

УДК 547.794 : 543.422

СОЕДИНЕНИЯ ДВУХКООРДИНАЦИОННОГО ФОСФОРА

*Н. И. Швецов-Шиловский, Р. Г. Бобкова, Н. П. Игнатова,
Н. Н. Мельников*

Систематизированы имеющиеся в литературе данные по соединениям трехвалентного фосфора с кратными связями. Рассмотрены способы получения, физико-химические и химические свойства фосфаметинцианинов, фосфоринов (фосфабензолов), 1,2,3-диазофосфолов (фосфадиазолов) и других соединений двухкоординационного фосфора.

Библиография — 100 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	967
II. Ациклические соединения	968
III. Пятичленные гетероциклы	970
IV. Шестичленные гетероциклы	974

I. ВВЕДЕНИЕ

Соединения, содержащие двухкоординационный фосфор, до 1964 г. практически не были известны. Предполагалось, что структуры с кратными связями при трехвалентном атоме фосфора неустойчивы. Описанные ранее двухатомные молекулы с однокоординационным фосфором — P_2 , PN и PO — зафиксированы лишь спектральными методами при высоких температурах¹⁻³. Метинофосфид (фосфацетилен, карбофосфид) $HC\equiv P$ удалось выделить в виде белого твердого вещества, устойчивого при температуре жидкого азота и полимеризующегося выше — $120^\circ C$ ⁴⁻⁶. Кроме метинофосфida, описаны его галоген-, амино- и оксизамещенные⁷. Мономерный характер этих производных автор доказывает на основании того, что сигналы фосфора в спектрах ЯМР ^{31}P представляют узкие синглеты. Подтверждения принятого молекулярного веса в работе не приведено.

Кирби и Уоррен⁸, сравнивая фосфор с углеродом и азотом, приводят ряд причин, объясняющих большую трудность образования кратных связей при трехвалентном фосфоре. По-видимому, условия для достаточного перекрывания орбиталей и образования π -связей более благоприятны в случае $2p$ -орбиталей атомов второго периода, разделенных $2p\sigma$ -связями, чем для более диффузных $3p$ -орбиталей атомов, разделенных более длинными $3p\sigma$ -связями. Кроме того, отталкивание внутренних заполненных электронных оболочек атомов элементов третьего периода представляет собой дополнительное препятствие, затрудняющее уменьшение длины связи, необходимое для образования прочных $p\pi$ -связей⁹. Хадсон¹⁰ и Малликен¹¹ полагают, что относительная неустойчивость π -связей в случае элементов третьего периода обусловлена также большей энергией их σ -связей, в частности, за счет вклада $d\sigma$ -орбиталей.

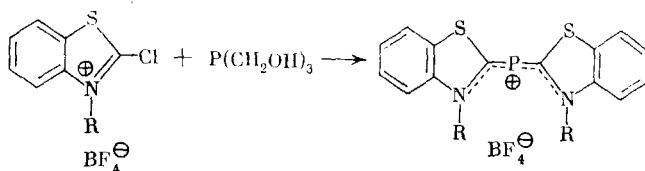
Тем не менее в последнее время синтезирован ряд ациклических и циклических соединений, содержащих двухкоординационный фосфор во

фрагментах СРС (фосфаметинцианины и фосфорины), СРН (диазаfosфолы) и NPN (*бис*-(trimethylsilyl) амино- trimethylsilyliminoфосфин и триазафосфолы).

II. АЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

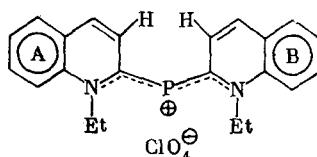
1. Фосфаметинцианины

Первые соединения двухкоординационного атома фосфора — фосфаметинцианины — были получены из N-алкилированных бензтиазолил-фторборатов и *трист*(оксиметил)фосфина в присутствии этилдизопропиламина в диметилформамиде¹².



Аналогичным образом из фторборатов и перхлоратов бензтиазоля и хинолиния синтезированы симметричные и несимметричные фосфаметинцианины¹²⁻¹⁴. Вместо *трист*(оксиметил)фосфина для получения фосфаметинцианинов может быть использован и *трист*(trimethylsilyl)фосфин¹⁵. Устойчивость структур с двухкоординационным фосфором обусловлена, по-видимому, участием атома фосфора в сопряжении. Рентгенографическое изучение строения перхлората *бис*(N-этилбензтиазолил-2)фосфаметинцианина показало, что плоскости обоих бензтиазольных циклов находятся в *cis*-положении относительно фосфора и повернуты друг к другу только на 6°. Угол C—P—C составляет 104,6°. Обе связи C—P одинаковы по длине и составляют 1,76 Å, т. е. длиннее связи P=C в фосфилидах (1,65—1,68 Å) и короче P—C в трифенилфосфине (1,83 Å)¹³.

Замена бензтиазола на хинолин в фосфаметинцианинах, как и следовало ожидать из стерических соображений (близкое соседство водородных атомов при C(3)), приводит к значительному изменению геометрии молекулы¹⁶

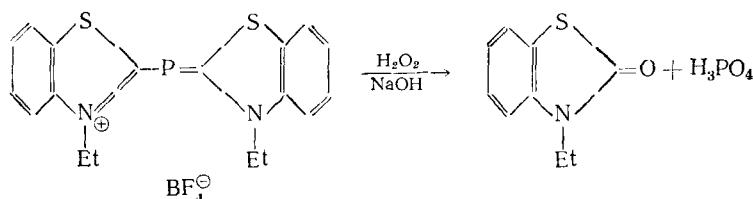


Так, плоскости хинолиновых циклов (A) и (B) расположены под углами 40 и 24° относительно связей C—P цианиновой плоскости. Вследствие этого сопряжение в цианиновом катионе затрудняется, что приводит к некоторому удлинению связей C—P до 1,81 и 1,77 Å. Угол C—P—C для *бис*(1-этил-2-хинолил)фосфаметинцианина составляет 100,4°.

