться «фосфазеновой»

номенклатурой [17], получившей в последнее время широкое распространение. Эта номенклатура будет привлечена для обобщающего названия широких рядов соединений со связью P=N.

Химия гетероцикланов со связью P=N построена на фундаменте экспериментальных и теоретических разработок ациклических фосфазенов. Поэтому в основу многих способов получения циклофосфазенов положены синтетические методы ациклических аналогов. Можно отметить пять основных реакций, используемых для получения ациклических фосфазенов [5].

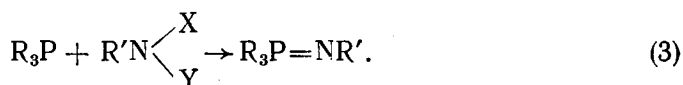
Реакция Штаудингера [2], заключающаяся во взаимодействии органических азидов с производными трехкоординированного фосфора.



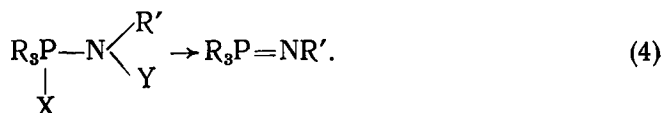
Реакции дигалогенфосфоранов с соединениями, содержащими первичную аминогруппу (фосфазореакция) [3—5].



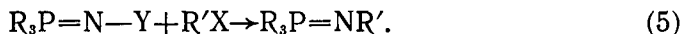
Взаимодействие производных трехкоординированного фосфора с соединениями, содержащими аминогруппу с двумя лабильными связями (окислительное иминирование) [5, 18]



Реакции элиминирования соединений со связью P—N [19—21].



Реакции замещения соединений со связью P=N.



Последний тип реакций наиболее плодотворно разработан для N-гетерозамещенных фосфазенов [22—25].

К настоящему времени для ациклических фосфазенов предложены различные модификации указанных реакций [26—29], получен большой экспериментальный и теоретический материал, полное освещение которого не входит в задачи настоящего обзора.

Для синтеза циклофосфазенов применение нашли все приведенные типы реакций. Как будет показано ниже большое значение имеет также разработка реакций циклоприсоединения — специфического метода получения гетероциклов.

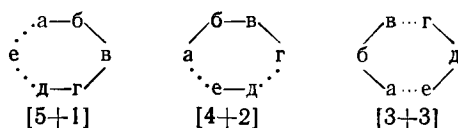
II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1. Реакции циклоконденсации

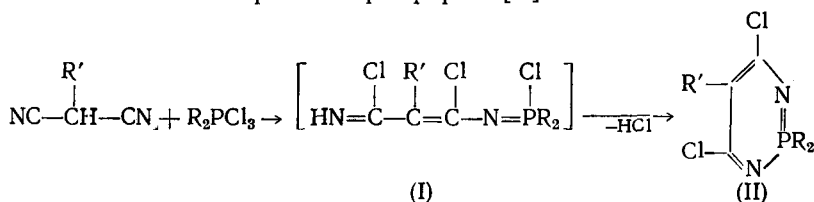
а) Синтез гетеро-1,2σ⁴-азафосфоринов

В разработку синтеза шестичленных циклофосфазенов значительный вклад внесли исследования Киевской школы во главе с Кирсановым [6] и Шмидпетера с соавт. [30]. Характерным для всех предложенных методов было взаимодействие азот- и фосфорсодержащих реагентов по типу фосфазореакции с последующей стадией циклоконденсации.

Синтез шестичленных циклофосфазенов формально по числу элементов, участвующих в образовании цикла, можно представить в виде схем реакций [5+1]-, [4+2]- и [3+3]-циклоконденсации.



Один из первых представителей органических циклофосфазенов — 1,3,2-диазафосфорин (II) получен при взаимодействии динитрила малоновой кислоты с пятихлористым фосфором [6].

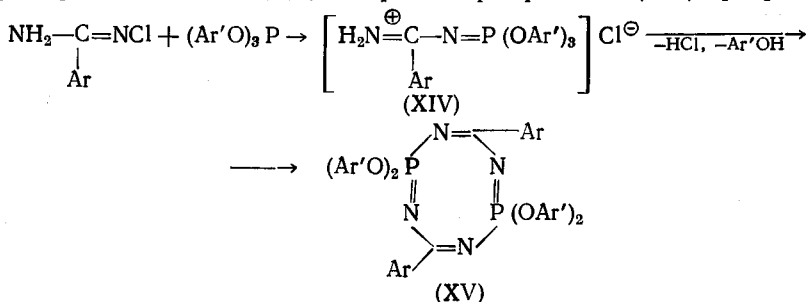


Авторы предполагают, что завершающей стадии предшествует образование линейного фосфазена (I). Изучение структуры и пути образования диазафосфорина (II) с привлечением метода квантовохимических расчетов проведено в работе [31].

Вариацией схемы [5+1] было взаимодействие пятихлористого фосфора и некоторых трихлорфосфоранов с 1-амино-2-цианозтиленами, N-цианоамидинами [6], ацетилмочевинной [32] (табл. 1, примеры 1а, 1б, 2, 3а). В зависимости от строения аминоксодержащего реагента получены 1,3,2-(II) и 1,3,4-диазафосфорины (III), 1,3,5,4-триазафосфорины (IV). По типу [3+3]-циклоконденсации реагировали Р-трихлор-N-дихлоралкилфосфазены (VII) [6] и некоторые N-фосфорилированные фосфазены (IX), (X) [33—40] с нитрилами, амидами и их солями. Структура образующихся фосфоринов (II), (IV), (V) с одной или двумя связями P=N определялась выбором фосфорсодержащего реагента (табл. 1, примеры 1в, 3б, 4а, б). Триазамоно-(IV) и триазадифосфорины (V) получены также на основе реакций [4+2]-циклоконденсации линейных фосфазенов (VIII), (XI) (табл. 1, пример 3в, 4в) [42].

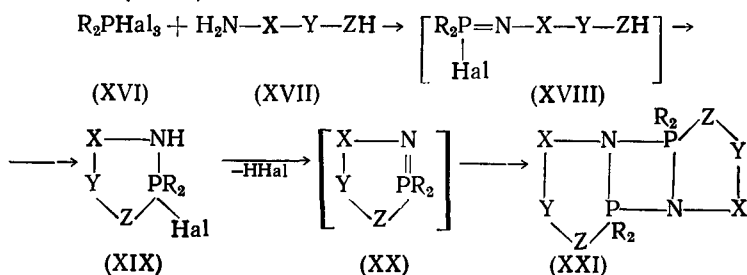
Многоступенчатый процесс взаимодействия Р-трихлор-N-дихлоралкилфосфазена (VII) с хлористым аммонием проходил через промежуточное образование солей алкилидендифосфазенов (XII) с выделением триазадифосфорина (V) [33, 43, 44] или смеси его с триазафосфоринном (IV) [6] (табл. 1, пример 4г). Синтез тиоаналогов (VI) триазадифосфоринов по схеме [5+1] описан в работах [45—50].

Интересно отметить реакцию [4+4]-циклоконденсации хлористоводородных солей Р-триарокси-N-иминоарилфосфазенов (XIV) как редкий пример образования 1,3,5,7,2,6-тетраазадифосфоцина (XV) [51].



б) Синтез гетеро-1,2σ⁴-азафосфолов

Многие методы получения пятичленных циклофосфазенов основаны на взаимодействии галогенфосфоранов (XVI) с рядом аминоксодержащих соединений (XVII).



Гетеро-1,2-σ⁴-азофосфины на основе реакций циклоконденсации

Таблица 1

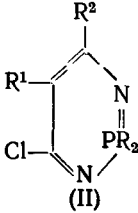
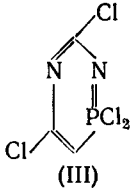
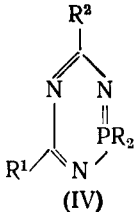
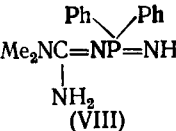
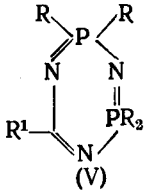
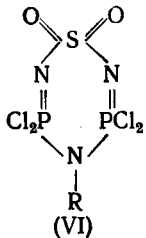
№ п/п	Реагенты		Тип реакции	Азафосфины	ЯМР ³¹ P, δ, м. д.	Ссылки
	аминосодержащие	фосфорсодержащие				
1	а) $\begin{array}{c} R^1 \\ \\ R^2C=CCN \\ \\ NH_2 \end{array}$	R_2PCl_3	[5+1]	 (II)	—	[6]
	б) $\begin{array}{c} NC-CH-CN \\ \\ R^1 \end{array}$	R_2PCl_3	[5+1]			
	в) R^1CH_2CN	$R^2CCl_2N=PCl_3$ (VII)	[3+3]			
2	$\begin{array}{c} MeCNHCNH_2 \\ \quad \\ O \quad O \end{array}$	PCl_5	[5+1]	 (III)	53,0	[32]
3	а) $\begin{array}{c} R^1C=NCN \\ \\ NH_2 \end{array}$	R_2PCl_3	[5+1]	 (IV)	57,0 (R=Cl, N=PCl ₃ , R ¹ =R ² =Cl); 26,4 (R ¹ =H, R ² =NMe ₂)	[6, 40—42]
	б) $\begin{array}{c} R^1C=NH \cdot HCl \\ \\ NH_2 \end{array}$	(VII)	[3+3]			
	в) $PhNHCH=NPh$	 (VIII)	[4+2]			
	г) $NH_2OH \cdot HCl$	(VII)	[4+2]			

Таблица 1 (окончание)

№ п/п	Реагенты		Тип реакции	Азафосфорины	ЯМР ^{31}P , δ , м. д.	Ссылки
	аминосодержащие	фосфорсодержащие				
4	а) $\text{R}^1\text{C}=\text{NH}\cdot\text{HCl}$ NH_2	$\left[\begin{array}{cc} \text{R}_2\text{P}-\text{N}=\text{PR}_2 \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \right]^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ (IX)	[3+3]	 (V)	14,4 (R=Ph, R ¹ =H); 27,1 (R=Me, R ¹ =H); 36,0 (R=Cl, R ¹ =NMe ₂); 40—43 (R=Ph, R ¹ =Ph, Cl)	[33—39, 43, 44]
	б) $\text{R}_\text{F}\text{C}=\text{NH}$ NH_2	$\text{Cl}_3\text{P}-\text{N}=\text{PCl}_2$ $\text{Ph} \quad \text{Ph}$ (X)	[3+3]			
	в) $\text{PhNHCH}=\text{NPh}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{R}_2\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{NH} \\ \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{Ph} \end{array}$ (XI)	[4+2]			
	г) NH_4Cl	$\left[\begin{array}{c} \text{RC}=\text{N}^{\oplus}\text{PCl}_2 \\ \\ \text{N}=\text{PCl}_2 \end{array} \right]^{\ominus}\text{X}^{\ominus}$ (XII)	[5+1]			
				(IV) + (V)		
5	а) MeNH_2	$(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N})_2\text{SO}_2$ (XIII)	[5+1]	 (VI)		[45—50]
	б) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	(XIII)	[5+1]			

Гетеро-1,2 σ^4 -азафосфолы на основе реакций циклоконденсации

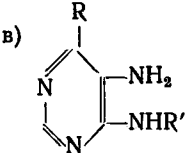
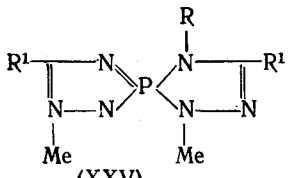
№ п/п	Реагенты		Азафосфолы и их димеры	ЯМР ^{31}P , δ , м. д.	Ссылки
	аминосодержащие	фосфорсодержащие			
1	а) NH_2CCNH_2 $\text{O}=\text{O}$	PCl_5	$\left[\begin{array}{c} \text{R}_2 \text{---} \text{N} \\ \text{Cl} \text{---} \text{N} \text{---} \text{PCl}_2 \end{array} \right] \rightarrow (\text{Д})^*$ (XXII)	—48,0 (Д)	[52—54]
	б) $\text{NH}_2\text{C}(\text{R}_2)\text{CN}$	PCl_5			
2	в) 	PCl_5	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{PCl}_2 \\ \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{R}' \end{array} \right]$ (XXIII)	—	[49]
	а) $\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{HNNH}=\text{CNH}_2 \\ \oplus \\ \text{R}' \end{array} \right] \text{Cl}^-$ (XXIX)	R_2PCl_3	$\text{R}^1 \text{---} \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{P}(\text{R}_2) \text{---} \text{N} \text{---} \text{Me}$ (XXIV)	47,5—64,0 (М) **	[55, 56]
	б) (XXIX)	(XXIV)	 (XXV)	50,0 (М) ($\text{R}^1=\text{Ph}$, $\text{R}=\text{Me}$)	[65]

Таблица 2 (окончание)

№ п/п	Реагенты		Азафосфолы и их димеры	ЯМР ^{31}P , δ , м. д.	Ссылки
	аминосодержащие	фосфорсодержащие			
2	в) $\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{N}^+=\text{CNH}_2 \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{R}^1 \end{array} \right] \text{Cl}^-$ (XXX)	R_2PCl_3	$\left[\begin{array}{c} \text{Me}-\text{N}-\text{N} \\ \quad \\ \text{R}^1-\text{N}-\text{PR}_2 \end{array} \right] \rightarrow (\text{Д})$ (XXVI)	$-63,0 (\text{Д})$ ($\text{R}^1=\text{Cl}$)	[55, 56]
3	а) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{OH})$ -1, 2 б) » в) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{N}_3)$ -1, 2	R_2PCl_3 $\text{RP}(\text{NEt}_2)_2$ Et_2PCl	$\left[\begin{array}{c} \text{N} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{PR}_2 \end{array} \right] \rightarrow (\text{Д})$ (XXVII)	$-43,0 \div -48,0 (\text{Д})$	[57—60, 68, 71]
4	а) R^1CNHNH_2 \parallel Z б) »	R_2PCl_3 R_2PCl \parallel Z	$\left[\begin{array}{c} \text{N}-\text{N} \\ \quad \\ \text{R}^1-\text{Z}-\text{PR}_2 \end{array} \right] \rightarrow (\text{Д})$ (XXVIII)	$-31,0 \div -53,0 (\text{Д})$ ($\text{Z}=\text{O}$) $-24,0 \div -42,0 (\text{Д})$ ($\text{Z}=\text{S}$)	[61—64, 67]

* Д — димер; ** М — мономер

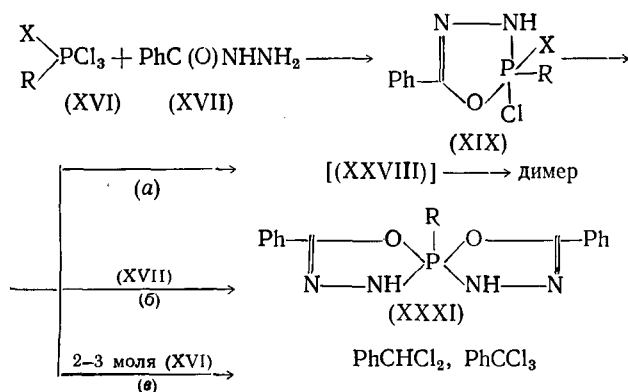
Можно представить единую схему процесса, начальной стадией которого является образование линейного фосфазена (XVIII). Последний претерпевает внутримолекулярную циклизацию в азафосфолины (XIX) с пятикоординированным атомом фосфора. Дальнейшее превращение фосфацикланов (XIX) проходит с выделением галогеноводорода и образованием 1,2σ⁴-азафосфолов (XX) или их димеров (XXI).

Тип азафосфоловых циклов определяется в основном аминокислотной компонентой реакции, в качестве которой изучены диамиды щавелевой кислоты [52], 2-аминоалкилнитрилы [53], 4,5-диаминопиримидины [54], хлоргидраты амидразонов [55, 56], 1,2-аминофенолы [57—60], гидразиды карбоновых [61—63] и тиокарбоновых кислот [64]. Реакции перечисленных реагентов с пятихлористым фосфором или трихлорфосфоранами приводили к образованию 1,3,2σ⁴-диаза-(XXII), (XXIII), 1,2,3,4σ⁴-триаза(XXIV), (XXV), а также изомера (XXVI), 4,5-бензо-1,3,2σ⁴-оксаза-(XXVII), 1,3,4,2σ⁴-оксадиаза(XXVIII)-фосфолов (табл. 2).

В большинстве случаев гетеро-1,2σ⁴-азафосфолы в мономерной форме были неустойчивы, в момент образования они быстро димеризовались. Исключение составляли некоторые представители триазафосфолов (XXIV) и *спиро-бис*-(триазафосфол) (XXV). Последний образуется из триазафосфола (XXIV) с избытком хлоргидрата амидразона (XXIX) [65]. 4,5-Пиримидино-1,3,2-диазафосфол (XXIII), охарактеризованный в работе [54] как мономер, по-видимому, существует в димерной форме.

Проблема устойчивости мономерной и димерной форм гетеро-1,2-азафосфолов и причины, вызывающие смещение их равновесия, обсуждены в ряде работ Шмидпетера [53—57, 64] и подробно в обзоре [14]. В настоящей работе эти вопросы будут рассмотрены ниже лишь в пределах, необходимых для характеристики химического поведения азафосфолов.

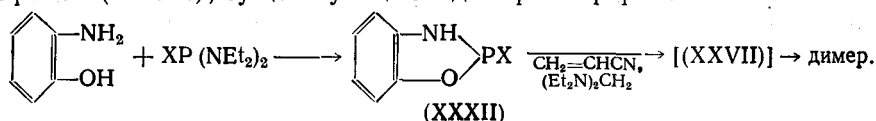
Исторически первым и детально наиболее изученным было взаимодействие гидразидов карбоновых кислот с галогенофосфоранами. Конечный результат реакции зависел, главным образом, от соотношения исходных реагентов. При эквимольном соотношении процесс протекал в соответствии с представленной общей схемой и приводил к димерам 1,3,4,2σ⁴-оксадиазафосфолов (XXVIII) (направление а) [61, 62]. Аналогично при соотношении (1:1) реагировали гидразиды тиокарбоновых кислот [64]. При двух- и трехкратном избытке пятихлористого фосфора проходил распад промежуточно образующегося оксадиазафосфолина (XIX) (направление в) [66], а в случае двукратного избытка гидразида (XVII) выделены спиро(оксадиазафосфолины) (XXXI) [63].



В реакциях с гидрамидами карбоновых кислот (XVII) использовались также хлорангидриды кислот P(IV) или их тиоаналоги [61—64, 67], причем последние реагировали в соотношении (1:1), а первые — (1:3). В обоих случаях, как и в реакциях с фосфоранами, выделялись димеры 1,3,4,2σ⁴-оксадиазафосфолов (XXVIII) [67].

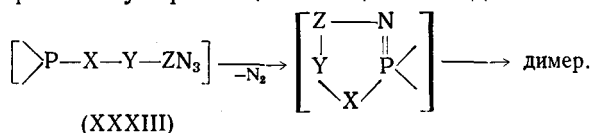
Оригинальный метод синтеза гетеро-1,2σ⁴-азафосфолов предложен в работах [68—71]. Авторы использовали высокую подвижность протона при эндоциклическом атоме азота 4,5-бензо-1,3,2-оксазафосфоланов

(XXXII). В результате осуществлены реакции с акрилонитрилом [68, 70] и бис-диэтиламинометаном [71] с образованием 4,5-бензо-1,3,2-оксазафосфолов (XXVII), существующих в димерной форме.

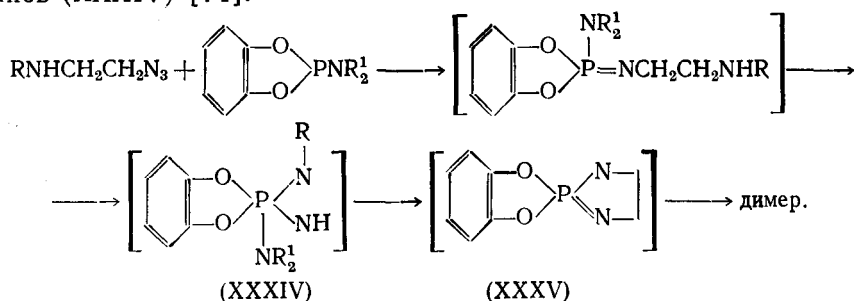


Аналогичные димеры 4,5-бензо-1,3,2-оксазафосфолов ($\text{R}=\text{X}=\text{Ph}$) образуются из 4,5-бензо-2-метокси-1,3,2 σ^5 -оксазафосфоланов при термическом отщеплении метанола [72]. Течение реакции через неустойчивую форму (XXVII) доказано реакцией с альдегидами.

С целью синтеза гетеро-1,2-азафосфолов изучена также внутримолекулярная циклоконденсация по типу реакции Штаудингера. По этой схеме протекали реакции 2-гидроксифенилазида с диэтилхлорфосфином [57, 58] (табл. 2, пример 3в) и 2-азидоспиртов с 1,2,4,3 σ^2 -триазафосфоланами [73]. В обоих случаях образующиеся на первой стадии 2-азидоарил- или 2-азидоалкилпроизводные кислот Р(III) типа (XXXIII) подвергались внутримолекулярной циклизации с выделением азота.

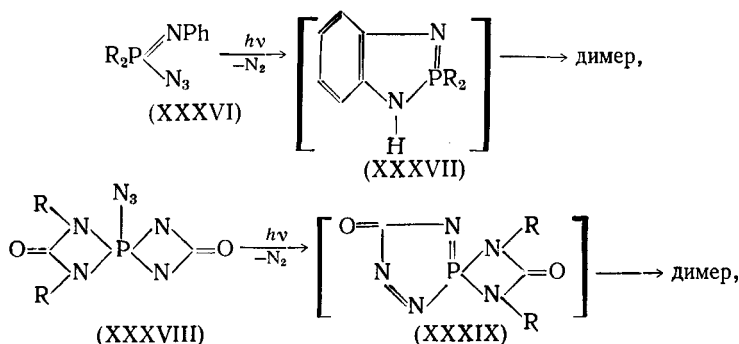


При взаимодействии N-(2-азидоэтил)-алкиламинов с циклическими фосфитами первой ступенью была реакция Штаудингера, завершающаяся внутримолекулярным циклоприсоединением и образованием спирофосфоранов (XXXIV) [74].



Реакция приводила к выделению димеров 1,3,2 σ^4 -диазафосфолинов (XXXV). Одним из альтернативных путей их образования, как полагают авторы, может быть отщепление амина от молекулы спирофосфорана (XXXIV).

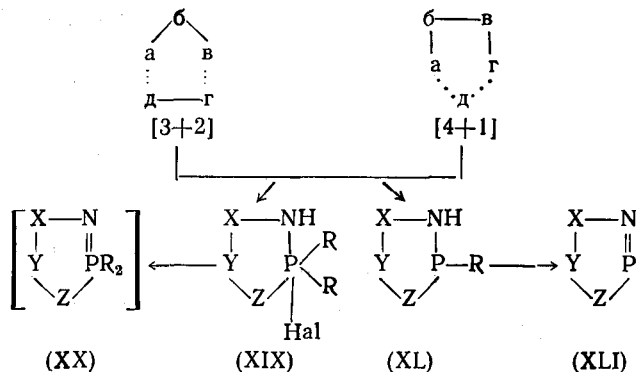
Исходными для получения димеров гетеро-1,2 σ^4 -азафосфолов (XXXVII), (XXXIX) могут быть также азиды производных Р(IV) (XXXVI) и Р(V) (XXXVIII), фотолитический распад которых осуществлялся с одновременной внутримолекулярной циклизацией в первом случае в орто-положении фенильной группы, во втором — по азоту диазафосфетидинового цикла [12].



в) Синтез гетеро-1,2 σ^2 -азафосфолов

Реакции циклоконденсации с участием соединений трехкоординированного фосфора явились источником получения большого ряда пятичленных циклофосфазенов с координацией фосфора, равной двум. Первые сведения о циклофосфазене с низкой координацией фосфора опубликованы в 1963 г. [7], однако целенаправленный синтез гетеро-1,2 σ^2 -азафосфолов стал интенсивно разрабатываться лишь после работ Чарбоннела и Барранса [75].

Проводя аналогию между синтезами гетеро-1,2 σ^4 - и 1,2 σ^2 -азафосфолов, следует отметить, что предшественниками целевых продуктов в обоих процессах являются устойчивые интермедиаты типа (XIX) или (XL). Они могут образоваться по схемам [3+2]- или [4+1]-циклоконденсации. Превращение интермедиатов соответственно в 1,2 σ^4 - (XX) или 1,2 σ^2 -азафосфолы (XLI) проходит с потерей одного из экзоциклических заместителей при фосфоре и уменьшении координации фосфора до 4- или 2-х.

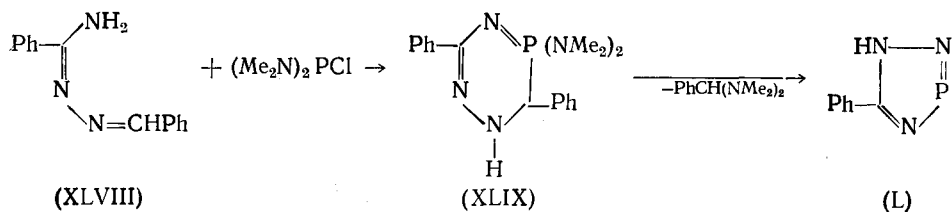


Синтезированные на основе реакций циклоконденсации типы гетеро-1,2 σ^2 -азафосфолов (XLIII)–(XLVII), (LI), (LVII) приведены в табл. 3. Как видно из табл. 2 и 3, синтез гетеро-1,2 σ^4 -азафосфолов в основном идет по схеме [4+1], а для гетеро-1,2 σ^2 -азафосфолов реализуется также схема [3+2]-циклоконденсации. Кроме этих реакций для 1,3,2 σ^2 -диазафосфола (XLIII) разработан метод внутримолекулярной циклоконденсации (табл. 3, пример 1б) [13] и реакции «восстановительного элиминирования» (пример 1в) [34].

Первый представитель азафосфолов — 4,5-бензо-1,3,2 σ^2 -диазафосфол (XLV) [7], как показано более поздними исследованиями [76], в кристаллах существует в форме тетрамера.

1,2,4,3 σ^2 -Триазафосфолы (XLVI), (XLVII) получены при взаимодействии метилимидатов с хлорфосфинами [75]. Эта реакция проходит через стадию образования фосфиноимидатов [77] (табл. 3, пример 2а). Последние с монозамещенными гидразинами реагируют с выделением двух региоизомеров — α -(XLVI) и β -(XLVII), обладающих различной термической устойчивостью. Только одна α -изомерная форма (XLVI) выделена в результате реакции гидрохлоридов амидразона с *трис*-(диметиламино)фосфинами [77, 78] (пример 2б).

Необычный способ получения N-протонированных 1,2,4,3 σ^2 -триазафосфолов (L) описан в работе [79]. Он основан на реакции тетраметилдиаминохлорфосфина с азином (XLVIII), образующийся 1,2,5,4 σ^4 -триазафосфорин (XLIX) с выделением аминаля превращался в триазафосфол (L).



Гетеро-1,2 σ²-азафосфолы на основе реакций циклоконденсации

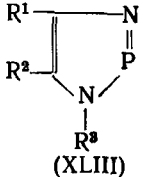
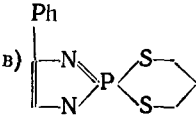
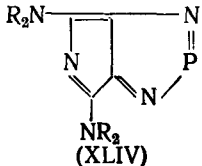
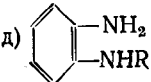
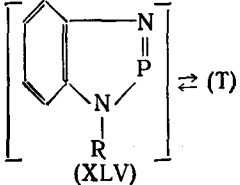
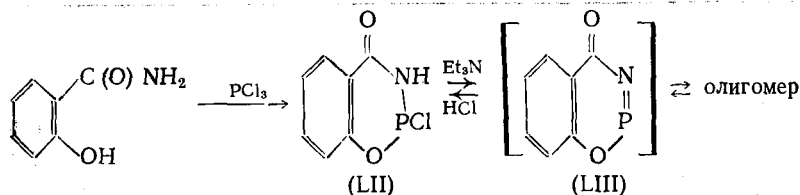
№ п/п	Реагенты		Тип реакции	Азафосфолы мономер→тетрамер *	ЯМР ³¹ P, δ, м. д.	Ссылки
	аминосодержащие	фосфорсодержащие				
1	а) $\text{NCC}=\text{CCN}$ $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{(XLII)} \end{array}$	PCl_3	[4+1]		255 [(R ¹ =R ² =(N≡C)]	[80—83]
	б) $\text{MeNP}(\text{NMe}_2)_2$ CH_2CN	—	Внутримолекулярное ЦП	 (XLIII)		[13]
	в) 	—	Восстановительное элиминирование			[34]
	г) $\text{R}_2\text{NH} + 2 \text{ (XLII)}$	PCl_3	[4+1]	 (XLIV)	299—301	[78, 81—83]
	д) 	$\text{P}(\text{NMe}_2)_3, \text{P}(\text{OPh})_3$	[3+2]	 (XLV) ⇌ (T)	228—236; 81—89 (T)	[7, 76]

Таблица 3 (окончание)

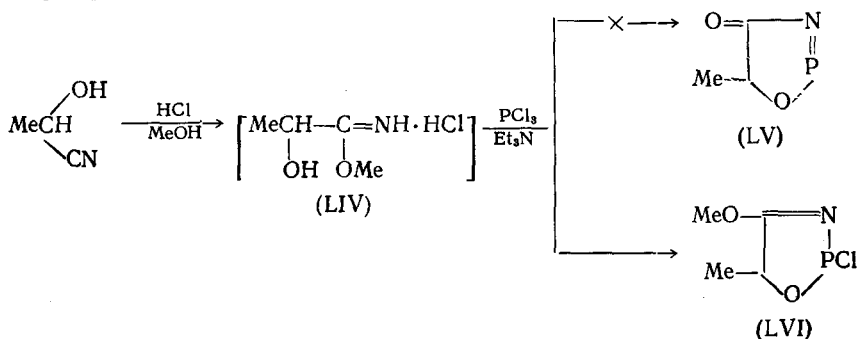
№ п/п	Реагенты		Тип реакции	Азафосфолы мономер→тетрамер *	ЯМР ³¹ P, δ, м. д.	Ссылки
	аминосодержащие	фосфорсодержащие				
2	а) R ¹ NHNH ₂	$\left[\begin{array}{c} \text{RC}=\text{NP} \begin{array}{l} \nearrow \text{X} \\ \searrow \text{Y} \end{array} \\ \\ \text{OMe} \end{array} \right]$	[3+2]	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{R}^1 \\ \text{(XLVI)}-\alpha \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{R}^1-\text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{N} \\ \text{(XLVII)}-\beta \end{array}$ (XLVI)	251—256 257 —	[75, 77] [77, 78]
3	б) $[\text{RC}=\text{NHNHR}^1]^{\oplus} \text{X}^{\ominus}$ NH ₂ <i>mpem</i> -BuCCH ₂ NH ₂ O	(Me ₂ N) ₃ P PCl ₃	[4+1] [4+1]	$\left[\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right] \rightleftharpoons \text{(T)}$ (LI)	269,5	[84]
4	RNHNH ₂	CH ₂ (PCl ₂) ₂	[3+2]	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{N}-\text{N} \\ \quad \\ \text{P} \quad \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array}$ (LVII)	—	[87]

* T — тетрамер.

В отличие от описанных выше устойчивых мономеров диаза- и триазафосфолов (табл. 3) 1,3,2 σ^2 -оксазафосфол (LI) получен в форме тетрамера [84] (табл. 3, пример 3). Аналогично взаимодействие амида салициловой кислоты с треххлористым фосфором завершилось образованием олигомера 4-оксо-5,6-бензо-1,3,2 σ^2 -оксазафосфорина (LIII) [85]. При обработке хлористым водородом олигомер, очевидно, через мономерную форму (LII) снова переходил в оксазафосфорин (LI).



На малую термодинамическую устойчивость эндоциклической системы $O=P=N$ указывают также неудачные попытки получения 4-оксо-1,3,2 σ^2 -оксазафосфола (LV) [86]. Вместо ожидаемого продукта в реакции гидрохлорида имидата (LIV) с треххлористым фосфором выделен 1,3,2 σ^3 -оксазафосфолин (LVI).



Взаимодействие тетрачлорметилендифосфина с гидразином привело к получению 1,2,3,5 σ^2 -диазафосфола (LVII) — первого представителя дифосфа-1,3-диеновой системы [87] (табл. 3, пример 4).

2. Реакции циклоприсоединения

В химии гетероциклических соединений значительная роль принадлежит реакциям циклоприсоединения. Разработка этих реакций применительно к системам со связью $P=N$ открыла новые перспективы для синтеза пяти- и шестичленных циклофосфазенов. Использование «неклассических» 1,3-диполей $=P-X=Y$ (или $=P-X\equiv Y$) для конструирования фосфорсодержащих циклов впервые обсуждено в работах [9, 88]. Экспериментально эти идеи были подтверждены синтезом [3+3]-циклоаддуктов со связью $P=C$ [16, 89], а также [3+2]-циклоаддуктов [8, 9, 90] и [3+3]-циклоаддуктов [91, 92] со связями $P=N$.

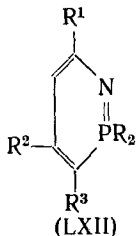
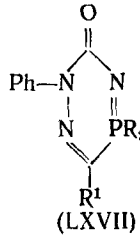
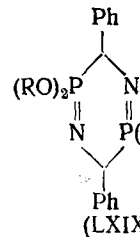
Реакции циклоприсоединения с участием гетероатомных 1,3-диполей рассмотрены в обзорах [15, 16], как составная часть в них также вошли к тому времени немногочисленные примеры получения циклофосфазенов. Из известных сегодня около 35-ти типов циклофосфазенов более половины синтезированы реакцией циклоприсоединения.

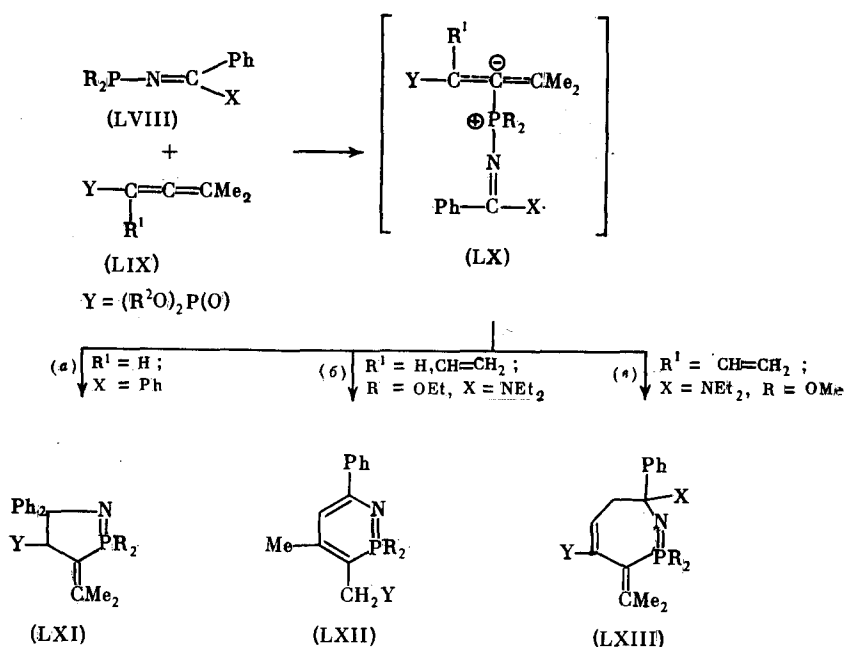
а) Синтез гетеро-1,2 σ^4 -азафосфоринов

В методах синтеза указанных циклофосфазенов нашли применение реакции [3+3]- и [4+2]-циклоприсоединения (табл. 4).