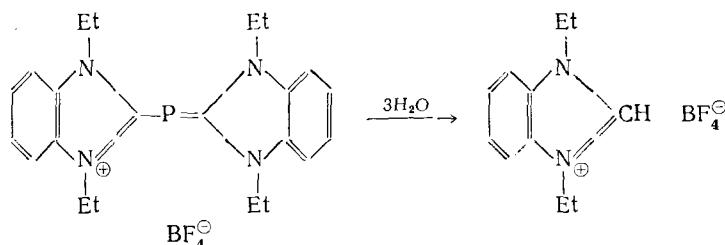
Химический сдвиг фосфора в спектрах ЯМР³¹P для *бис*-(N-этилбензтиазолил)фосфаметинцианина составляет —24,9 м. д., для *бис*-хинолинового производного —48,8 м. д. (относительно 85%-ной H₃PO₄).

Электронные спектры фосфаметинцианинов напоминают спектры монометин- и моноазаметинцианинов, причем положение $\lambda_{\text{макс}}$ отвечает меньшей электроотрицательности фосфора по сравнению с углеродом и азотом¹³⁻¹⁴.

Большинство превращений соединений двухкоординационного фосфора связано с реакциями окисления, затрагивающими атом фосфора. Фосфаметинцианины разрушаются окислителями. При действии 30%-ной перекиси водорода в щелочном растворе соли *бис*-(N-алкилбензтиазолил-2)- и *бис*(N-алкилхинолил-2) фосфаметинцианинов гладко окисляются до производныхベンтиазолона-2, хинолона-2 и фосфатов. На промежуточных стадиях образуется значительное число неидентифицированных радикалов¹⁶.



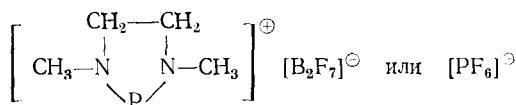
Фосфаметинцианины, подобно метинцианинам, протонируются сильными кислотами с образованием бесцветных дикатионов, которые могут быть вновь переведены в фосфаметинцианины действием слабых оснований¹⁷. При обработке бензимидазолилфосфаметинцианина тетраацетатом серебра в метаноле выделены бесцветные кристаллические комплексы серебра, разрушающиеся избытком метанола. Аналогичные комплексы с фосфаметинцианинами дает хлорид ртути. Вода разрушает фосфаметинцианины¹⁷:



2. *Бис*-(тритиометилсилил)амино-тритиометилсилилиминофосфин

Соединения двухкоординационного трехвалентного фосфора с кратной связью фосфор — азот до 1972 г. не были известны. Причины трудности образования p_{π} — p_{π} -связей для трехвалентного фосфора были отмечены выше. Следует только указать, что если для фосфор-углеродной связи разность энергий σ - и π -связей составляет 18 ккал/моль, то для связи P—N эта разность равна 23 ккал/моль.

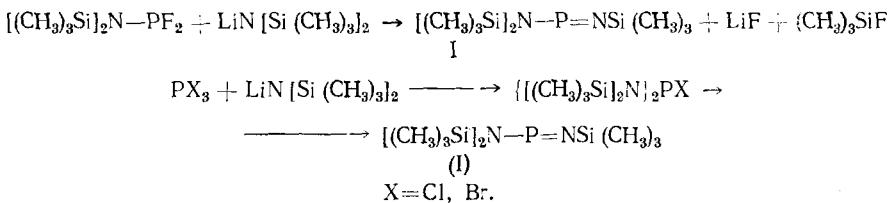
В 1972 г. появилось краткое сообщение¹⁸ о синтезе катиона диалкиламинофосфина, в котором трехвалентный фосфор связан с двумя атомами азота



В спектре ЯМР ^{31}P этого катиона отмечено необычное для фосфорорганических соединений смещение сигнала ^{31}P в слабое поле: $\delta_{^{31}\text{P}} = -274$ м. д. (в толуоле) и -264 м. д. (в 1,2-дихлорэтане). Величина этого сдвига являлась единственным аргументом для обоснования принятой структуры.

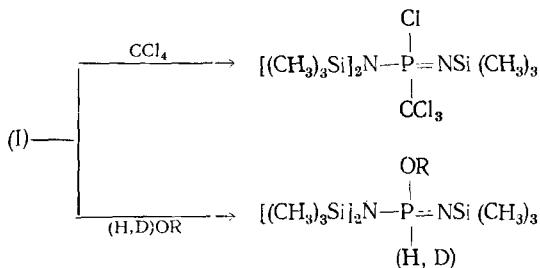
Первое соединение с $-\text{P}=\text{N}$ -группой, строение которого строго доказано, — *бис*(тритиометилсилил)амино-тритиометилсилилиминофосфин (I) —

было получено двумя близкими методами^{19, 20}:

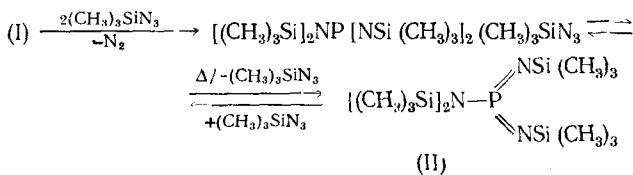


Соединение (I) представляет собой чувствительную к гидролизу желто-зеленую жидкость, которая в чистом виде при температуре ниже 0° и в отсутствие света довольно устойчива. Состав и строение аминоиминофосфина (I) доказаны элементным анализом, масс-, ИК- и ЯМР-спектрами. Химический сдвиг фосфора составляет — 325.5 м. д. Эта область химических сдвигов не достигалась пока ни одним из известных фосфорных соединений.