1,2-Азафосфорины (LXII) выделены в реакциях метиленаминофосфинов (LVIII) с алленилфосфонатами (LIX) [93—96].

Гетеро-1,2 σ^1 -азафосфорины на основе реакций циклоприсоединения

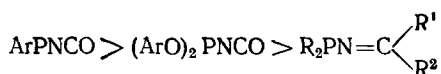
№ п/п	Диполь (диен)	Диполярофил (диенофил)	Тип реакции	Азафосфорины	ЯМР ^{31}P , δ , м. д.	Ссылки
1	a) $\text{R}_2\text{PN}=\text{C} \begin{matrix} \text{R}^1 \\ \text{X} \end{matrix}$ (LVIII)	$(\text{R}^4\text{O})_2\text{PC}=\text{C}=\text{CR}_2^2$ $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}^5 \end{matrix}$ (LIX)	[3+3]	 (LXII)	39—55	[93—95]
	б) $[\text{R}_3\text{P}=\text{NC}=\text{CH}_2]$ $\begin{matrix} \text{R}^1 \\ \\ \text{(LXIV)} \end{matrix}$	$\text{R}^2\text{C}\equiv\text{CR}^3$	[4+2]			[100]
2	R_2PNCO (LXV)	$\text{R}^1\text{C}^{\oplus}=\text{NNP}^{\ominus}\text{Ph}$ (LXVI)	[3+3]	 (LXVII)	—	[91, 92, 97]
3	—	$[\text{PhCH}=\text{NP}(\text{OR})_2]$ (LXVIII)	[3+3]	 (LXIX)	40,7; 38,3 ($\text{R}=\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) 42,1; 40,7 ($\text{R}=\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}-1,2$)	[99]



Для α -незамещенных ($\text{R}'=\text{H}$) алленилфосфонатов установлено два возможных направления процесса — реакции [3+2]- (путь (а)) и [3+3]-циклоприсоединения (путь (б)) [93, 94]. Большое значение для реализации пути реакции имеет наличие легко отщепляемой группы X при метиленовом углероде метиленаминофосфина (LVIII).

В случае α -винилалленилфосфоната [$\text{R}'=(\text{CH}=\text{CH}_2)$] конкурируют два диполярофильных центра, способных участвовать в реакции циклоприсоединения [95]. Реакция проходила по пути (б) или (в) в зависимости от природы алкоксильных заместителей при фосфоре метиленаминофосфина (LVIII). Данные кинетических измерений и квантовохимических расчетов согласуются с предложенным двухстадийным механизмом реакций через первоначальное образование биполярного иона (LX) [96].

Как упоминалось выше, впервые реакция [3+3]-циклоприсоединения с участием фосфор-азотсодержащего 1,3-диполя осуществлена на примере взаимодействия дифенилизоциантофосфина (LXV) с нитрилимнами (LXVI) [91, 92] (табл. 4, пример 2). В реакциях с такими классическими 1,3-диполями как нитрилимины активность фосфорсодержащих диполей падала в ряду [97, 98]:

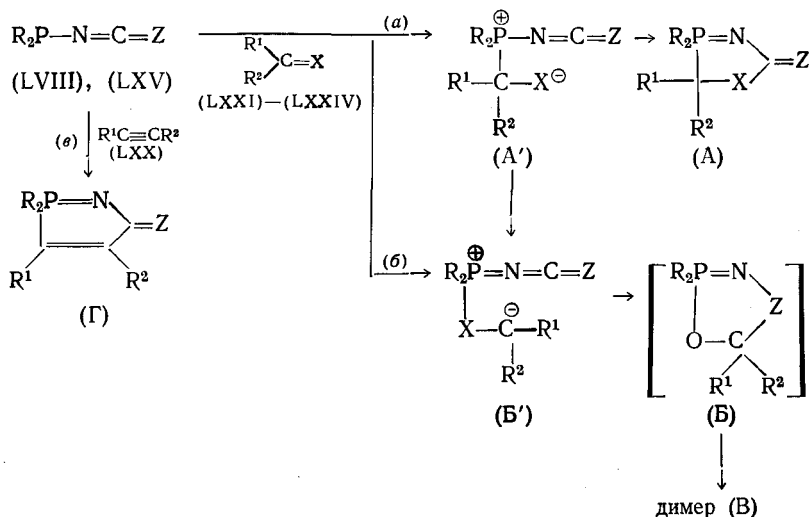


В отличие от метиленаминофосфинов (LVIII) с двумя алкильными или арильными заместителями при метиленовом углероде бензилиденаминофосфин (LXVIII) обладал повышенной активностью [99]. В момент получения он быстро подвергался димеризации по типу [3+3]-циклоприсоединения с образованием 1,4,3,6-диазадифосфорина (LXIX) (табл. 4, пример 3).

С целью синтеза 1,2-азафосфоринов исследована также реакция Дильса-Альдера [100]. В качестве диена в этой реакции использовали линейный фосазен (LXIV), полученный при взаимодействии фосфинов с алкеназидами. [4+2]-Циклоаддукт реакции диена (LXIV) с алкинами не выделялся, а переводился в более устойчивый 1,2-азафосфорин (LXII) (табл. 4, пример 16).

б) Синтез гетеро-1,2σ⁴-азафосфолов и азафосфолинов

Как и для описанных выше синтезов 1,2-азафосфоринов, реакции [3+2]-циклоприсоединения, ведущие к образованию пятичленных циклофосфазенов, подробно изучены в основном для двух фосфор-азотсодержащих 1,3-диполей — метиленаминофосфинов ($Z=R^1, R^2$) (LVIII) и изоцианатофосфинов ($Z=O, S$) (LXV) (табл. 5, 6). Реакции этих 1,3-диполей в зависимости от природы диполярофила протекали с образованием циклоаддуктов типа (А) — (Г).

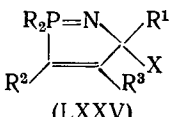
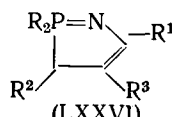
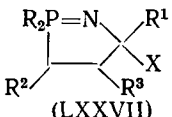
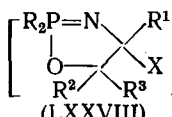
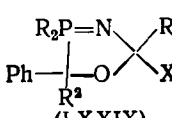


[3+2]-Циклоприсоединение фосфорсодержащих 1,3-диполей к диполярофилам (LXXI)—(LXXI) в большинстве работ характеризуется как двустадийный процесс, начинающийся с нуклеофильной атаки атома фосфора на электрофильный центр диполярофила (путь (a)) [11, 16, 97]. После образования биполярного иона (А') далее следовало его превращение в циклоаддукты либо путем непосредственной циклизации в азафосфолин (А), либо через предварительную изомеризацию в ион (Б') и последующую циклизацию в неустойчивый азафосфолин (Б), который димеризовался [11]. Альтернативный путь (б) предлагается для реакции метиленаминофосфинов с 4-нитробензальдегидом [101]. Вполне вероятно, что взаимодействие замещенных алкинов (LXX) (направление (в)) может идти по механизму согласованного циклоприсоединения, однако кинетические данные по обсуждаемому типу реакций до сих пор отсутствуют. Следует отметить, что не все изученные сочетания 1,3-диполей и диполярофилов ведут к выделению циклофосфазенов (А), (Б). Во многих случаях образование циклоаддуктов сопровождалось их дальнейшими превращениями. Подробнее они будут рассмотрены при обсуждении химических свойств пятичленных циклофосфазенов.

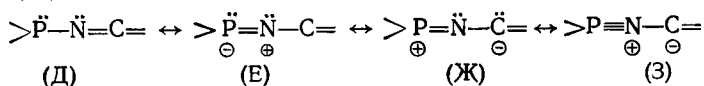
Разнообразие структур синтезированных гетерофосфацикланов (LXXV)—(LXXXIV) достигнуто варьированием диполярофильной компоненты реакции.

Как видно из табл. 5 и 6, в реакциях с фосфор-азотсодержащими 1,3-диполями исследован широкий круг диполярофилов из класса непредельных и карбонильных соединений (LXX)—(LXXIV). Анализ экспериментальных данных показал, что решающая роль в определении пути течения процессов, а также образования региоизомеров принадлежит первоначальному акту, заключающемуся в нуклеофильной атаке атома фосфора 1,3-диполя на электрофильный центр диполярофила. Подтверждением тому являются наблюдения по ускорению реакций циклоприсоединения с увеличением нуклеофильности атома фосфора [96, 97, 128], а также порядок присоединения к замещенным алкенам [9, 102, 104, 119], альдегидам [121—128] и другим диполярофилам [129—131]. Сле-

Гетеро-1,2 σ^4 -азафосфолы и 1,2 σ^4 -азафосфолины на основе реакций циклоприсоединений метиленаминофосфинов (LVIII)

№ п/п	Дипольярофил	Азафосфолы, азафосфолины	ЯМР ^{31}P , δ , м. д.	Ссылки
1	$\text{R}^2\text{C}\equiv\text{CR}^3$ (LXX) а) $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{COOMe}$ б) $\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{COOMe}$ в) $\text{R}^2=\text{Me}$, $\text{R}^3=\text{COOMe}$ г) $\text{R}^2=\text{Ar}$, $\text{R}^3=\text{COOMe}$	 (LXXV)	47,4 ($\text{R}=\text{R}^1=\text{X}=\text{Ph}$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{COOMe}$)	[9, 102—104]
2	$\text{R}^2\text{CH}=\text{CHR}^3$ (LXXI) а) $\text{R}^2=\text{Me}$, $\text{R}^3=\text{COOR}$ б) $\text{R}^2=\text{Me}$, $\text{R}^3=\text{CN}$ в) $\text{R}^2=\text{Ph}$, $\text{R}^3=\text{COOR}$ г) $\text{R}^2=\text{Ph}$, $\text{R}^3=\text{C(O)R}$ д) $\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{CN}$	 (LXXVI)	57,9 ($\text{R}=\text{Ph}$, $\text{R}^1=\text{OEt}$, $\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{CN}$)	[105]
3	$\text{R}^2\text{CH}=\text{CR}^3\text{R}^4$ (LXXI) а) $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{COOMe}$ б) $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{C(O)Me}$ в) $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{CN}$ г) $\text{R}^2=(\text{R}^3\text{O})_2\text{P(O)}$; $\text{R}^3, \text{R}^4=(=\text{CR}_2)$	 (LXXVII)	48—75	[9, 94, 102—104]
4	$\text{R}^2\text{C}=\text{O}$ (LXXII) а) $\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-4$ б) $\text{R}^2=\text{Me}$, $\text{R}^3=\text{C(O)Me}$ в) $\text{R}^2=\text{Ph}$, $\text{R}^3=\text{CN}$ г) $\text{R}^2=\text{Ph}$, $\text{R}^3=\text{CH}_2\text{C(O)Me}$	 (LXXVIII)	46,0 ($\text{R}=\text{OMe}$, $\text{R}^1=\text{Ph}$, $\text{X}=\text{OEt}$, $\text{R}^2=\text{CN}$, $\text{R}^3=\text{Ph}$) —58,0 (Д) ($\text{R}^1=\text{X}=\text{Ph}$, $\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-4$)	[101, 107—110]
5	$\text{R}^2\text{C}=\text{O}$ (LXXII) а) $\text{R}^2=\text{COOEt}$, $\text{R}^3=\text{Ph}$ б) $\text{R}^2=\text{P(O)(OEt)}_2$, $\text{R}^3=\text{Ph}$	 (LXXIX)	—	[106]

довательно, из резонансных структур 1,3-диполя основной вклад вносят структуры (Д) и (Е).



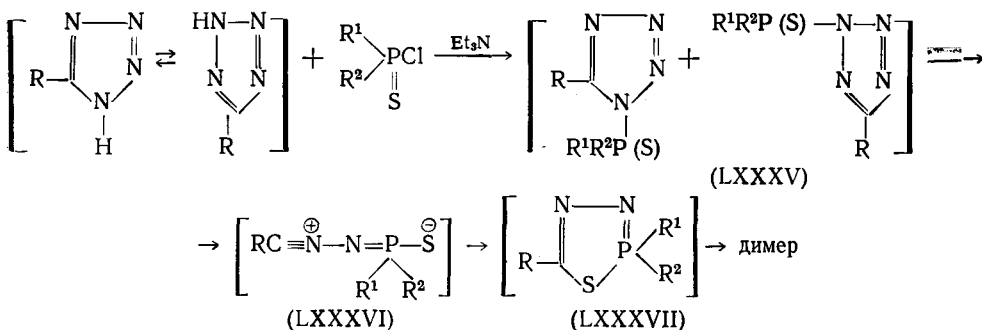
В этой связи особого обсуждения требует порядок присоединения некоторых карбонильных соединений, реакции которых идут с образованием мономеров типа (А) или региоизомерных циклоаддуктов (Б), существующих в форме димеров (В). Различный порядок присоединения объясняется изомеризацией биполярного иона (А') в ион (Б') (см. общую схему) [11]. Однако в некоторых случаях при незначительной разнице в структуре дипольярофила (примеры 4, 5 табл. 5, примеры 4в, 5а, табл. 6 и др.) процесс направляется либо в сторону 1,4,3-оксазафосфинов (LXXIX), (LXXXIII), либо—1,3,2-оксазафосфолинов (LXXXVIII), (LXXXIV) или их димеров. Исчерпывающего объяснения этому пока еще не имеется.

Из других реакций циклоприсоединения можно назвать метод получения димеров 1,3,4,2-тиадиазафосфолов (LXXXVII) из тиофосфорилированных тетразолов (LXXXV) [64]. Пиролиз последних проходит с размыканием цикла и образованием линейного фосфазена (LXXXVI), пре-

Гетеро-1, 2σ⁴-азофосфины на основе реакций циклоприсоединения
изоцианатофосфинов (LXV)

№ п/п	Дипольярофил	Азафосфины	ЯМР ³¹ P, δ, м. д.	Ссылки
1	R ¹ OOC≡CCOOR ¹ (LXX)		—	[90, 98, 111]
2	R ¹ CH=CR ² R ³ (LXXI) (a) R ¹ =H, R ² =Br, R ³ =CN (б) R ¹ =H, R ² =Br, R ³ =COOMe в) R ¹ =Me, R ² =CN, R ³ =COOEt		24—30	[112, 113]
3	а) CCl ₃ CH=NR ¹ (LXXIII) б) R ¹ NCO (LXXIV)		62,0 (R=OMe, R ² =H, R ³ =CCl ₃ ; —70÷ —80 (Д) [R ² , R ³ = (=O)]	[129—132]
4	R ¹ >C=O (LXXII) а) R ¹ =H, R ² =CCl ₃ б) R ¹ =H, R ² =XC ₆ H ₄ в) R ¹ =Ph, R ² =CN г) R ¹ =H, R ² =CCl ₃		71—76 (R=OAlk); 59—62 (R=Ph)	[8, 121—128]
5	R ¹ >C=O (LXXII) а) R ¹ =Ph, R ² =C(O)Ph б) R ¹ =R ² =CF ₃ в) R ¹ =CF ₃ , R ² =(iso-PrO) ₂ P(O)		—40÷ —60 (Д) (R=OAlk _F)	[114—116]
			—54,0 (Д) (R=OMe, R ¹ =R ² = Ph)	[117—120]

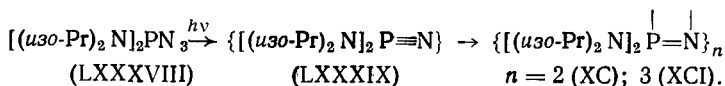
терпевающего быстрое внутримолекулярное циклоприсоединение и димеризацию.



Исходными для получения гетеро-1,2σ⁴-азафосфолов могут быть 1,2σ²-азафосфолы, которые в ряде превращений сохраняют свою эндоциклическую связь P=N. Известны реакции [4+1]-циклоприсоединения α-дикарбонильных соединений [133] и эфиров азидакарбоновой кислоты [134] к 1,2σ²-азафосфолам. Таким путем получен ряд спироциклических фосфазенов как в димерной [134], так и мономерной форме [133].

Ряд других реакций 1,2σ²-азафосфолов, а также превращения димеров 1,2σ⁴-азафосфолов, описанные в гл. III настоящего обзора, можно рассматривать как источники получения пятичленных циклофосфазенов.

Из четырехчленных циклофосфазенов пока известен лишь один тип — диазидифосфетин (XC), полученный фотолизом диизопропилфосфиназида (LXXXVIII) [12, 135, 136]. Реакция проходит через реакционноспособный интермедиат (LXXXIX), который уже при температуре —42° С димеризуется



Молекулярная структура димера (ХС) доказана методом рентгено-структурного анализа [135]. Наряду с димеризацией интермедиата (LXXXIX) наблюдалось его тримеризация. В сравнении с триазатрифосфоринном (ХСІ) (выход 3%) образование диазадифосфетина (ХС) (выход 42%) было предпочтительным.

III. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Выяснению особенностей электронного строения связи $P=N$ в последние годы уделялось много внимания [137]. Полученные данные помогают понять своеобразие структуры и химического поведения фосфазенов в сравнении с гетероаналогами. Известно, что в ряду соединений с изoeлектронными группами $P=X$ ($X=C, N, O, S$) фосфазены по своим свойствам занимают промежуточное положение [28, 29]. Они имеют более высокий порядок связи, чем илиды фосфора, что подтверждено их более высокими потенциалами ионизации [138] и длинами связей $P=N$ [137].

По результатам квантовохимических расчетов ВЗМО модельной молекулы $Me_3P=NH$ относится к π -типу, что экспериментально доказано данными фотоэлектронных спектров [138]. В то же время связь $P=N$ значительно более поляризована, чем фосфорильная или тиофосфорильная [139—141].

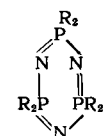
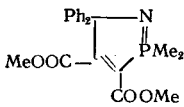
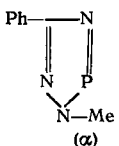
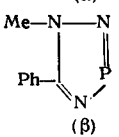
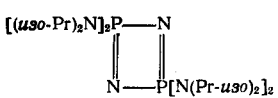
Найденные особенности связи $P=N$, а именно: двоевязанный характер со значительным вкладом полярной структуры, легкая поляризуемость во многом определяют химическое поведение ациклических и циклических фосфазенов. Однако изменения в электронных свойствах группы $P=N$ и геометрии ее составляющих, вызванные наличием цикла, вносят в химическое поведение циклофосфазенов свою специфику. Теоретический анализ структуры ациклических и пятичленных циклических фосфазенов с четырехкоординированным атомом фосфора проведен в работе [14]. В сравнении с ациклическими аналогами [137] переход к циклофосфазенам сопровождается значительным уменьшением эндоциклических углов при фосфоре и азоте (табл. 7). Следствием углового напряжения в пятичленном цикле фосфазена является увеличение p -характера валентных орбиталей атома фосфора и длин эндоциклических связей с соседними атомами. Изменения в структуре и электронных свойствах проявляются в повышении электрофильности атома фосфора, увеличении полярности связи $P=N$ [14], склонности к переходу пятичленных циклофосфазенов в фосфацикланы с пятикоординированным фосфором. В последнем выигрыш энергии обусловлен малыми структурными изменениями, необходимыми для превращения σ^4 - в σ^5 -фосфацикланы [57, 142].

Выводы о специфических особенностях связи $P=N$ в пятичленных циклах подтверждены накопленным экспериментальным материалом как в части их физических свойств, так и химического поведения. Показательным в этом отношении являются значения константы экранирования ядра атома фосфора. Для ациклических фосфазенов с четырехкоординированным фосфором характерен очень широкий диапазон химических сдвигов ядра ^{31}P ($\delta_p + 40 \div -98$ м. д.). Значения их находятся в сложной неаддитивной зависимости от природы заместителей при фосфоре и азоте [143—147].

Константа экранирования для пятичленных циклофосфазенов лежит в более узких пределах и в меньшей степени зависит от окружения атома фосфора. Например, для наиболее изученных 1,2 σ^4 -азафосфолов и 1,2 σ^4 -азафосфолинов резонансные сигналы наблюдаются в области δ_p 76 \div \div 48 м. д. (табл. 5, 6), а для 1,3,2 σ^4 -диаза- и 1,2,4,3 σ^4 -триазафосфолов — в области 83 \div 61 м. д. [30]. Характерно, что эта область проявления резонанса в слабых полях сопоставима с таковой для ациклических фосфазенов с поляризованной связью $P=N$ [28, 137, 141, 143—146].

Узкий диапазон значений константы экранирования ядра ^{31}P в ряду гетеро-1,2 σ^4 -азафосфолов и -азафосфолинов может служить диагности-

Параметры структуры эндоциклического фрагмента Y—P=N—X циклофосфазенов

№ п/п	Соединение	Длина связи P=N, Å	Угол P=N—X, град	Угол Y—P=N, град	Ссылки
1		1,54—1,60	120—148	115—126	[17]
2		1,579	111,5	98,6	[142]
3		1,616	108,9	92,4	[154]
4		1,627; 1,637	106,6	97,0; 97,0	[155] [156]
5		1,651	85,0	95,0	[135]

ческим признаком при установлении структуры этих цикланов. Исключение составляют пятичленные спироциклофосфазены, у которых химсдвиги ядра ^{31}P смещены в более сильные поля ($50 \div 15$ м. д.) [60, 73, 133].

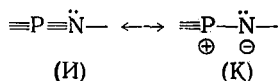
Для гетеро-1,2 σ^4 -азафосфоринов резонансные сигналы ядер ^{31}P наблюдаются в пределах δ_p 14 \div 57 м. д. (табл. 1, 4). Расширение границ резонанса и смещение в область более сильных полей свидетельствуют о менее полярном характере связи P=N в шестичленных циклофосфазенах. Этот вывод находит подтверждение в химическом поведении азафосфоринов, отличающихся большей стабильностью. Указанные изменения в характере фосфазеновой связи являются следствием уменьшения угловых напряжений в шестичленном цикле и частичной его ароматичности за счет делокализации π -электронов в эндоциклической системе P=N—X [6, 17, 34]. Степень делокализации π -электронной плотности и проводимость электронного влияния фрагмента P=N—X диаза- и триазафосфоринов изучена в работах [148, 150] с привлечением метода ЯМР ^{35}Cl и квантовохимических расчетов.

В отличие от гетеро-1,2 σ^4 -азафосфолов соответствующие фосфацикланы с двухкоординированным атомом фосфора обладают меньшей склонностью к реакциям по связи P=N [13, 77, 151—153]. Повышенную устойчивость 1,2 σ^2 -азафосфолов объясняют наличием ароматического характера их гетероцикла. Молекулярная структура гетеро-1,2 σ^2 -азафосфолов указывает на близость конфигурации валентных p -орбиталей атома фосфора к идеальной ортогональной [154—158] (табл. 7).

Область резонанса ядра атома двухкоординированного фосфора специфична (табл. 3). По данным спектров ЯМР ^{31}P легко можно отличить гетеро-1,2 σ^2 -азафосфолы от соответствующих соединений четырехкоординированного фосфора. На основе спектральных методов ЯМР (^{31}P , ^1H , ^{13}C) получены важные характеристики, используемые для идентификации структуры этих цикланов [13], проведена корреляция химических сдвигов ядер ^{15}N и ^{31}P [159].

1. Взаимодействие с нуклеофильными и электрофильными реагентами

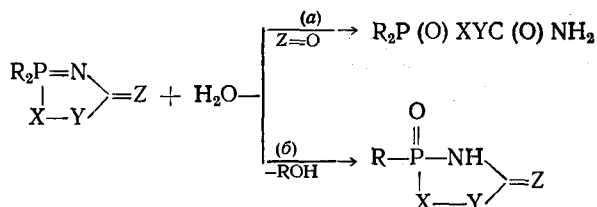
Нуклеофильный характер фосфазеновой связи объясняется как вкладом резонансной структуры (И), так и структуры (К). Наряду с этим известно, что соединения со связью $P=N$ обладают также и электрофильными свойствами, в проявлении которых значительная роль принадлежит вкладу структуры (К) [137, 138, 141].



Устойчивость ациклических фосфазенов $R_3P=NR^1$ к действию нуклеофильных реагентов зависит от заместителей R и R^1 и изменяется в широких пределах [5, 28, 29, 137].

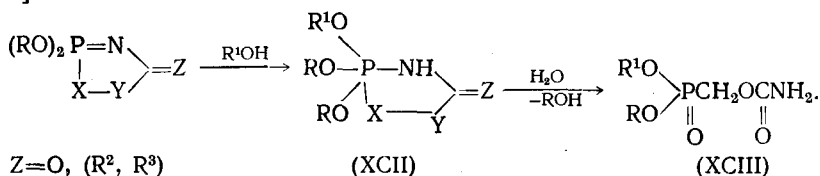
В соответствии с полярным характером связи $P=N$ циклофосфазены более чувствительны к действию воды, спиртов, аминов и других реагентов с подвижным протоном.

Гетеро-1,2 σ^4 -азафосфолы и -азафосфолины легко, часто в момент выделения, подвергаются гидролизу. Эта реакция проходит в большинстве случаев с раскрытием цикла по связи $P=N$ (направление (а)), однако имеются примеры и сохранения кольца (направление (б)).

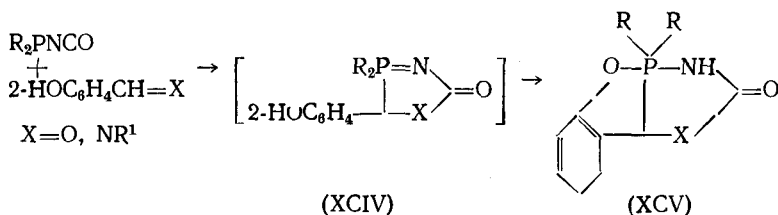


По направлению (а) реагировали 1,2-азафосфолы [90, 111], азафосфолины [93—95], 1,3,4-оксазафосфолины [122—128]. На основе последних получен и исследован широкий ряд С-фосфорилированных карбаматов [121, 125, 160—163]. Течение гидролиза по направлению (б) отмечено для 1,2,4,3-триазафосфолов [56], фосфорилированных 1,2-азафосфолов [94] и 1,3,4-диазафосфолинов [164].

Легко осуществляется взаимодействие пятичленных циклофосфазенов со спиртами. На примерах реакций 1,3,2 σ^4 - [101] и 1,3,4 σ^4 -оксазафосфолинов [165] удалось зафиксировать относительно стабильные продукты присоединения (XCII), которые быстро гидролизуются с выделением карбаматов (XCIII) со смешанными заместителями при фосфоре [166].

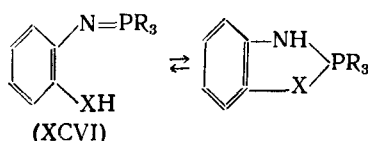


Термодинамически более устойчивые циклические фосфораны (XCV) получены при взаимодействии изоцианатофосфинов с ортогидроксизамещенными ароматическими альдегидами [167, 168] и аминами [169], а также с фторированным ацетилацетоном [170].



Промежуточное образование циклоаддуктов (XCIV) не отмечалось ни в

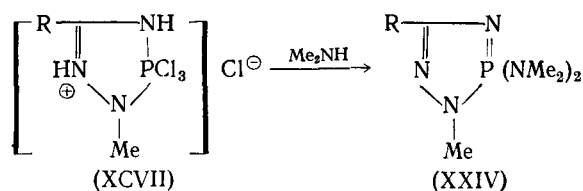
процессе реакции, ни в растворах фосфабициклана (XCV) [168]. В отличие от этого в ряду линейных N-2-гидрокси(амино)фенилфосфазенов (XCVI) можно наблюдать таутомерное равновесие фосфазеновой и фосфорановой структур [171—173].



Этот факт, а также приведенные выше примеры реакций с водой и спиртами, демонстрируют малую термодинамическую устойчивость пятичленных циклов со связью P=N, легко подвергающихся превращению в фосфацикланы с пятикоординированным атомом фосфора.

Реакция димерных пятичленных циклофосфазенов с водой и спиртами проходит, по-видимому, через стадию образования мономерной формы. Наличие последней даже в ничтожно малой концентрации способствует быстрому течению процесса из-за ее высокой реакционной способности. Так протекал гидролиз димеров 1,3,2σ⁴-диазафосфолов [52, 53], взаимодействие димеров 1,2,4,3σ⁴-триазафосфолов с *n*-крезолом [56].

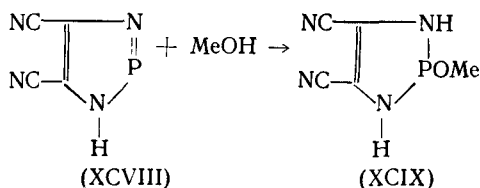
Более устойчивы пятичленные циклофосфазены к действию аминов. Обработка солей 1,2,4,3σ⁴-триазафосфолина (XCVII) или его димера вторичным амином приводит лишь к замене атомов хлора при фосфоре и выделению свободного триазафосфола (XXIV) [56]. При этом продукты присоединения по связи P=N не образуются.



Малая активность по отношению к действию аминов позволила разработать метод синтеза мономерных спироциклофосфазенов (XXV) на основе взаимодействия димеров триазафосфолов (XXIV) с гидрохлоридом N-метилбензамидразона (XXIX) [65] (табл. 2, пример 26).

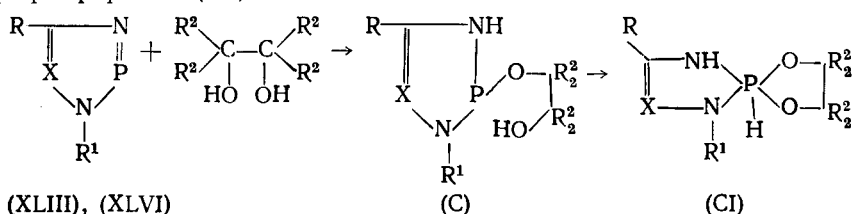
В отличие от димеров триазафосфолов (XXIV) димеры окса- и тиадизафосфолов (XXVIII) реагировали с диэтиламином в димерной форме. При этом осуществлялось лишь замещение хлора при фосфоре [64].

В сравнении с гетеро-1,2σ⁴-азафосфолами реакционная способность их аналогов с двухкоординированным атомом фосфора понижена и зависит от степени ароматичности азафосфолового цикла. 1-Метил,5-фенил-1,2,4,3σ²-триазафосфол (XLVII) (β-изомер), обладающий наибольшей ароматичностью, не реагировал со спиртами и аминами, а 2-метил-5-фенил-1,2,4,3σ²-триазафосфол (XLVI) (α-изомер) присоединял по связи P=N спирты, первичные и вторичные амины [77]. Однако такие слабые нуклеофилы, как карбоновые кислоты, ароматические амины, β-нафтол с α-изомером также не реагировали. Легче к 1,3,2σ²-диазафосфолу (XCVIII) присоединялся спирт с образованием соответствующего 1,3,2-диазафосфолина (XCIX) [81].



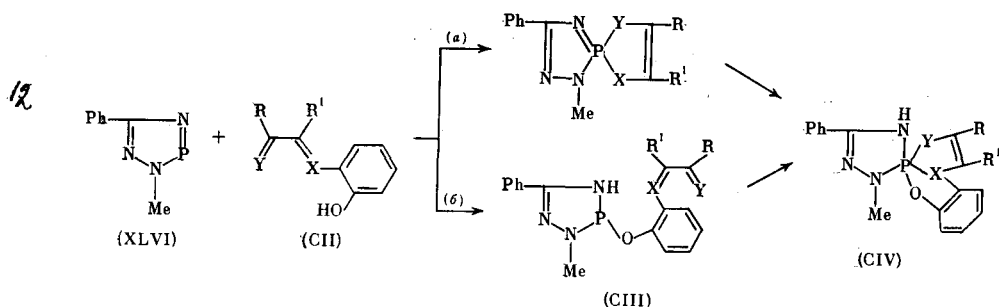
Реакция 1,2-диолов с 1,2,4σ²-триаза (XLVI) [77] и 1,3,2σ²-диазафосфолом (XLIH) [81] сопровождалась последующей циклизацией по трех-

координированному атому фосфора интермедиата (C) с образованием спирофосфоранов (CI).

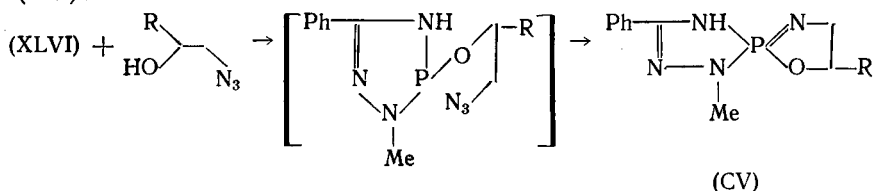


Аналогично реагировали 1,2-аминоспирты и 1,2-диамины.

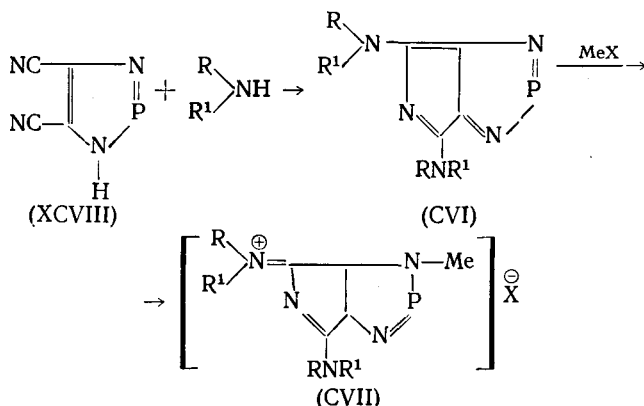
В работе [153] изучена реакция 2-метил-5-фенил-1,2,4,3σ²-триазафосфола (XLVI) с фенолами (CII), содержащими в орто-положении диеновую группировку.



Как полагают авторы, из двух возможных направлений процесса реализовался путь (б) с первоначальным 1,2-присоединением гидроксильной группы реагента (CII) и последующим внутримолекулярным [4+1]-циклоприсоединением в интермедиате (CIII). К этому же типу относится взаимодействие триазафосфола (XLVI) с азидоспиртами [73]. Как и в приведенной выше реакции, данный процесс не останавливался на стадии присоединения по связи P=N. Далее осуществлялась циклизация по типу реакции Штаудингера, с образованием нового спироциклофосфазена (CV).



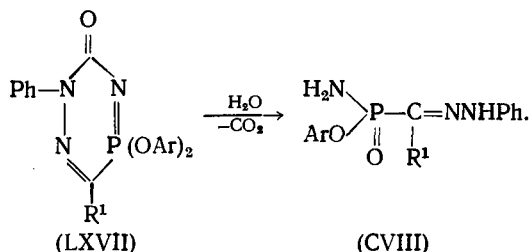
Интересные результаты получены при взаимодействии 1,3,2σ²-диазафосфола (XCVIII) со вторичными аминами [80—83]. Наличие диазафосфолового кольца активизировало нитрильную группу. Последняя оказалась способной присоединять амин с образованием 4,5-пирроло-1,3,2σ²-диазафосфола (CVI). При этом связь (σ²) P=N сохранялась.



Алкилирование продукта (CVI) с образованием соли (CVII) проходило по диазафосфоловому циклу с сохранением координации фосфора.