Атом фосфора в *бис*(триметилсилил)амино-триметилсиллиминифосфине обладает значительной электрофильностью, что проявляется в ряде экзотермических реакций 1,1-присоединения¹⁹:



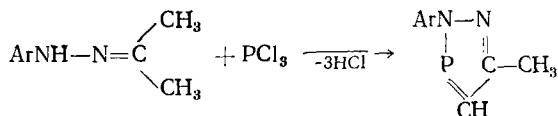
Взаимодействие *бис*(триметилсилил)амино-триметилсиллиминифосфина с триметилсилазидом приводит к фосфиндиимиду (II), первому представителю соединений с трехкоординационным пятивалентным атомом фосфора²¹:



III. ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

1. Диазафосфолы

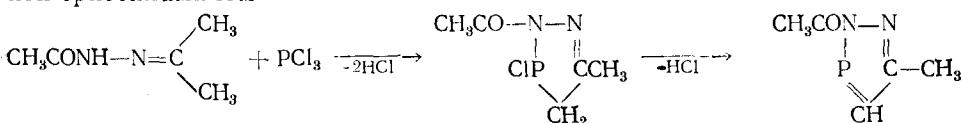
Первые производные 1,2,3-диазафосфолов синтезированы взаимодействием аргилгидразонов ацетона с треххлористым фосфором²²:



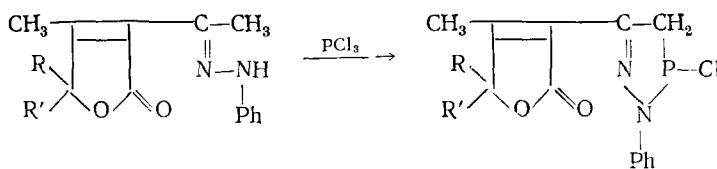
Акцептором хлористого водорода служит избыток исходного фенилгидразона или триэтиламин. Подобным образом реагируют с треххлористым фосфором фенилгидразоны метилалкилкетонов и ацетальдегида, β-ци-

анэтил-, бензоил-, карбобутооксигидразоны ацетона, а также β -цианэтилгидразоны ацетофенона и *n*-бромацетофенона²²⁻²⁸.

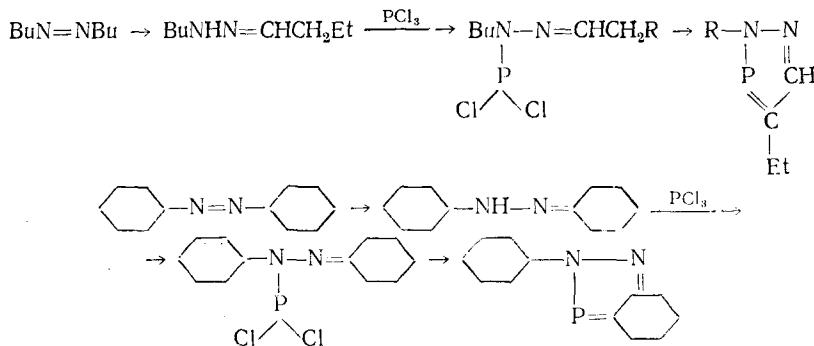
Взаимодействие треххлористого фосфора с ацетилгидразоном ацетона в тех же условиях приводит к 2-ацетил-3-хлор-5-метил-1,2,3-диазафосфолину, который переводят в 1,2,3-диазафосфол дополнительной обработкой триэтиламином^{24, 26-29}



Образование 3-хлордиазафосфолов наблюдалось также при взаимодействии с треххлористым фосфором фенилгидразонов 2-ацетил-2-бутилен-4-олидов³⁰:



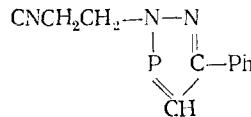
В 1974 г. опубликован новый способ получения диазафосфолов на основе азосоединений и треххлористого фосфора. Механизм реакции включает изомеризацию азосоединений в гидразоны³¹:



Интересно отметить, что Мэркль, заменив в реакции с гидразонами треххлористый фосфор на треххлористый мышьяк, получил ряд арсадиазолов^{32, 33}.

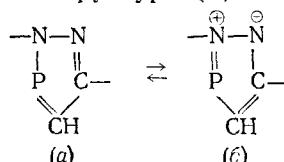
а) Физико-химические свойства.

Рентгеноструктурное исследование 5-фенил-2-(β -цианэтил)-диазафосфола³⁴



показало, что пятичленный гетероцикл и фенильное кольцо плоские (максимальные отклонения атомов от средних их плоскостей не превышают 0,01 Å), причем взаимный поворот плоскостей колец составляет всего 16,1°, а связь C(2)—C(3) компланарна плоскостям обоих циклов, так что сопряжение между этими фрагментами не нарушается. Длины связей

$P-N$ и $P=C$ составляют соответственно 1,676 и 1,702 Å, т. е. отвечают частичной двоесвязанности. Длина связи $C=N$ (1,34 Å) сравнима со значением 1,32 Å, найденным для молекулы диазометана, связь $N-N$ (1,34 Å), хотя и заметно короче ординарной, тем не менее характерна для связей между атомами азота типа $=N-N=$. Наконец, связь $C(1)-C(2)$ (1,41 Å) типично полуторная. Найденное распределение длин связей в диазафосфольном цикле отвечает частичной делокализации электронов с некоторым преобладанием структуры (a):



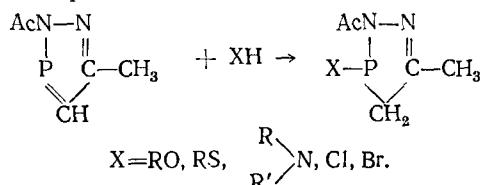
Рентгеноструктурный анализ подтвердил, что 5-фенил-2-(β-цианэтил)диазафосфол не является димером, так как атомы двух наиболее близких друг к другу молекул находятся в элементарной ячейке на расстоянии, большем ван-дер-ваальсовского радиуса. Результаты рентгеноструктурного исследования 5-фенил-2-(β-цианэтил)диазафосфола находятся в согласии с полученными ранее электронографическими данными^{23, 29} для 2-ацетил- и 2-фенил-5-метидиазафосфолов.

УФ-спектры диазафосфолов подобны спектрам соответствующих триазолов. Наблюдается батохромный сдвиг, связанный с меньшей электроотрицательностью фосфора по сравнению с азотом. В ИК-спектрах диазафосфолов частота наиболее интенсивной полосы 1295 cm^{-1} отнесена к пульсационному колебанию цикла. Понижение этой частоты по сравнению с частотами пульсационных колебаний пиразолов, триазолов и оксациазолов объясняется большей массой атома фосфора, входящего в кольцо²².

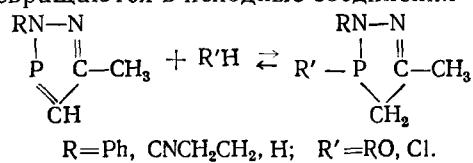
Химический сдвиг фосфора, определенный методом двойного фосфор-протонного резонанса, равен -225 м. д. для 2-фенилдиазафосфола и $-238,4 \text{ м. д.}$ для 2-ацетидиазафосфола.

б) Химические свойства.

Диазафосфолы легко присоединяют по кратной связи разнообразные соединения с активным атомом водорода, что более подробно изучено на примере 2-ацетил-4-метидиазафосфола, который легко реагирует со спиртами, аминами, фенолами, меркаптанами, азотсодержащими гетероциклами и галогенводородами²⁸:

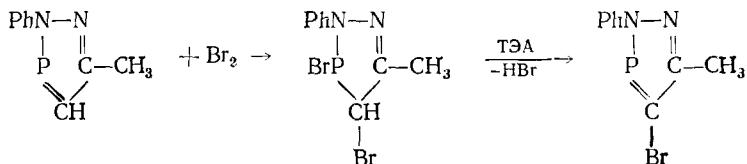


При присоединении спиртов и хлористого водорода к 2-фенилдиазафосфолу и спиртов к 2-β-цианэтил- и к незамещенному в положении 2 диазафосфолам образуются диазафосфолины, которые термически нестабильны и легко превращаются в исходные соединения³⁵:

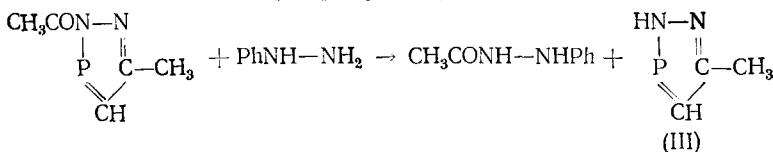


При действии избытка спирта или щелочи диазафосфолы разрушаются до гидразонов и фосфитов.

Бром также присоединяется по связи $C=P$ 2-фенилдиазафосфола, давая нестойкий 3,4-дibром-5-метил-2-фенилдиазафосфол, образование которого подтверждено методом ПМР. При обработке триэтиламином реакционной смеси, содержащей названное выше соединение, был получен 4-бром-5-метил-2-фенилдиазафосфол³⁵



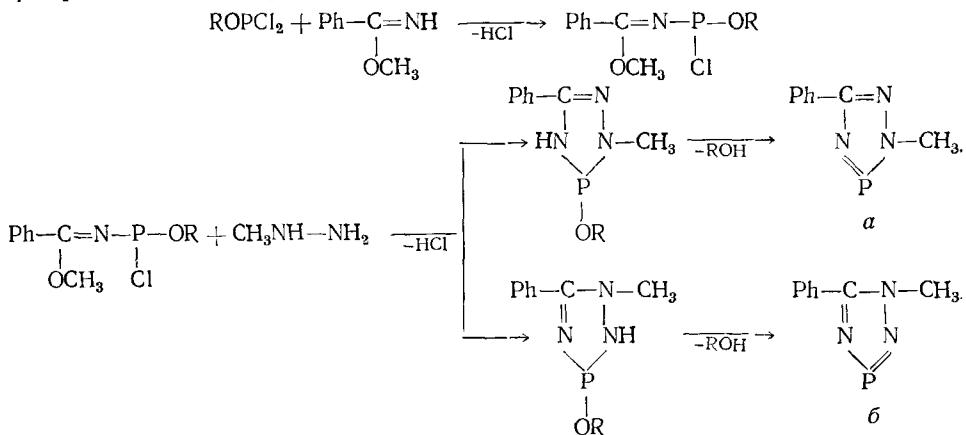
Взаимодействие 2-ацетил-5-метилдиазафосфола с фенилгидразином приводит к β -ацетилфенилгидразину и диазафосфолу, незамещенному в положении 2: 5-метилдиазафосфолу (III)



Строение (III) доказано ИК-, ЯМР- и масс-спектрами³⁵.

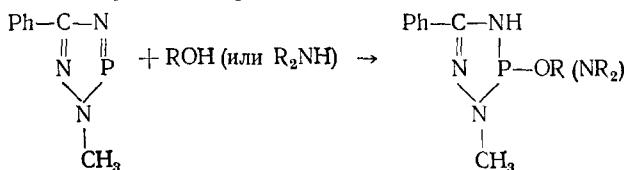
2. Триазафосфолы

Триазафосфолы синтезированы из О-метилиминобензоата, дихлорфосфита и метилгидразина³⁶



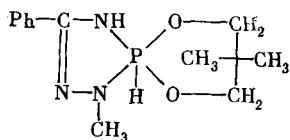
На основании спектров ЯМР двум полученным изомерным веществам приписано строение (a) и (b); соотношение этих изомеров равно 6:1. Химические сдвиги триазафосфолов составляют соответственно —256,1 и —261 м. д.

Один из изомерных триазафосфолов (a) вступает в реакцию 3,4-присоединения с некоторыми спиртами и аминами.

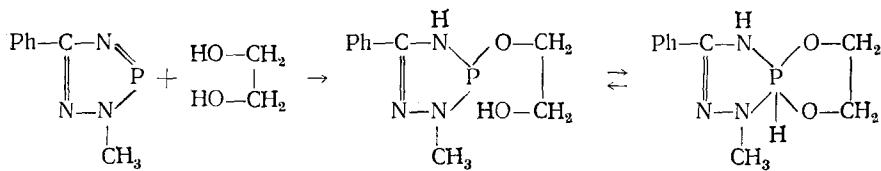


О протекании этой реакции авторы³⁵ судят по изменению сигналов в спектрах ЯМР ³¹P. При попытке перегонки в вакууме продукты присоединения превращаются в исходный триазафосфол.

Взаимодействие триазафосфолов с пирокатехином и пинаконом приводит к спироfosфоранам.