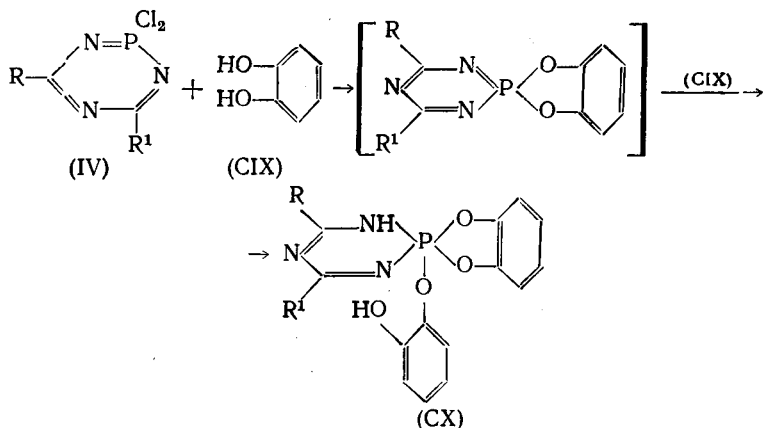
Шестичленные циклофосфазены по отношению к действию нуклеофилов занимают промежуточное положение между пятичленными аналогами и циклотрифосфазенами. Их реакционная способность в значительной мере определяется природой заместителей при фосфоре. Так, 1,3,5,2,4-триазадифосфорин (V) (табл. 1, пример 4) с метильными заместителями при фосфоре легко растворялся в холодной воде без разложения [36, 42]. Соответствующие хлорпроизводные (V) в этих условиях гидролизались, как полагают авторы, по одной из фосфазеновых связей без раскрытия цикла [34], а нагревание 2,4-тетрафенил-1,3,5,2,4-триазадифосфорина с водой приводило к разрыву цикла.

Необычное течение реакции с водой найдено для 1,3-арил-6-оксо-1,2,5,4-триазафосфорина (LXVII), гидролиз которого сопровождался декарбоксилированием и приводил к С-фосфорилированным гидразонам (CVIII) [97].

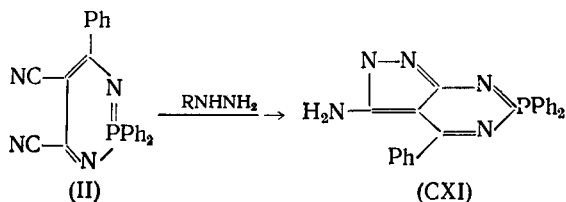


1,2-Азафосфорины (LXII) [6, 93] (табл. 4) и восьмичленные циклодифосфазены (XV) [51] гидролизались по связи P=N с сохранением цикла.

Взаимодействие 2,2-дихлор-1,3,5,2-триазафосфоринов (IV) с диолами в присутствии оснований проходит с замещением хлора и сохранением фосфазеновой связи в цикле [174]. Однако при использовании орто-гидрохинонов наряду с замещением наблюдалось также и 1,2-присоединение по связи P=N. В результате получены спирофосфораны (CX).

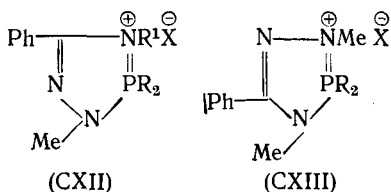


Хлорзамещенные 1,3,2-диаза-(II) и 1,3,5,2-триаза-(IV) фосфорины вступали в реакции исчерпывающего замещения с алифатическими аминами, фенолятами и спиртовыми. При этом связь P=N не затрагивалась. Аналогично 4-хлор-5-циано-производные (II) с N-замещенными гидразинами реагировали с образованием конденсированных гетероциклов (CXI) без участия связи P=N [6].

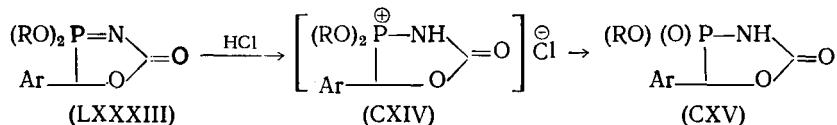


В отличие от ациклических фосфазенов [28, 29, 137, 175—178] систематические исследования основности циклофосфазенов отсутствуют, что связано, по-видимому, с их малой стабильностью. Тем не менее, описаны примеры образований солей циклофосфазенов в реакциях с хлористым водородом и галогидными алкилами.

Методом ЯМР ^{31}P зафиксированы соли 1,2,4,3-триазафосфолов (CXII), (CXIII). Соль (CXII) ($\text{R}^1=\text{H}$) с выделением хлористого водорода легко превращалась в соответствующие азафосфолы или их димеры [56].



Алкилирование 1,2,4,3-триазафосфолов (XLVI), (XLVII) проходило с образованием солей аналогичной структуры. Отмечено, что в реакциях с хлористым водородом азафосфолины (LXXVII) более основны, чем 1,2-азафосфолы (LXXV) [179] (табл. 5). 1,4,3-Оксазафосфолины (LXXXIII) с алкоксильными заместителями у фосфора при действии хлористого водорода легко превращались в оксазафосфолидины (CXV). Реакция, по-видимому, шла через образование фосфониевой соли (CXIV) [180].



Аналогично, в результате реакции димерных 1,3,2-оксазафосфолов (LXXVIII) (табл. 5) с хлористым водородом появлялся мономерный продукт присоединения по связи $\text{P}=\text{N}$, который далее разлагался с разрывом эндоциклических связей при фосфоре [67].

В соответствии с менее полярным характером связи $\text{P}=\text{N}$ основные свойства гетеро-1,2 σ^2 -азафосфолов выражены слабо. Так, 1,2,4,5 σ^2 -триазафосфолы обладали настолько низкой основностью, что не протонировались уксусной и трихлоруксусными кислотами и не давали соли с иодистым метилом [77]. С сильными основаниями 1,3,2 σ^2 -диазафосфолы проявляли свойства кислот, аммониевые и калиевые соли которых реагировали с иодистым метилом по соседнему со связью $\text{P}=\text{N}$ атому азота [81—83]. Во всех этих превращениях координация фосфора, равная двум, сохранялась.

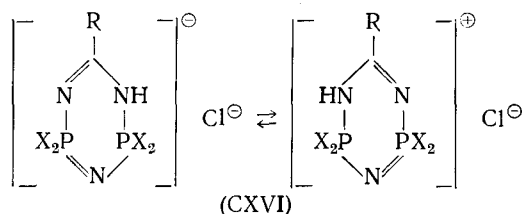
Хлористый водород присоединялся по связи $\text{P}=\text{N}$ гетеро-1,2 σ^2 -азафосфолов. Эта реакция является обратной реакцией дегидрохлорирования 1,2 σ^2 -азафосфолидинов, ведущей к получению азафосфолов с двухкоординированным фосфором [56, 77, 81, 83, 85].

Бромирование и хлорирование 1,2,4,3 σ^2 -триазафосфолов проходило с сохранением связи $\text{P}=\text{N}$ и приводило к димерам 1,2,4,3 σ^4 -триазафосфолов (XXVI) (табл. 2) [55, 56, 77]. Как полагают авторы, целевые продукты являются результатом более сложного процесса, чем реакция 1,2-присоединения по атому (σ^2) P [13].

Магнийорганические соединения реагировали с 1,2,4,3 σ^2 -триазафосфолами (XLVI) по связи $\text{P}=\text{N}$, при этом осуществлялась электрофильная атака на атом (σ^2) P [181].

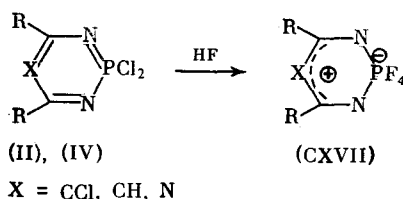
Как и в описанных выше реакциях с нуклеофилами, основность гетеро-1,2-азафосфоринов определялась природой заместителей при фосфоре. Так, 2,4-тетрахлор-1,3,5,2,4-триазафосфорины (V) не алкилировались при действии галогеналканов [33]. Замена атомов хлора у фосфора на арильные группы привела к усилению основных свойств триазафосфоринов (V). В случае 2,4-тетрафенильных производных получены довольно устойчивые хлористоводородные соли (CXVI), структура кото-

рых исследована методами ЯМР-спектроскопии (^{31}P , ^1H) [34]. Показано, что протонирование азота идет в положении 1 или 5, а атомы фосфора в катионах (CXVI) магнитно эквивалентны. Это соответствует наличию вырожденной таутомерии обеих протонированных форм.



Соли (CXVI) гидролитически менее устойчивы, чем свободные основания, они легко подвергались гидролизу и алкоголизу с раскрытием цикла между азотом и фосфором в положении 1,2 [35].

1,3,2-Диаза (II) и 1,3,5,2-триаза (IV)-фосфорины присоединяли две молекулы фтористого водорода с одновременным обменом галогена при фосфоре. Конечный продукт представлял собой циклическую соль (CXVII), в молекуле которой отрицательный заряд локализован на атоме (σ^6) P [182].



2. Реакции циклоприсоединения

Реакции циклоприсоединения наиболее хорошо изучены для пятичленных циклофосфазенов с четырехкоординированным атомом фосфора. Эта ярко выраженная черта их химического поведения обусловлена полярным характером связи $\text{P}=\text{N}$ и склонностью к переходу в энергетически более выгодные цикланы с пятикоординированным атомом фосфора.

Для многих типов гетеро-1,2 σ^4 -азафосфолов и азафосфолинов характерны реакции димеризации. Причины, влияющие на положение равновесия мономерной и димерной форм к настоящему времени достаточно хорошо изучены [14, 55—58, 64]. Среди азафосфолинов и азафосфолов найдены структуры, для которых положение равновесия сдвинуто либо в мономерную, либо в димерную формы. Если принимать во внимание только природу эндоциклических атомов во фрагменте $\text{N}=\text{P}-\text{X}$, то склонность к димеризации пятичленных циклофосфазенов возрастает в ряду $\text{X} : \text{C} < \text{N} < \text{O}$ [56, 57]. Имеется лишь очень небольшое число циклофосфазенов с эндоциклической связью $\text{P}-\text{C}$, существующих в димерной форме. К ним относятся 1,3,4 σ^4 -оксазафосфолины (LXXXIII) с электроноакцепторными экзоциклическими заместителями при фосфоре [114—116] и 2-оксо-1,3,4-диазафосфолины (LXXXII) (табл. 6, примеры 3б, 4в, г) [129—131].

Преимущественное существование цикланов с фрагментом $\text{N}=\text{P}-\text{C}$ в мономерной форме объясняется невыгодностью перехода в димер вследствие высокой энергии активации процесса. Повышение энергии связано с необходимостью такой конфигурации димера, когда пятичленный цикл из-за слабой апиофильности углерода вынужден занимать диэкваториальное положение. Указанный переход невыгоден особенно при наличии апиофильных экзоциклических заместителей при фосфоре [14].

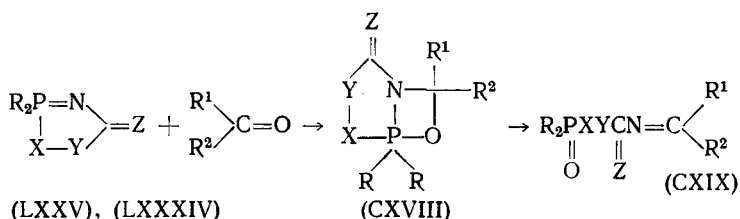
Когда в эндоциклическом фрагменте $\text{N}=\text{P}-\text{X}$ соседний атом X является азотом, положение равновесия мономер \rightleftharpoons димер зависит от тонкого баланса электронного и пространственного влияния экзоцикличе-

ских заместителей [14]. Среди данного типа 1,3,2σ⁴-диазафосфолов найдены представители, существующие только в виде мономеров [56, 65, 133] или димеров [52, 53, 56, 67, 134].

При наличии эндоциклического фрагмента N=P—O пятичленные циклофосфазены в кристаллах существуют почти исключительно в димерной форме [57—60, 68—70, 73, 107, 108, 110]. Имеется лишь один пример мономерной формы 1,3,2σ⁴-оксазафосфолина (LXXXIV) в твердом состоянии (табл. 6, пример 5в) [118].

Для объяснения ряда химических свойств димеров циклофосфазенов предполагается возможность их перехода в растворах в мономерную форму. В растворах такой переход для димеров 1,3,2-оксазафосфолинов (LXXXIV) наблюдался в работах [68, 73]. Экспериментально наличие мономерной формы в растворах подтверждено в конкурирующих реакциях [2+2]-циклоприсоединения [56, 67, 72].

Помимо димеризации пятичленные циклофосфазены с четырехкоординированным атомом фосфора легко вступают в реакции [2+2]-циклоприсоединения с рядом соединений с кратной связью. В отличие от ациклических фосфазенов [5] в реакциях циклофосфазенов с карбонильными соединениями в большинстве случаев были выделены или зафиксированы первичные продукты циклоприсоединения (CXVIII) с пятикоординированным атомом фосфора.

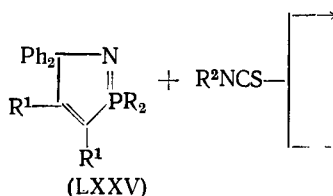


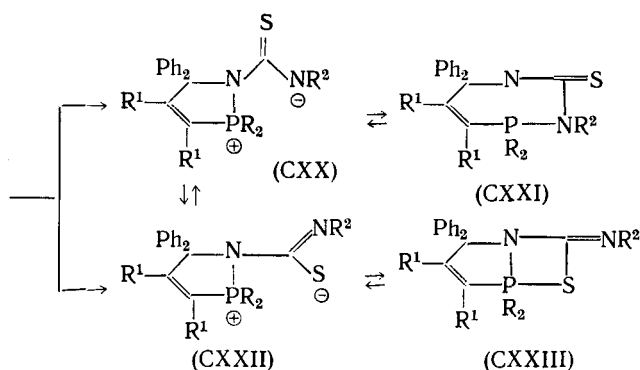
Взаимодействие 1,3,2σ⁴-оксазафосфолина (LXXXIV) (табл. 6, пример 5б) с гексафторацетоном впервые описано в работе [120]. Устойчивые [2+2]-бициклоаддукты (CXVIII) удалось выделить и изучить методом рентгеноструктурного анализа в реакциях 1,2-азафосфолов (LXXV) (табл. 5, пример 1в) с кетонами [142, 183]. При нагревании бицикланы (CXVIII) превращались в линейные имины (CXIX).

Такие же, но менее стабильные бициклоаддукты типа (CXVIII) получены при взаимодействии 1,2-азафосфолов (LXXV) с хлорацетоном [184]. В аналогичных реакциях с альдегидами образования интермедиатов (CXVIII) не наблюдалось, в качестве конечных продуктов сразу выделялись линейные имины (CXIX) [101, 183]. Однако при использовании хлораля спектрально зафиксированы устойчивые при низких температурах бицикланы (CXVIII) [180].

Димеры 1,3,2σ⁴-оксазафосфолов (LXXXIV) благодаря их частичной диссоциации в растворах удавалось ввести в конкурирующую реакцию [2+2]-циклоприсоединения. В реакции с метилизоцианатом [67] выделен бициклоаддукт типа (CXVIII), а с кетонами — имин типа (CXIX) [72]. Аналогично димеры триазафосфолов (XXVI) (табл. 2, пример 2) реагировали с фенилизоцианатом через мономерную форму с образованием бициклоаддукта (CXVIII) [56].

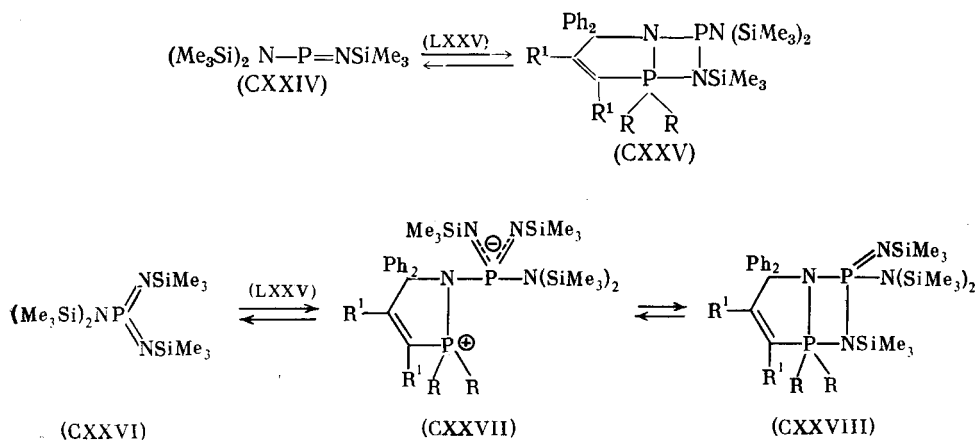
[2+2]-Циклоприсоединение изотиоцианатов к 1,2-азафосфолам (LXXV) проходило в двух направлениях с участием обеих гетероатомных двойных связей [185].





Течение процесса по тому или иному направлению определялось характером заместителя при изотиоцианатной группе. Метилизотиоцианат реагировал с участием связи $\text{C}=\text{N}$ с образованием стабильного бициклоаддукта (CXXI). Изотиоцианаты с более электроакцепторными заместителями [$\text{R}^2 = \text{Ph}_2\text{P}(\text{S})$; $\text{PhC}(\text{O})$] приводили к продуктам циклоприсоединения по связи $\text{C}=\text{S}$ (CXXIII). Когда дипольрофильная активность двойных связей изотиоцианатов ($\text{R}^2 = \text{Me}_2\text{P}(\text{S})$; Me) была одинаковой, реакция проходила одновременно в двух направлениях. Состав образующейся при этом смеси циклоаддуктов зависел от природы растворителя и его концентрации. Последний факт, по мнению авторов, свидетельствует о наличии подвижного равновесия между конечными циклоаддуктами (CXXI), (CXXIII) и их ионными формами (CXX), (CXXII). Наличие такого равновесия доказано спектральными методами.