В случае реакции с этандиолом образуется равновесная смесь³⁶



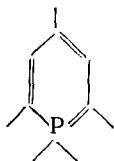
IV. ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

1. Фосфорины

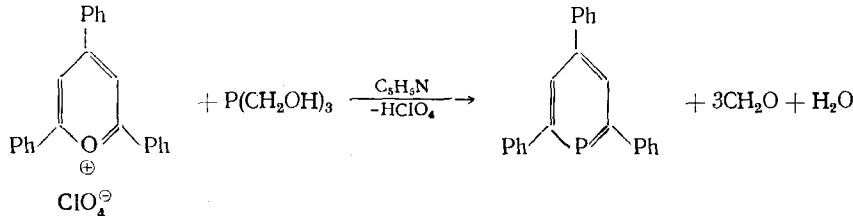
a) Способы получения

Большинство производных фосфоринов получено взаимодействием солей пирилия с фосфинами. Общими методами синтеза фосфоринов служат также термолиз 1-замещенных дигидрофосфоринов и 1,1-дизамещенных фосфоринов, перегруппировка метиленфосфациклогексадиенов и реакция 1,4-дигидро-1,1-дигидротетрастананов с трехбромистым фосфором.

Мэркль^{37, 38} из циклических фосфониевых солей и Прайс³⁹ из фторборатов пирилия реакцией с фенилфосфином синтезировали производные фосфорина с пятивалентным атомом фосфора.



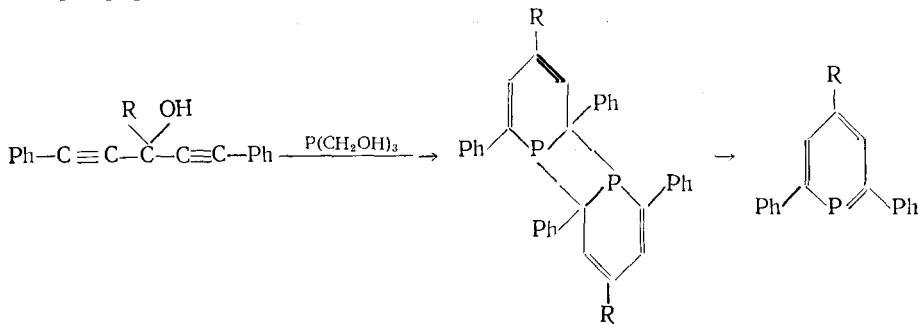
Применив в реакции с фторборатом пирилия *tris*(оксиметил)фосфин вместо фенилфосфина и пиридина в качестве основания и растворителя, Мэркль синтезировал 2,4,6-трифенилфосфорин:



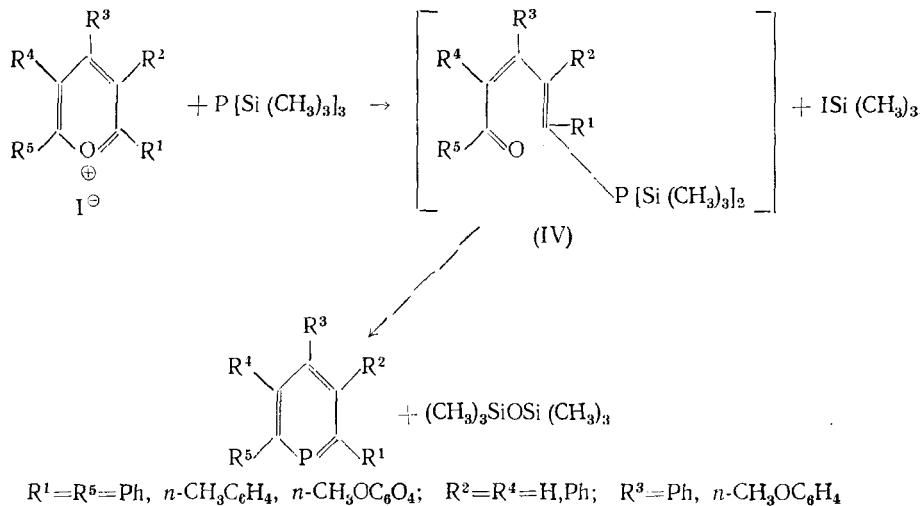
2,4,6-Трифенилфосфорин представляет собой светло-желтые кристаллы с температурой плавления 172—173°, хорошо растворимые в органиче-

ских растворителях^{40, 41}. Толмачев и Козлов⁴² практически одновременно с Мэрклем взаимодействием перхлората 2,4,6-триарилпирилия с *трис*(оксиметил)fosфином получили по той же схеме ряд арилзамещенных фосфоринов. Аналогично взаимодействуют с *трис*(оксиметил)fosфином соли 4-индолил- и 4-пирилпирилия^{42, 44}.

Первое производное фосфорина, содержащее только алифатические заместители, получено из тетрафторбората 2,4,6-три-*трит*-бутилпирилия и *трис*(оксиметил)fosфина⁴⁵. Взаимодействием *трис*(оксиметил)fosфина с 1,5-дифенил-пента-1,4-дин-3-олом получен димер фосфорина, который термически и фотохимически может быть расщеплен до мономерного фосфорина⁴⁶:



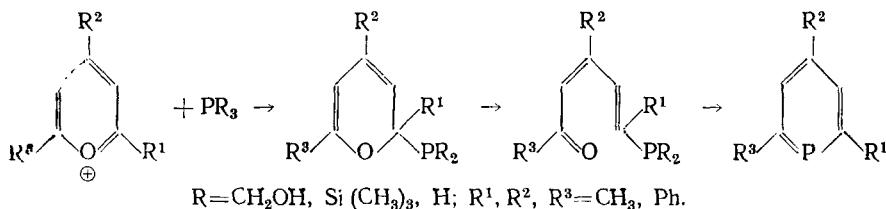
Мэркл с сотр.¹⁵ предложили использовать для получения производных фосфорина *трис*(trimетилсилил)fosфин вместо *трис*(оксиметил)fosфина. В этом случае не требуются растворители с основными свойствами и выход замещенных фосфоринов повышается



Однако при применении *трис*(trimетилсилил)fosфина для получения производных фосфоринов можно использовать только иодиды пирилия. Фторбораты и перхлораты непригодны ввиду низких нуклеофильных свойств анионов. Промежуточное соединение (IV) не было выделено, так как спонтанное отщепление гексаметилдисилоксана приводит к замыканию цикла с образованием замещенного фосфорина.

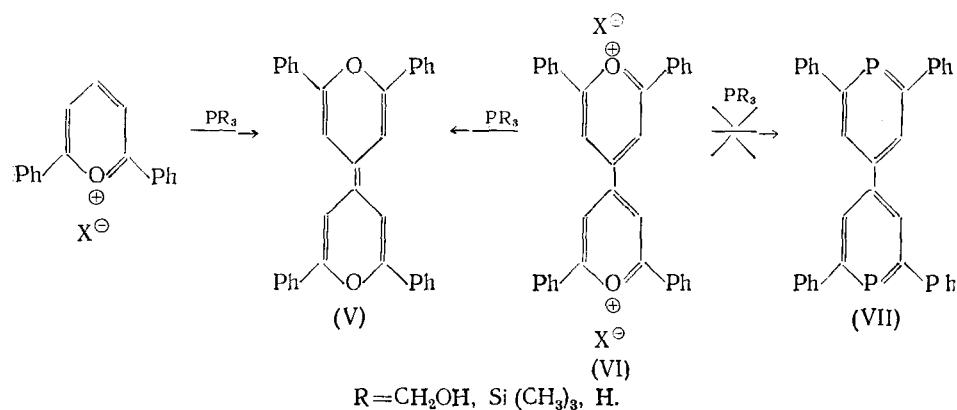
Наряду с *трис*(оксиметил)- и *трис*(trimетилсилил)fosфинами, для получения замещенных фосфоринов может применяться и фосфористый водород. С помощью фосфористого водорода удалось получить 2,4,6-три-

алкилфосфорины, синтез которых затруднен стерическими факторами. Чем больше разница в размерах заместителей в солях пирилия и молекулы фосфина, тем легче протекает нуклеофильная атака фосфином атома углерода в положении 2 соли пирилия. Далее реакция ведет к образованию замещенного фосфорина.

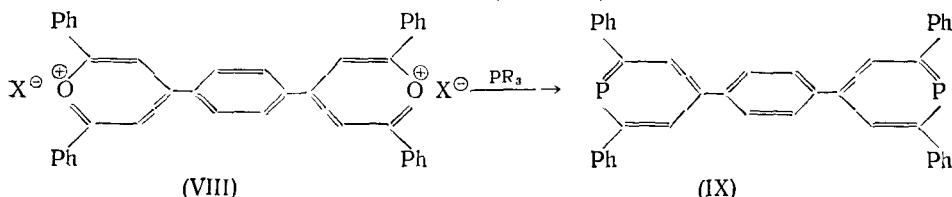


Применение фосфористого водорода, молекула которого значительно меньше молекул *трикс*(оксиметил)- и *трикс*(trimетилсilyl)фосфинов, расширило границы метода синтеза производных фосфорина. Реакцию с фосфористым водородом ведут в условиях кислого катализа при 120—130°⁴⁷.

Метод получения производных фосфорина реакцией пирилиевых солей с фосфинами не пригоден для солей, не содержащих заместителя в положении 4. В этом случае в реакции участвует атом С(4) и образуется 2,2',6,6'-тетрафенилдипирилен^{48, 49} (V):

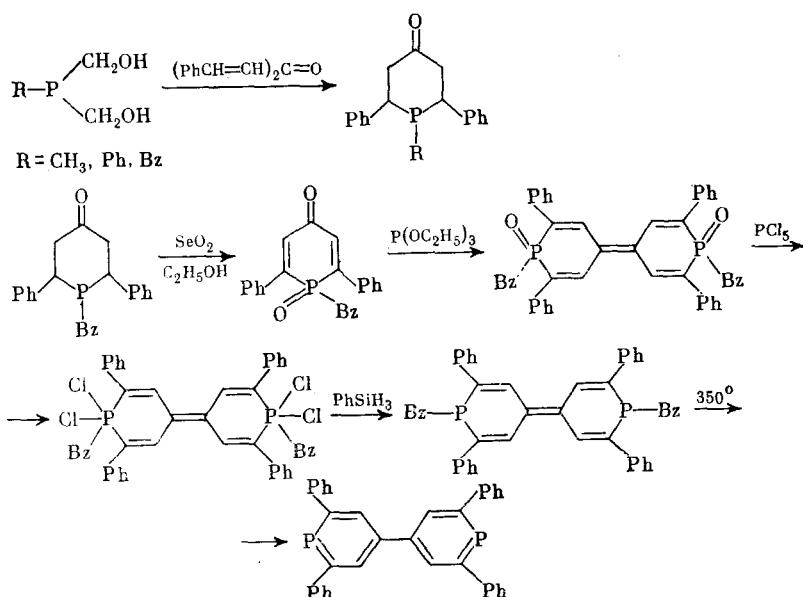


бис-Пирилиевая соль (VI) при взаимодействии с *трикс*(оксиметил)-, *трикс*(trimetilсилил)фосфинами и фосфористым водородом восстанавливается в дипирилен (V), а не образует дифосфапирилен (VII). Пирилиевая же соль (VIII) в аналогичных условиях дает производное фосфорина (IX) с небольшим выходом (до 15 %)

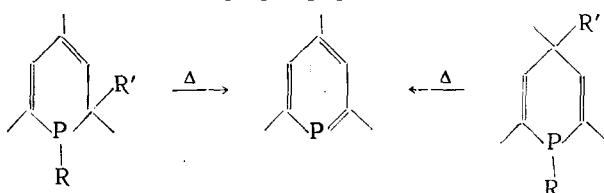


Авторы^{48, 49} связывают этот факт с разными значениями редоксипотенциалов соединений (VI) и (VIII).