В реакциях циклоприсоединения 1,2 σ^4 -азафосфолов (LXXV), кроме карбонильных соединений, использовались также линейные $\sigma^2\lambda^3$ -диазафосфазен (CXXIV) и $\sigma^3\lambda^5$ -триазафосфазен (CXXVI) [186]. Циклоаддукты (CXXV), (CXXVIII) в растворе находились в равновесии с исходными реагентами, а в случае с триазафосфазеном (CXXVI) в равновесии участвовал также биполярный ион (CXXVII).

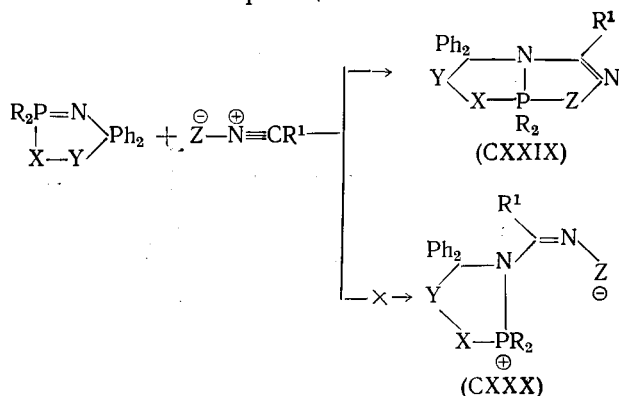


Спектрально наблюдаемое образование биполярного иона (CXXVII) [186], а также возможность перехода циклоаддуктов через биполярные ионы $(\text{CXXI}) \rightleftharpoons (\text{CXX}) \rightleftharpoons (\text{CXXII}) \rightleftharpoons (\text{CXXIII})$ [185] свидетельствуют в пользу ступенчатого механизма реакций [2+2]-циклоприсоединения 1,2 σ^4 -азафосфолов.

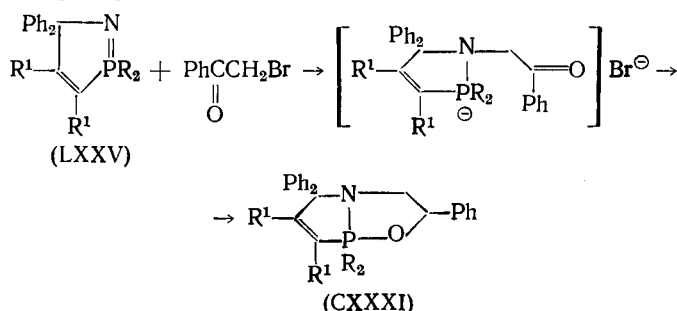
Следует отметить, что для многих пятичленных циклофосфазенов и их продуктов [2+2]-циклоприсоединения в растворах наблюдалась обратная реакция — диссоциация на исходные компоненты [123, 126, 179, 183—186]. В большинстве случаев процесс был обратимым.

Гетеро-1,2 σ^4 -азафосфолы и азафосфолины вступали в реакции [3+2]-циклоприсоединения с такими классическими 1,3-диполями как нитрилоксид, нитрилимины, нитроны [179]. Во всех случаях, кроме N-окиси

3,4-дигидрохинолина, отмечено образование стабильных кристаллических продуктов циклоприсоединения (СХХIX). Контроль реакции методом ЯМР ^{31}P спектроскопии не обнаружил наличия биполярного иона (СХХХ) как возможного интермедиата, что дает основание предполагать согласованный механизм реакции.



В отличие от приведенного выше, взаимодействие 1,2 σ^4 -азафосфола (LXXV) с бромацетофеноном проходило через стадию фосфониевого интермедиата [184].

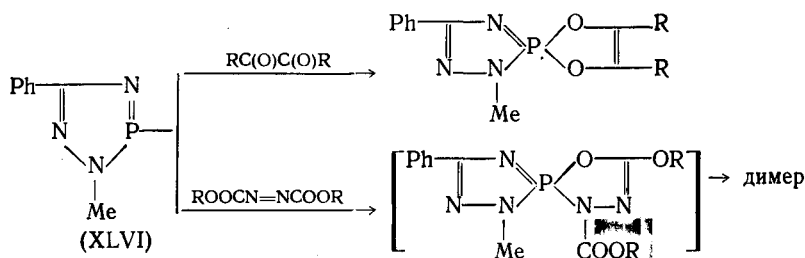


Образование бициклоаддуктов, аналогичных (СХХХI) наблюдалось также в реакции с окисью стирола. Однако взаимодействие с двумя последними реагентами нельзя отнести к классическим реакциям [3+2]-циклоприсоединения.

1,2 σ^2 -Азафосфолы благодаря ароматическому характеру азафосфолового цикла и меньшей полярности фосфазеновой связи оказались менее склонными к реакциям димеризации и циклоприсоединения.

Так, из известных типов гетеро-1,2 σ^2 -азафосфолов (табл. 3) в форме тетрамеров существуют 4,5-бензо-1,3,2 σ^2 -диазафосфолы (XLV) и 1,3,3 σ^2 -оксазафосфолы (LI), однако в растворе или при термическом воздействии они легко переходят в мономерную форму [7, 76, 84].

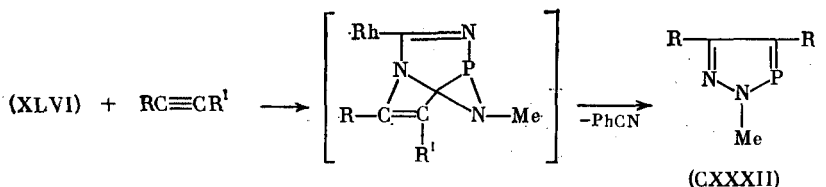
Пониженная активность 1,2,4,3 σ^2 -триазафосфолов (XLVI) проявилась в реакциях с 1,2-дикетонами [133] и эфирами азидакарбоновой кислоты [134], которые реагировали по типу [4+1]-циклоприсоединения по атому фосфора без участия фосфазеновой связи.



Приведенные реакции демонстрируют возможность использования 1,2,4,3 σ^2 -триазафосфолов для синтеза соответствующих спироциклофос

фазенов с четырехкоординированным атомом фосфора. Однако 1-фенил-1,2,3,5 σ^2 -диазадифосфол (LVII) с диацетилом по указанному типу не реагировал [87].

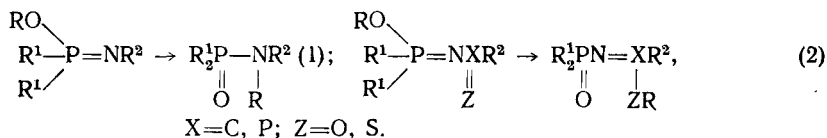
Имеются данные об участии триазафосфола (XLVI) в качестве диенофила в реакции [4+2]-циклоприсоединения с замещенным ацетиленом [187]. Авторы предполагают промежуточное образование циклоаддуктов, наблюдать которые однако не удалось. В результате элиминирования нитрилов выделены диазафосфолы (CXXXII) со связью (σ^2)P=C



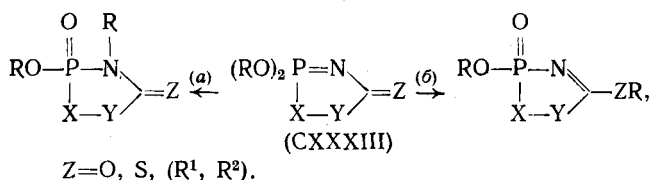
Аналогичная реакция описана и для 1,3,2 σ^2 -диазафосфолов (XLIII) [82].

3. Перегруппировки в ряду циклофосфазенов

Для ациклических фосфазенов найдено несколько типов перегруппировок и гетеротропных превращений. Известны обратимые и необратимые силилотропные перегруппировки [188–193], а также прототропные таутомерные превращения в триадной ($-N=P-CH=\rightleftharpoons NH-P=$
 $=C=$) [194–197] и тетрадной ($\equiv P=N-CH_2XY \rightleftharpoons \equiv P^+-NHCH_2XY^-$) [198–200] системах. К последней можно отнести также кольчато-цепное таутомерное равновесие в соединениях со связью P=N [171, 172, 200]. Имид-амидные (1) и имид-имидные (2) перегруппировки ациклических фосфазенов рассмотрены в обзоре [27].

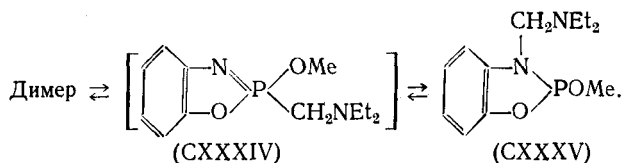


В ряду циклофосфазенов широко и систематически изучены два последних типа реакций в работах Пудовика и Коноваловой с соавт. [11, 15]. Объекты исследования – гетеро-1,2 σ^4 -азафосфолины (CXXXIII) в большинстве случаев без выделения подвергались термическому превращению по направлению (a) или (б) [115, 201–209].



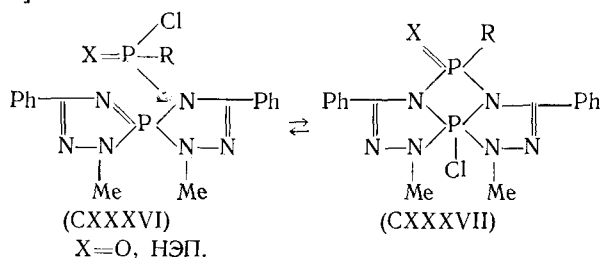
Оба процесса часто протекали одновременно [210–212], хотя перегруппировка по направлению (б) более характерна для тион-производных (CXXXIII) [213–215].

В отличие от соединений (CXXXIII) 4,5-бензо-1,3,2-оксазафосфолин (CXXXIV) в условиях перегонки подвергался имидофосфонат-амидофосфитной перегруппировки [70, 71].



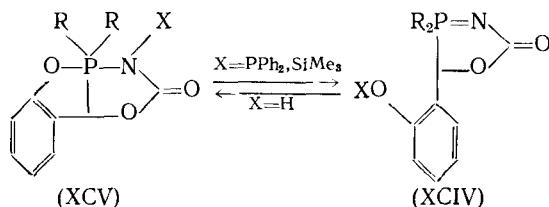
Образующийся при перегонке оксазафосфолин (CXXXVI) при комнатной температуре медленно (60 сут) снова переходил в димер очевидно через мономерную форму (CXXXIV).

Новый тип хлоротропной кольчато-цепной таутомерии описан на примере N-замещенных 3,3-спиро-ди(1,2,4,3σ'-триазафосфолов) (CXXXVI) [65].



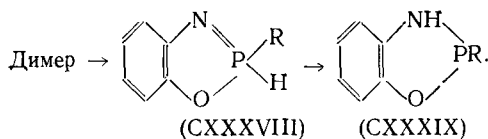
Положение равновесия $(CXXXVI) \rightleftharpoons (CXXXVII)$ зависит от электроноакцепторных свойств заместителей при фосфоре. В ряду $R=Ph, Me_2N, PhO, Cl$ ($X=HЭП$), Cl ($X=O$) для крайних членов ряда равновесие полностью смещено соответственно влево или вправо, для среднего члена наблюдалась равная смесь таутомеров.

Необратимый фосфоро- и силилотропный переход $(\sigma^5) \rightarrow (\sigma^4)P$ найден в триадной системе оксазафосфабициклооктана (XCV) [169].

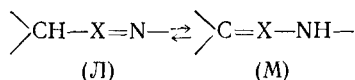


Для протонированных производных более устойчивой была структура (XCV) с пятикоординированным атомом фосфора [167, 168].

Напротив 4,5-бензо-1,3,2-оксазафосфолин (CXXXVIII) в растворе подвергался необратимому переходу в форму с низшей координацией фосфора [68].



Прототропные превращения в триаде $=CH-P=N-$ в ряду пятичленных циклофосфазенов не найдены. 1,2σ'-Азафосфолины [102–105] и 1,3,4σ'-оксазафосфолины [121–128] существуют только в форме имина (Л). В то же время карбоциклические аналоги этих соединений пирролы [102] и оксазалон-2 [216] имеют енаминную структуру (М).



4. Реакции комплексообразования

Электронодонорный характер фосфазеновой связи определяется степенью гибридизации и другими электронными параметрами орбитали, занятой неподеленной электронной парой азота [137]. Как показано в ряде исследований, комплексообразование линейных фосфазенов с солями ртути и кадмия [217], кислотами Льюиса [218–221], иодом [222] и карбонилами металлов [138] проходит с координацией по азоту.

В ряду циклофосфазенов с четырехкоординированным атомом фосфора известны комплексы 3,3-дифенил-1,4,3-оксазафосфолинов с хлорным оловом состава 1:1 [128]. По данным ИК-спектров комплексообразование в лиганде осуществлялось по атому азота.

Наиболее изучены реакции комплексообразования гетеро-1,2-азафосфолов с двухкоординированным атомом фосфора. При наличии неподеленной электронной пары у атомов фосфора и азота в молекуле 1,2 σ^2 -азафосфола возможна конкуренция обоих донорных центров. 1,2,3 σ^2 -Диаза и 1,2,4,3 σ^2 -триазафосфолы с карбонилами металлов давали комплексы, где донором был атом двухкоординированного фосфора [223, 224]. Отмечается, что 1,2,3 σ^2 -диазафосфолы проявляют более слабые донорные свойства, чем триазафосфолы. Это связано с изменением степени гибридизации орбитали с неподеленной электронной парой при фосфоре, что нашло отражение в величине эндоциклических углов, уменьшающихся при переходе от триаза- к диазафосфолам.

Координация по фосфору наблюдалась при образовании комплекса 2-метил-5-фенил-1,2,4,3 σ^2 -триазафосфола (α -изомер) с соединениями трехвалентного золота [225]. Однако в комплексах β -изомера фосфазеновая связь не принимала участия и роль донора играл соседний атом азота. По-видимому, также без участия σ^2 -фосфора проходило комплексообразование 1,2,4,3 σ^2 -триазафосфола с трехфтористым бором [75, 77, 226, 227].

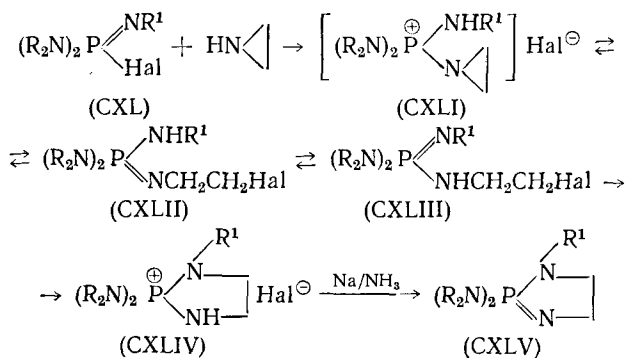
Соли меди, ртути, кадмия с 1,2,4,3 σ^2 -триазафосфолами давали твердые комплексы, которые подробно не изучались [77].

В сравнительно короткий срок достигнуты значительные успехи в развитии химии циклофосфазенов. На современном этапе определились основные направления синтеза и химических превращений пяти- и шестичленных представителей этих цикланов, выявлены закономерности проявления их реакционной способности в зависимости от структуры. Нет сомнения, что границы исследований будут расширены в область малых и больших циклов, представляющих интерес как в плане развития теоретической органической химии, так и для целевого элементоорганического синтеза.

* *
*

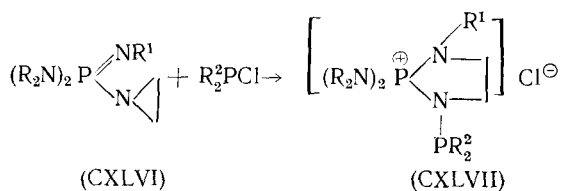
За время подготовки рукописи к печати по рассматриваемому вопросу появилась дополнительная информация.

Синтез 5-членных циклофосфазенов. В последние годы опубликован цикл работ Пинчука и Марченко с соавт. по синтезу 1,3,2-диазафосфолинов (CXLV) [228—232]. Предложенный метод основан на реакции галогендиамидофосфазенов (CXL) с этиленимином.

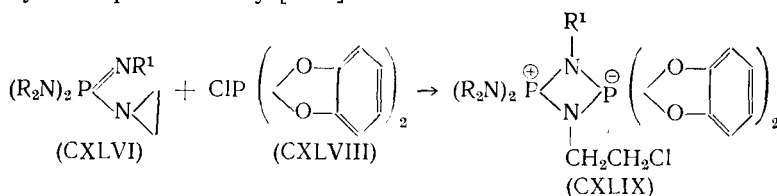


Бромдиамидофосфазены (CXL) значительно более реакционноспособны, чем соответствующие хлорпроизводные. На примере последних показано, что образованию солей диазафосфолидиния (CXLIV) предшествует сложный процесс обратимых превращений промежуточно образующихся соединений (CXLI)—(CXLI) [228]. Модификацией указанной

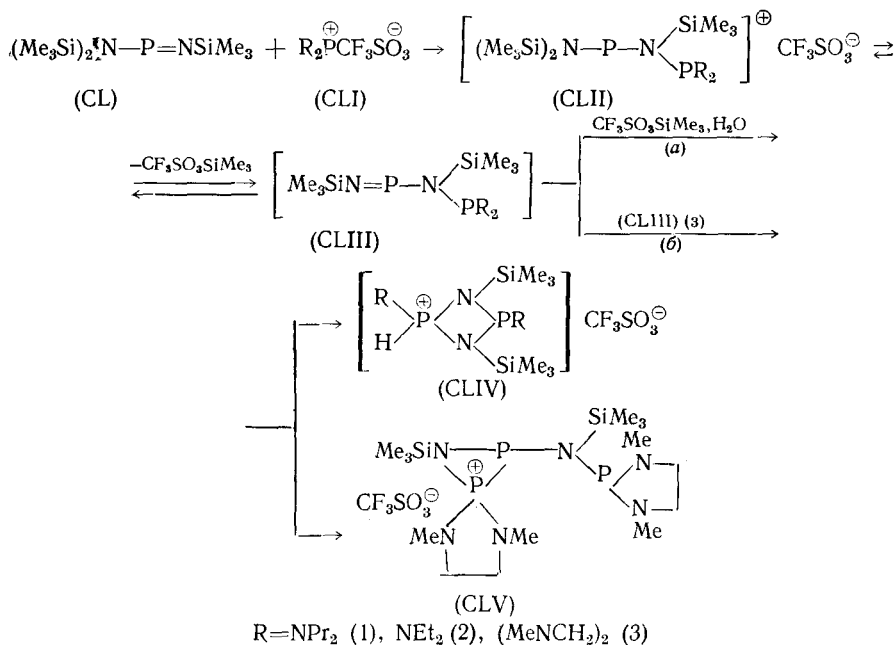
реакции было взаимодействие азиридиодиамидофосфазенов (CXLVI) с монохлорангидридами кислот P (III) [232].



Однако хлорфосфоран (CXLVIII) неожиданно присоединялся к фосфазену (CXLVI) с образованием связей сразу по двум атомам азота — имидному и азиридиновому [233].



Соединения (CXLIX) представляют новый тип диазафосфетидинов, содержащих разноименно заряженные четырех- и шестикординированный атомы фосфора. По такому же пути проходила реакция между фосфазенами (CXLVI) и дихлорангидридами кислот P (III) с образованием диазафосфетидинов, содержащих четырех- и трехкординированный атомы фосфора [234]. К аналогичным гетерофосфацикланам (CLIV) привело взаимодействие ациклического фосфазена (CL) с фосфений-трифторметилсульфонатом (CLI) [235].

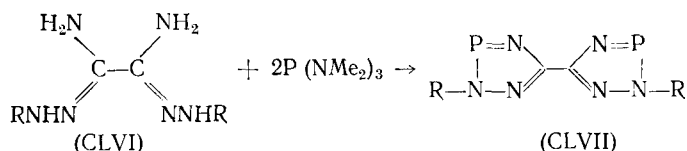


Соединения (CXLIV), (CXLVII), (CXLIX), (CLIV), (CLV) представляют собой соли соответствующих пяти- и четырехчленных циклофосфазенов со значительно поляризованной связью P=N. Об этом свидетельствует достаточно высокая стабильность указанных солей.

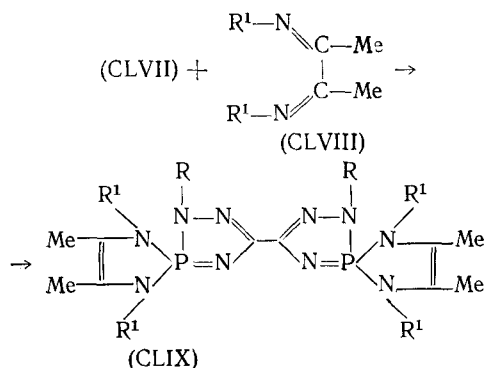
Продолжены исследования по синтезу гетеро-1,2σ⁺-азафосфолинов путем [3+2]-циклоприсоединения изоцианатов кислот P (III) к диполярофилам. В качестве последних изучены хлорзамещенные уксусные альдегиды [236], гексафторацетон, эфиры трифторпириновинаградной

кислоты [237], дифенилкарбодиимид [238] и ряд других реагентов со связью C=N [239].

Новые бициклические 1,2,4,3σ²-триазафосфолы (CLVII) получены в реакциях [4+1]-циклоконденсации [240]. Скелетный остов бицикла (CLVII) строился на основе молекулы диамидразона (CLVI), оба конца которого под действием триаминофосфина подвергались циклизации.

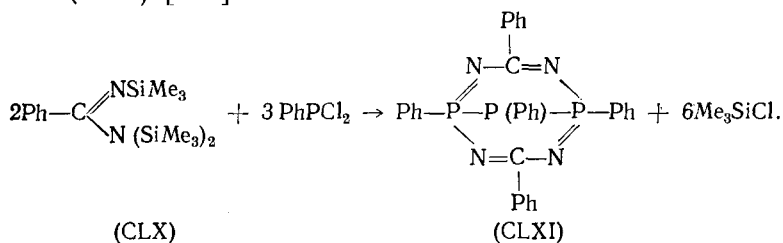


Триазафосфолы (CLVII) далее реагировали с дииминами (CLVIII) с сохранением связи P=N и образованием новых бис-спиробициклофосфазенов (CLIX).

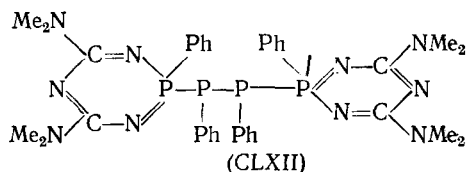


Синтез 6-членных циклофосфазенов. В продолжение исследований по реакциям [3+3]-циклоприсоединения изучено взаимодействие C,N-диарилнитриламинов с изоцианатофосфитами [241, 242]. Получены новые представители 1,2,4,5σ⁴-триазафосфоринов (LXVII) (табл. 4, пример 2).

Интересный тип бициклических диазатрифосфоринов (CLXI) образуется в результате реакции фенилдихлорфосфина с силилированными амидинами (CLX) [243].



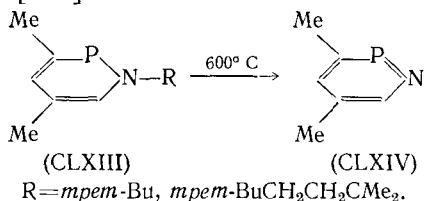
К аналогичным соединениям привела также реакция фенилдихлорфосфина с гидрохлоридом диметилгуанидина в присутствии триэтиламина [243]. В этой же работе описан бициклический триазафосфорин (CLXII), в котором циклы разделены цепочкой из четырех атомов фосфора.



Молекулярная структура триазафосфоринового цикла изучена на примере 2,2-бис-(азиридинил)-4,6-бис-(трифторметил)-1,3,5,2-триазафосфорина [244].

Синтез шестичленных циклофосфазенов (CLXIV) с двухкоординированным фосфором осуществлен в результате вакуумного термоллиза аза-

фосфорина (CLXIII) [245].



В дополнение к синтезу циклотиофосфазенов (VI) (табл. 1, пример 5) выделены новые типы при взаимодействии литийенолята ацетальдегида с триазтиодифосфазенами [246].

Некоторые вопросы химии циклофосфазенов, а именно: изомеризация и таутомерия, нашли отражение в обзоре [247].

ЛИТЕРАТУРА

1. Quin L. D.//The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus. N. Y.: J. Wiley and Sons, 1981. P. 434.
2. Staudinger H., Meyer J.//Helv. chim. acta. 1919. V. 2. P. 635.
3. Кирсанов А. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1950. С. 426.
4. Кирсанов А. В.//Там же. 1954. С. 646.
5. Деркач Г. И., Жмурова И. Н., Кирсанов А. В. и др. Фосфазосоединения. Киев: Наук. думка, 1965. 384 с.
6. Кухарь В. П., Бондарчук Н. Д., Корнута П. П. и др.//Химия и применение фосфорорганических соединений. Тр. VI конф. Киев: Наук. думка, 1981. С. 102.
7. Polgram K., Korte F.//Tetrahedron. 1963. V. 19. P. 137.
8. Тарасова Р. И., Кислицына Н. М., Пудовик А. Н.//Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. С. 1972.
9. Schmidpeter A., Zeiss W.//Angew. Chem. 1971. B. 83. S. 397.
10. Kuchar V. P., Giljarov V. A.//Pure and Appl. Chem. 1980. V. 52. P. 891.
11. Pudovik A. N., Kononova I. V., Burnaeva L. A.//Synthesis (BRD). 1986. P. 793.
12. Majoral J. P., Bertrand G., Ocampo-Mavorez E., Baceiredo A.//Bull. Soc. Chim. Belg. 1986. V. 95. P. 945.
13. Schmidpeter A., Karaghiosoff K.//Nachr. Chem. Tech. Lab. 1985. B. 33. S. 793.
14. Тарасевич А. С., Болдескул И. Е., Кухарь В. П.//Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 1344.
15. Хусаинова Н. Г., Пудовик А. Н.//Там же. 1978. Т. 47. С. 1507.
16. Галишев В. А., Чистоклетов В. Н., Петров А. А.//Там же. 1980. Т. 49. С. 1801.
17. Олкор Г.//Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976. С. 563.
18. Деркач Г. И., Губницкая Е. С., Шокол В. А., Кирсанов А. В.//Журн. общ. химии. 1962. Т. 32. С. 1201.
19. Гололобов Ю. Г., Гусарь Н. И., Рандина Л. В.//Там же. 1982. Т. 52. С. 1260.
20. Марченко А. П., Койдан Г. Н., Пинчук А. М., Кирсанов А. В.//Там же. 1984. Т. 54. С. 1774.
21. Вейц Ю. А., Фосс В. И.//Там же. 1986. Т. 56. С. 2523.
22. Marchesteig H. G., Meinel L., Näth H.//Z. anorg. allg. Chem. 1969. B. 368. S. 254.
23. Wolfsberger F., Haser W. J.//Organometall. Chem. 1976. V. 118. P. 65.
24. Flindt E. P., Rose H., Marsmann H. C.//Z. anorg. allg. Chem. 1977. B. 430. S. 155.
25. Flindt E. P.//Ibid. 1978. B. 447. S. 97.
26. Appel R.//Angew. Chem. 1975. B. 87. S. 863.
27. Гуляров В. А.//Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 1628.
28. Kabachnik M. I.//Phosphorus. 1971. V. 1. P. 117.
29. Show R.//Phosph. and Sulf. 1979. V. 5. P. 363.
30. Шмидптер А., Кригерн Т., Гросс И. и др.//Химия и применение фосфорорганических соединений. Тр. VI конф. Киев: Наук. думка, 1981. С. 256.
31. Болдескул И. Е., Тарасевич А. С., Кухарь В. П.//Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 1782.
32. Розинов В. Г., Дмитриченко М. Ю., Донских В. И. и др.//Там же. 1987. Т. 57. С. 228.
33. Schmidpeter A., Böhm R.//Z. anorg. allg. Chem. 1968. B. 362. S. 65.
34. Schmidpeter A., Schindler N.//Ibid. 1968. B. 362. S. 281.
35. Schmidpeter A., Ebeling J.//Angew. Chem. 1967. B. 79. S. 100.
36. Schmidpeter A., Ebeling J.//Chem. Ber. 1968. B. 101. S. 815.
37. Schmidpeter A., Ebeling J.//Ibid. 1968. B. 101. S. 2602.
38. Schmidpeter A., Ebeling J.//Ibid. 1968. B. 101. S. 3883.
39. Paciorek K. J. H., Harris D. H., Smythe M. E. et al.//J. Fluor. Chem. 1985. V. 28. P. 387.
40. Schmidpeter A., Weingand C.//Angew. Chem. 1971. B. 83. S. 398.
41. Latsha H. P., Hormuth P. B., Vollmer H. Z.//Naturforsch. 1969. B. 24b. S. 1237.
42. Schmidpeter A., Ebeling J.//Angew. Chem. 1967. B. 79. S. 534.
43. Кухарь В. П., Кашева Т. Н., Козлов Э. С.//Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. С. 743.

44. Schöning G., Glemser O.//Chem. Ber. 1976. B. 109. S. 2960.
45. Becke-Goehring M., Bayer K., Mann T.//Z. anorg. allg. Chem. 1966. B. 346. S. 143.
46. Appel R., Hänsagen D., Ross B.//Z. Naturforsch. 1967. B. 22b. S. 1354.
47. Burford N., Chivers T., Oakley R. T., Oswald T.//Canad. J. Chem. 1984. V. 62. P. 712.
48. Chivers T., Sudheendra Rao M. N., Richardson J. F.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 186, 700, 702.
49. Chivers T., Sudheendra Rao M. N., Richardson J. F.//Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 1531.
50. Suzuki D., Akagi H., Kiyotoshi M.//Synthesis. 1983. P. 369.
51. Деркач Г. И., Колотило М. В.//Журн. общ. химии. 1965. Т. 35. С. 1001.
52. Becke-Goehring M., Wolf M. R.//Z. anorg. allg. Chem. 1970. B. 373. S. 245.
53. Пинчук А. М., Косинская И. М., Шевченко В. И.//Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. С. 522.
54. Сазонов Н. В., Кропачева А. А.//Химия гетероцикл. соединений. 1970. № 5. С. 710.
55. Schmidpeter A., Luber J., Tautz H.//Angew. Chem. 1977. B. 89. S. 554.
56. Schmidpeter A., Tautz H., Schreiber F.//Z. anorg. allg. Chem. 1981. B. 475. S. 211.
57. Schmidpeter A., Luber J.//Phosphorus. 1974. V. 5. P. 55.
58. Кабачник М. И., Тихонина Н. А., Королев Б. А., Гуляров В. А.//Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. С. 1352.
59. Kabachnik M. J., Giljarov V. A., Tikhonina N. A. et al.//Phosphorus. 1974. V. 5. P. 65.
60. Stegman H. B., Bauer G.//Syntheses. 1973. P. 162.
61. Ebeling J., Schmidpeter A.//Angew. Chem. 1969. B. 81. S. 707.
62. Schmidpeter A., Luber J.//Chem. Ber. 1975. B. 108. S. 820.
63. Schmidpeter A., Luber J.//Ibid. 1977. B. 110. S. 1124.
64. Schmidpeter A., Gross J., Schrenk E., Sheldrick W. S.//Phosph. and Sulf. 1982. V. 14. P. 49.
65. Schmidpeter A., Nayibi M., Mayer P., Tautz H.//Chem. Ber. 1983. B. 116. S. 1468.
66. Михайлов В. С., Матюшечева Г. И., Деркач Г. И., Ягупольский Л. М.//Журн. орган. химии. 1970. Т. 6. С. 149.
67. Schmidpeter A., Luber J.//Z. Naturforsch. 1977. B. 32b. S. 845.
68. Терентьева С. А., Пудовик М. А., Пудовик А. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 1150.
69. Пудовик М. А., Михайлов Ю. Б., Малых Т. А. и др.//Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 1677.
70. Пудовик М. А., Миронова Т. А., Пудовик А. Н.//Там же. 1985. Т. 55. С. 1185.
71. Терентьева С. А., Пудовик М. А., Пудовик А. Н.//Там же. 1987. Т. 57. С. 496.
72. Cadogan J. I. G., Husband J. B., McNab N.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. P. 1054.
73. Marre M. R., Boisdon M. T., Sanchez M.//Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 853.
74. Гусарь Н. И., Чаус М. П., Чернега А. Н. и др.//Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 1271.
75. Charfonnel Y., Barrans J.//Compt. rend. C. 1974. t. 278. P. 355.
76. Malavaud C., Boisdon M. T., Charbonnel Y., Barrans J.//Tetrahedron Lett. 1979. P. 447.
77. Charbonnel Y., Barrans J.//Tetrahedron. 1976. V. 32. P. 2039.
78. Schmidpeter A., Tautz H.//Z. Naturforsch. 1980. B. 35b. S. 1222.
79. Lopez L., Majoral J.-P., Meriem A. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 183.
80. Schmidpeter A., Karaghiosoff K.//Z. Naturforsch. 1981. B. 36b. S. 1273.
81. Karaghiosoff K., Majoral J.-P., Meriem A. et al.//Tetrahedron. Lett. 1983. V. 24. P. 2137.
82. Karaghiosoff K., Klehr H., Schmidpeter A.//Chem. Ber. 1986. B. 119. S. 410.
83. Karaghiosoff K., Sheldrick W. S., Schmidpeter A.//Ibid. 1986. B. 119. S. 3213.
84. Балицкий Ю. В., Негребецкий В. В., Гололобов Ю. Г.//Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. С. 475.
85. Кулиев А. К., Москва В. В., Ахмедзаде Д. А., Пудовик М. А.//Там же. 1986. Т. 56. С. 2797.
86. Luber J., Schmidpeter A.//Chem. Ztg. 1976. B. 100. S. 392.
87. Schmidpeter A., Leyh Ch., Karaghiosoff K.//Angew. Chem. 1985. B. 97. S. 127.
88. Чистоклетов В. Н., Петров А. А., Тамм Л. А. и др.//Химия и применение фосфор-органических соединений. Тр. V конф. М.: Наука, 1974. С. 76.
89. Колокольцева И. Г., Чистоклетов В. Н., Петров А. А.//Журн. общ. химии. 1968. Т. 38. С. 2819.
90. Родионова Л. С., Галишев В. А., Чистоклетов В. Н., Петров А. А.//Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. С. 1652.
91. Галишев В. А., Чистоклетов В. Н., Петров А. А.//Там же. 1972. Т. 42. С. 1876.
92. Галишев В. А., Чистоклетов В. Н., Петров А. А.//Там же. 1973. Т. 43. С. 1473.
93. Хусаинова Н. Г., Бредихина З. А., Симица А. Д. и др.//Там же. 1982. Т. 52. С. 789.
94. Хусаинова Н. Г., Бредихина З. А., Пудовик А. Н.//Там же. 1982. Т. 52. С. 1296.
95. Бредихина З. А., Хусаинова Н. Г., Ефремов Ю. Я. и др.//Там же. 1985. Т. 55.
96. Карелов А. А., Молостов В. И., Хусаинова Н. Г. и др.//Там же. 1986. Т. 56. С. 2262.
97. Паневин А. С., Тришин Ю. Г., Галишев В. А. и др.//Там же. 1984. Т. 54. С. 1037.
98. Галишев В. А., Чистоклетов В. Н., Петров А. А.//Там же. 1975. Т. 45. С. 1695.
99. Нестерова Л. И., Симица Д. А.//Там же. 1985. Т. 55. С. 1193.
100. Kobayachi Tomoshige, Nitta Makoto.//Chem. Lett. 1985. № 10. P. 1459.