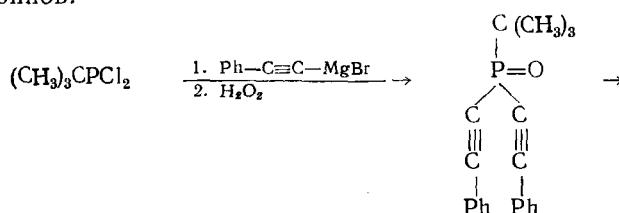
Термолиз 1-замещенных дигидрофосфоринов и 1,1-дизамещенных фосфоринов. Для получения дифосфапирилена (VII), который, как указано выше, не может быть получен взаимодействием соли пирилия с фосфинами, Мэркль с сотр. предложили следующий цикл реакций⁴⁹

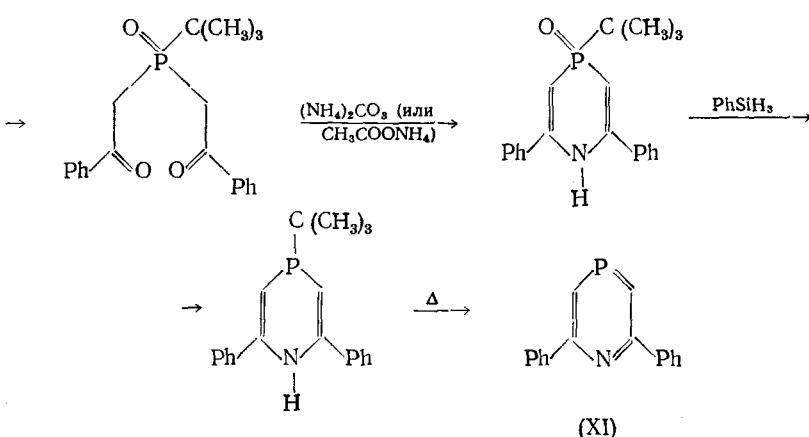


Термолиз 1,1'-дибензил-1,1'-дифосфа-4,4'-пирилена (X) представляет первый пример получения фосфоринов с двухкоординационным фосфором из 1-замещенных дигидрофосфоринов⁴⁹. Реакция имеет общий характер, что показано Мэрклем с сотр. на примерах термолиза ряда 1-замещенных 1,4- и 1,2-дигидрофосфоринов.

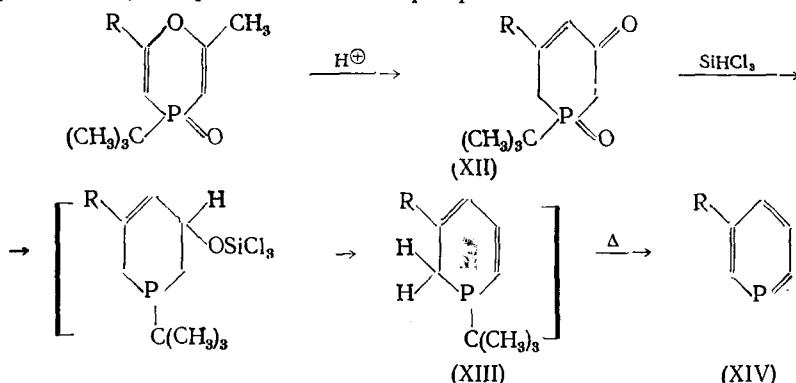


Этот путь дал возможность синтезировать разнообразные замещенные фосфорины, многие из которых не были известны ранее^{49–52}. Так, гетероциклическое соединение, содержащее наряду с двухкоординационным фосфором атом азота в шестичленном цикле — 2,6-дифенил-1,4-азафосфорин, или фосфапиридин (XI), — получено Мэрклем и Маттесом⁵⁰ по схеме, в основе которой лежит термолиз 1-замещенных 1,4-дигидрофосфоринов:



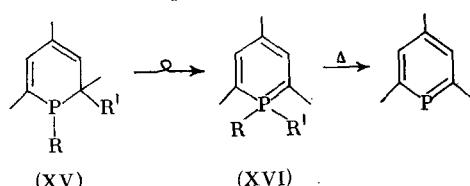


3-Арилфосфорины (XIV), которые не могут быть синтезированы взаимодействием пирилиевых солей с фосфинами, получаются⁵³ из легко доступных 1-*трит*-бутил-1-оксо-3-R-фосфациклогекса-3-ен-5-онов⁵⁴ (XII).



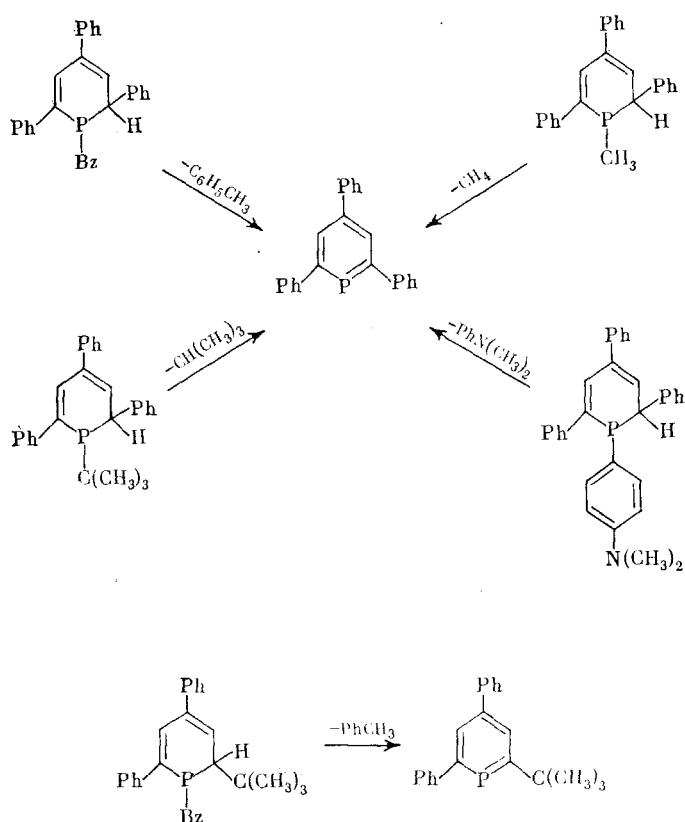
На последней стадии реакции, по-видимому, происходит термолиз образавшегося 1-*трит*-бутил-3-R-1,2-дигидрофосфорина (XIII).