101. Schmidpeter A., Zeiss W., Schomburg D., Sheldrick W. S.//Angew. Chem. 1980. B. 92. S. 860.
102. Schmidpeter A., Zeiss W., Eckert H.//Z. Naturforsch. 1972. B. 72b. S. 769.
103. Schmidpeter A., Zeiss W.//Allg. prakt. Chem. 1972. № 4. S. 93.
104. Schmidpeter A., Weinmaier J. H., Glaser E.//Angew. Chem. 1977. B. 89. S. 558.
105. Schmidpeter A., Zeiss W.//Tetrahedron Lett. 1972. P. 4229.
106. Коновалова И. В., Черкина М. В., Бурнаева Л. А., Пудовик А. Н.//Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. С. 471.
107. Коновалова И. В., Черкина М. В., Бурнаева Л. А., Пудовик А. Н.//Там же. 1981. Т. 51. С. 1666.
108. Коновалова И. В., Черкина М. В., Бурнаева Л. А. и др.//Там же. 1982. Т. 52. С. 1969.
109. Коновалова И. В., Черкина М. В., Бурнаева Л. А., Пудовик А. Н.//Там же. 1982. Т. 52. С. 207.
110. Коновалова И. В., Гареев Р. Д., Черкина М. В. и др.//Там же. 1982. Т. 52. С. 1962.
111. Паневин А. С., Тришин Ю. Г., Галишев В. А. и др.//Там же. 1983. Т. 53. С. 478.
112. Коновалова И. В., Бурнаева Л. А., Темникова Е. Н., Пудовик А. Н.//Там же. 1983. Т. 53. С. 931.
113. Коновалова И. В., Михайлова Н. В., Бурнаева Л. А., Пудовик А. Н.//Там же. 1983. Т. 53. С. 1715.
114. Коновалова И. В., Бурнаева Л. А., Хуснутдинова Э. К. и др.//Там же. 1985. Т. 55. С. 2189.
115. Коновалова И. В., Бурнаева Л. А., Яркова Э. Г. и др.//Там же. 1986. Т. 56. С. 1242.
116. Коновалова И. В., Бурнаева Л. А., Хуснутдинова Э. К., Пудовик А. Н.//Там же. 1986. Т. 56. С. 1245.
117. Коновалова И. В., Бурнаева Л. А., Каштанова Н. М., Пудовик А. Н.//Там же. 1982. Т. 52. С. 1965.
118. Коновалова И. В., Каштанова Н. М., Бурнаева Л. А., Пудовик А. Н.//Там же. 1984. Т. 54. С. 463.
119. Коновалова И. В., Бурнаева Л. А., Новикова Н. К. и др.//Там же. 1981. Т. 51. С. 995.
120. Duff E., Trippet G., Wittle P. I.//J. Chem. Soc. 1973. P. 972.
121. Тарасова Р. И., Двойнишникова Т. А., Сеницына Н. И. и др.//Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 1254.
122. Тарасова Р. И., Сеницына Н. И., Яковенко Л. А.//Там же. 1979. Т. 49. С. 1913.
123. Тарасова Р. И., Зыкова Т. В., Алпарова М. В. и др.//Там же. 1980. Т. 50. С. 757.
124. Тарасова Р. И., Сеницына Н. И., Зыкова Т. В. и др.//Там же. 1980. Т. 50. С. 538.
125. Тарасова Р. И., Двойнишникова Т. А., Зыкова Т. В. и др.//Там же. 1981. Т. 51. С. 1521.
126. Тарасова Р. И., Зыкова Т. В., Ильясов А. В. и др.//Там же. 1987. Т. 57. С. 893.
127. Тарасова Р. И., Двойнишникова Т. А., Зыкова Т. В. и др.//Там же. 1983. Т. 53. С. 1249.
128. Тарасова Р. И., Двойнишникова Т. А., Алпарова М. В.//Там же. 1985. Т. 55. С. 829.
129. Кожушко Б. Н., Силина Е. Б., Поволоцкий М. И., Шокол В. А.//Там же. 1982. Т. 52. С. 443.
130. Кожушко Б. Н., Михайлюченко Н. К., Силина Е. Б. и др.//Там же. 1987. Т. 57. С. 1092.
131. Кожушко Б. Н., Силина Е. Б., Дорошенко В. В. и др.//Там же. 1986. Т. 56. С. 1758.
132. Коновалова И. В., Гареев Р. Д., Бурнаева Л. А. и др.//Там же. 1980. Т. 50. С. 1446.
133. Diolo O., Boisdon M. T., Malavaud C. et al.//Tetrahedron Lett. 1984. P. 5521.
134. Tautz H., Schmidpeter A.//Chem. Ber. 1981. B. 114. S. 825.
135. Bacciredo A., Bertrand G., Majoral J. P. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 6088.
136. Bacciredo A., Bertrand G., Majoral J. P. et al.//Ibid. 1985. V. 107. P. 3945.
137. Егоров Ю. П. Строение и спектроскопические свойства органических соединений со связью Э=N. Киев: Наук. думка, 1987. 251 с.
138. Starzewski R. A. O., Dieck H. T.//Inorg. Chem. 1979. V. 18. P. 3307.
139. Егоров Ю. П., Кудрявцев А. А., Прокопенко В. П., Койдан Г. Н.//Теорет. эксперим. химия. 1983. Т. 19. С. 312.
140. Цымбал И. Ф., Рыльцев Е. В., Егоров Ю. П.//Там же. 1981. Т. 17. С. 692.
141. Цымбал И. Ф., Рыльцев Е. В.//Укр. хим. журн. 1983. Т. 49. С. 289.
142. Sheldrick W. S., Schomburg D., Schmidpeter A., Criegern Th.//Chem. Ber. 1980. B. 113. S. 55.
143. Козлов Э. С., Гайдамака С. Н.//Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. С. 1939.
144. Козлов Э. С.//Там же. 1980. Т. 50. С. 2425.
145. Тарасевич А. С., Нестеренко А. М.//Теорет. эксперим. химия. 1981. Т. 17. С. 750.
146. Егоров Ю. П., Кудрявцев А. А., Пинчук А. М. и др.//Там же. 1982. Т. 18. С. 58.
147. Bödeker J., Kockritz P., Köppel H., Radeglära R.//J. prakt. Chem. 1980. B. 322. S. 735.
148. Романенко Е. А.//Теорет. эксперим. химия. 1981. Т. 17. С. 549.
149. Романенко Е. А., Иксанова С. В., Егоров Ю. П. и др.//Там же. 1982. Т. 18. С. 710.
150. Романенко Е. А., Корнута П. П.//Там же. 1983. Т. 19. С. 357.
151. Schmidpeter A., Leyh Ch., Karaghiosoff K.//Angew. Chem. 1985. B. 97. S. 127.
152. Schmidpeter A., Karaghiosoff K., Cleve C., Schomburg D.//Ibid. 1985. B. 97. S. 125.
153. Schmidpeter A., Junius M., Weinmaier J. H. et al.//Z. Naturforsch. 1977. B. 32b. S. 841.
154. Legros J. P., Charbonnel Y., Barrans J.//Compt. rend. C. 1980. T. 291. P. 271.

155. Legros J. P., Charbonnel Y., Barrans J., Gaby J.//Ibid. 1978. Т. 286. Р. 319.
156. Pohl S.//Chem. Ber. 1979. В. 112. S. 3159.
157. Weinmaier J. H., Luber J., Schmidpeter A., Pohl S.//Angew. Chem. 1979. В. 91. S. 442.
158. Weinmaier J. H., Brunnhuber G., Schmidpeter A.//Chem. Ber. 1980. В. 113. S. 2278.
159. Schmidpeter A., Wrackmeyer B.//Z. Naturforsch. 1986. В. 41b. S. 553.
160. Тарасова Р. И., Сеницына Н. И., Яковенко Л. А.//Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 948.
161. Тарасова Р. И., Зыкова Т. В., Двойнишникова Т. А. и др.//Там же. 1981. Т. 51. С. 2413.
162. Тарасова Р. И., Сеницына Н. И., Зыкова Т. В.//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. Вып. 5. С. 614.
163. Тарасова Р. И., Двойнишникова Т. А., Сеницына Н. И. и др.//Там же. 1985. Т. 28. Вып. 5. С. 39.
164. Коновалова И. В., Черкина М. В., Яркова Э. Г. и др.//Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. С. 993.
165. Тарасова Р. И., Зыкова Т. А., Двойнишникова Т. А. и др.//Там же. 1981. Т. 51. С. 1521.
166. Тарасова Р. И., Двойнишникова Т. А. Деп. № 1037хп-Д80; РЖХим. 1981, 18Ж 371 ДП.
167. Тарасова Р. И., Сеницына Н. И., Двойнишникова Т. А., Москва В. В.//Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 694.
168. Тарасова Р. И., Сеницына Н. И., Двойнишникова Т. А. и др.//Там же. 1984. Т. 54. С. 1489.
169. Тарасова Р. И., Сеницына Н. И., Зыкова Т. В.//Химия и применение фосфорорганических соединений. Тр. VIII конф. М.: Наука, 1987. С. 129.
170. Коновалова И. В., Бурнаева Л. А., Каштанова Н. М. и др.//Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 2445.
171. Stegmann H. B., Haller R., Burmester A., Scheffler K.//Chem. Ber. 1981. В. 114. S. 14.
172. Stegmann H. B., Wax G., Peinelt S., Scheffler K.//Phosph. and Sulf. 1983. V. 16. P. 277.
173. Scheffler K., Burmester A., Haller R., Stegmann H. B.//Chem. Ber. 1981. В. 114. S. 23.
174. Корнута П. Н., Колотило Н. В., Марковский Л. Н.//Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 2742.
175. Цымбал И. Ф., Рыльцев Е. В., Егоров Ю. П.//Теорет. эксперим. химия. 1981. Т. 17. С. 692.
176. Егоров Ю. П., Цымбал И. Ф.//Там же. 1982. Т. 18. С. 558.
177. Егоров Ю. П., Кудрявцев А. А., Прокопенко В. П., Койдан Г. Н.//Там же. 1983. Т. 19. С. 312.
178. Прокопенко В. П., Проклина Н. В., Онисько П. П.//Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 812.
179. Schmidpeter A., Criegern Th.//Chem. Ber. 1979. В. 112. S. 3472.
180. Тарасова Р. И., Сеницына Н. И., Двойнишникова Т. А. и др. Деп. № 162хп-Д83. ОНИИТЭХим, Черкассы; РЖХим. 1983, 13Б 968 ДП.
181. Haddad M., M'Pondo Th. N'G., Malavaud C. et al.//Phosph. and Sulf. 1984. V. 20. P. 333.
182. Корнута П. Н., Колотило Н. В., Марковский Л. Н.//Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. С. 1772.
183. Schmidpeter A., Criegern Th.//Angew. Chem. 1978. В. 90. S. 64.
184. Schmidpeter A., Criegern Th.//Chem. Ber. 1979. В. 112. S. 2762.
185. Schmidpeter A., Criegern Th.//Angew. Chem. 1978. В. 90. S. 469.
186. Schmidpeter A., Criegern Th.//Z. Naturforsch. 1978. В. 33b. S. 1330.
187. Schmidpeter A., Klehr H.//Ibid. 1983. В. 38. S. 1484.
188. Scherer O. I.//Angew. Chem. 1969. В. 81. S. 880.
189. Нестеров Л. В., Крепышева Н. Е., Сабирова Р. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. С. 1908.
190. Пудовик А. Н., Гареев Р. Д.//Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. С. 235.
191. Кабачник М. И., Заславская Н. Н., Гиляров В. А. и др.//Докл. АН СССР. 1976. Т. 288. С. 849.
192. Hadson P. K. G., Kotz R., Son G.//J. Organometal. Chem. 1976. V. 117. P. 63.
193. Riesel L., Clausnitzer A., Ruby C.//Z. anorg. allg. Chem. 1977. В. 433. S. 200.
194. Колодяжный О. И., Репина Л. А., Гололобов Ю. Г.//Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. С. 1275.
195. Колодяжный О. И., Яковлев В. Н., Кухарь В. П.//Там же. 1979. Т. 49. С. 2458.
196. Колодяжный О. И., Кухарь В. П.//Там же. 1979. Т. 49. С. 1992.
197. Колодяжный О. И.//Там же. 1975. Т. 45. С. 546.
198. Гусарь Н. И., Чаус М. П., Гололобов Ю. Г.//Там же. 1978. Т. 48. С. 2376.
199. Гусарь Н. И., Чаус М. П., Гололобов Ю. Г.//Там же. 1979. Т. 49. С. 1782.
200. Чаус М. П., Гусарь Н. И., Гололобов Ю. Г.//Там же. 1982. Т. 52. С. 24.
201. Пудовик А. Н., Коновалова И. В.//Химия и применение фосфорорганических соединений. Л.: Наука, 1987. С. 25.
202. Пудовик А. Н., Гурьянова И. В., Какурина В. П.//Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. С. 1976.

203. Коновалова И. В., Гареев Р. Д., Фосхутдинова Т. А. и др.//Там же. 1978. Т. 48. С. 1460.
204. Коновалова И. В., Новикова Н. К., Бурнаева Л. А. и др.//Там же. 1978. Т. 48. С. 284.
205. Коновалова И. В., Гареев Р. Д., Бурнаева Л. А. и др.//Там же. 1980. Т. 50. С. 285.
206. Коновалова И. В., Бурнаева Л. А., Гареев Р. Д. и др.//Там же. 1983. Т. 53. С. 1478.
207. Коновалова И. В., Гареев Р. Д., Бурнаева Л. А. и др.//Там же. 1978. Т. 48. С. 1940.
208. Коновалова И. В., Бурнаева Л. А., Черкина М. В., Пудовик А. Н.//Там же. 1980. Т. 50. С. 1653.
209. Коновалова И. В., Гареев Р. Д., Бурнаева Л. А. и др.//Там же. 1980. Т. 50. С. 1446.
210. Коновалова И. В., Михайлова Н. В., Бурнаева Л. А., Пудовик А. Н.//Там же. 1982. Т. 52. С. 1290.
211. Коновалова И. В., Бурнаева Л. А., Михайлова Н. В., Пудовик А. Н.//Там же. 1979. Т. 49. С. 1902.
212. Коновалова И. В., Бурнаева Л. А., Юлдашева Л. С., Пудовик А. Н.//Там же. 1974. Т. 41. С. 2408.
213. Коновалова И. В., Гареев Р. Д., Бурнаева Л. А., Новикова Н. К.//Там же. 1980. Т. 50. С. 1451.
214. Коновалова И. В., Черкина М. В., Яркова Э. Г.//Там же. 1981. Т. 51. С. 993.
215. Коновалова И. В., Михайлова Н. В., Гареев Р. Д.//Там же. 1981. Т. 51. С. 989.
216. Gomper R., Herlinger H.//Chem. Ber. 1956. B. 89. S. 2825.
217. Seidel W.//Angew. Chem. 1965. B. 77. S. 809.
218. Appel R., Vogt F.//Chem. Ber. 1962. B. 95. S. 2225.
219. Zimocer H., Singh G.//J. Org. Chem. 1964. V. 29. P. 3412.
220. Schmidbaur H., Wolfsberger W.//Chem. Ber. 1967. B. 100. S. 1016.
221. Buder W., Schmidt A.//Spectrochimica Acta. 1976. B. 32A. S. 457.
222. Иванова Н. А., Булгаревич С. Б., Мовшиович Д. Я. и др.//Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 760.
223. Weinmaier J. H., Tautz H., Schmidpeter A.//J. Organometal. Chem. 1980. V. 185. P. 53.
224. Kraijkamp J., Koten G., Vrieze K. et al.//Ibid. 1983. V. 256. P. 375.
225. Dash K. C., Schmidbaur H.//Inorg. Chem. acta. 1980. V. 41. P. 167.
226. Majoral J.-P., Kraemer R., M'Pondo Th. N'G., Navech J.//Tetrahedron Lett. 1980. P. 1307.
227. Malavaud C., M'Pondo Th. N'G., Lopez L.//Canad. J. Chem. 1984. V. 62. P. 43.
228. Зальцман И. С., Марченко А. П., Пинчук А. М.//Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 2265.
229. Мирошниченко В. В., Марченко А. П., Кудрявцев А. А. и др.//Там же. 1988. Т. 58. С. 2758.
230. Марченко А. П., Мирошниченко В. В., Поволоцкий М. И. и др.//Там же. 1983. Т. 53. С. 327.
231. Марченко А. П., Мирошниченко В. В., Кудрявцев А. А. и др.//Там же. 1984. Т. 54. С. 2685.
232. Зальцман И. С., Филоненко Л. П., Марченко А. П. и др.//Там же. 1987. Т. 57. С. 2139.
233. Зальцман И. С., Беспалко Г. К., Пинчук А. М. и др.//Там же. 1989. Т. 59. С. 1901.
234. Зальцман И. С., Койдан Г. Н., Марченко А. П. и др.//Там же. 1989. Т. 59. С. 2386.
235. Roques Ch., Mazires M.-R., Majoral J.-P., Sanches M.//Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. P. 4547.
236. Тарасова Р. И., Двойнишникова Т. А., Синицына Н. И. и др.//Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. С. 1031.
237. Коновалова И. В., Бурнаева Л. А., Хуснутдинова Э. К. и др.//Там же. 1989. Т. 59. С. 278.
238. Коновалова И. В., Тришин Ю. Г., Бурнаева Л. А. и др.//Там же. 1988. Т. 58. С. 1292.
239. Коновалова И. В., Яркова Э. Г., Бурнаева Л. А.//Там же. 1988. Т. 58. С. 989.
240. M'Pondo Th. N'Gando, Malavaud C., Lopez L. et al.//Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. P. 6049.
241. Паневин А. С., Тришин Ю. Г., Чистоклетов В. Н. и др.//Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. С. 521.
242. Долгушина Т. С., Галишев В. А., Плотников В. Ф. и др.//Там же. 1989. Т. 59. С. 1900.
243. Roesky H. W., Scholz U., Schmidpeter A. et al.//Chem. Ber. 1988. B. 121. S. 1681.
244. Чернега А. Н., Болдескул И. Е., Антупин М. Ю. и др.//Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 1980.
245. Bourdieu C., Foucaud A.//Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. P. 4673.
246. Dhathathreyan K. S., Jekel A. P., Van de Grampel J. G.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1988. N 4. P. 1099.
247. Shaw R. A.//J. Organomet. Chem. 1988. V. 341. P. 357.