Мэркль и Мерц⁵¹ показали, что при термолизе 1-замещенных 1,2-дигидрофосфоринов на первой стадии реакции происходит миграция заместителя из положения 2 и образование 1,1-дизамещенных фосфоринов

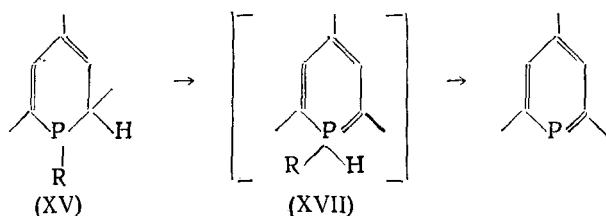


Подобная перегруппировка 1-замещенных 1,2-дигидрофосфоринов (XV) в 1,1-дизамещенные фосфорины (XVI) является первым примером превращения третичных фосфинов в фосфиналкилены и может быть объяснена только стабилизацией за счет сопряжения фосфориновой системы. Условия перегруппировки зависят от заместителей R и R'. Так, для $R = \text{C}_6\text{H}_5$, $R' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ температура перегруппировки равна 220° , для $R = R' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 - 180^\circ$, для $R = \text{C}_6\text{H}_5$, $R' = \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 - 220^\circ$ и для $R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $R' = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 - 25^\circ$.

1-Алкил и 1-арил(2Н)-дигидрофосфорины аналогично расщепляются до фосфоринов:

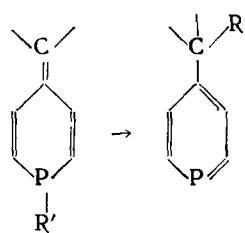


По мнению авторов работы⁵⁴, механизм этого превращения в случае (XV), R'=H, состоит также в переходе 1-алкил(арил)-2-H-дигидрофосфоринов в 1-алкил(арил)-1-H-фосфорины с последующим синхронным 1,1-элиминированием

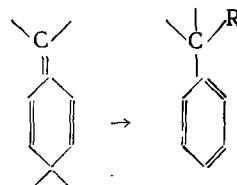


Авторы проводят аналогию этого процесса с самопроизвольной N—H→P—H-изомеризацией циклофосфазадиенов в циклотрифосфазены⁵⁵. Так как до сих пор образование 1-R-, 1-H-фосфоринов (XVII) однозначно доказать не удалось, нельзя исключить и возможность 1,2-элиминирования.

Перегруппировка метиленфосфациклогексадиенов в фосфорины. Продолжая изучение термического поведения фосфорсодержащих гетероциклов, Мэркль и Фишер⁵⁶ нашли еще один метод получения производных фосфорина, замещенных в положении 4. Это — перегруппировка метиленфосфациклогексадиенов в фосфорины:

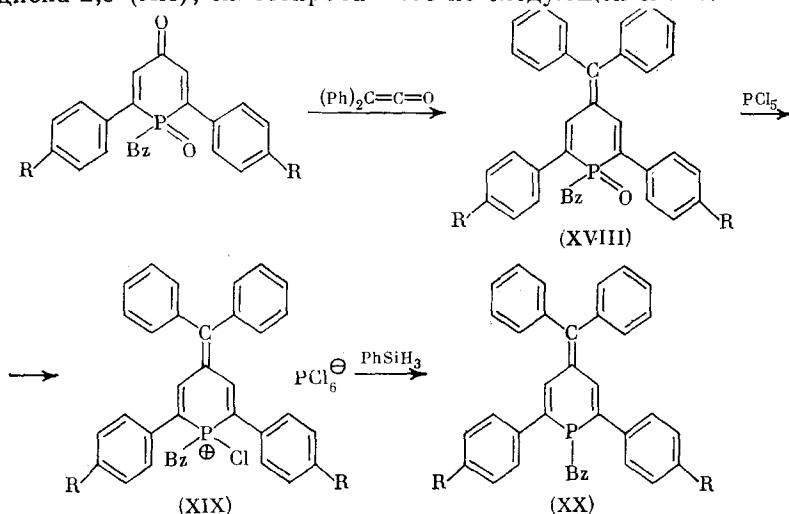


Подобная перегруппировка для карбоциклических соединений давно известна⁵⁷:

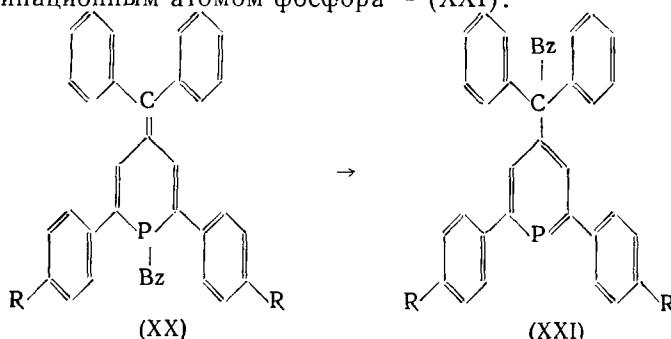


$R = CCl_3, CHCl_2, CH_2C_6H_5, CH_2CH=CH_2$.

Авторы⁵⁶ исследовали термолиз 1-бензил-1-fosфа-4-метиленциклогексадиена-2,5 (XX), синтезированного по следующей схеме:

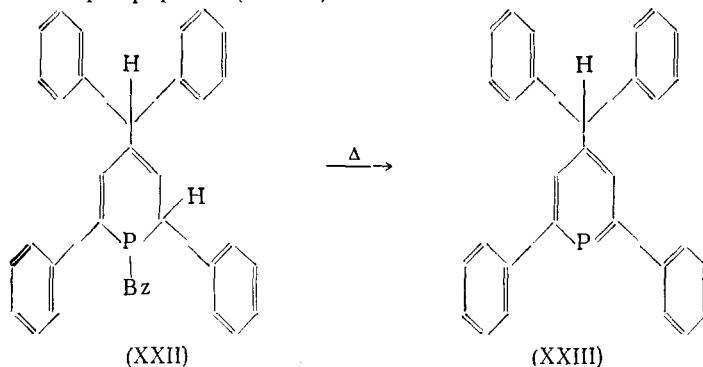


При температуре плавления (250°) полученный метиленфосфациклогексадиен (XX) претерпевает названную выше перегруппировку. В результате с количественным выходом образуется производное фосфорина с двухкоординационным атомом фосфора — (XXI):

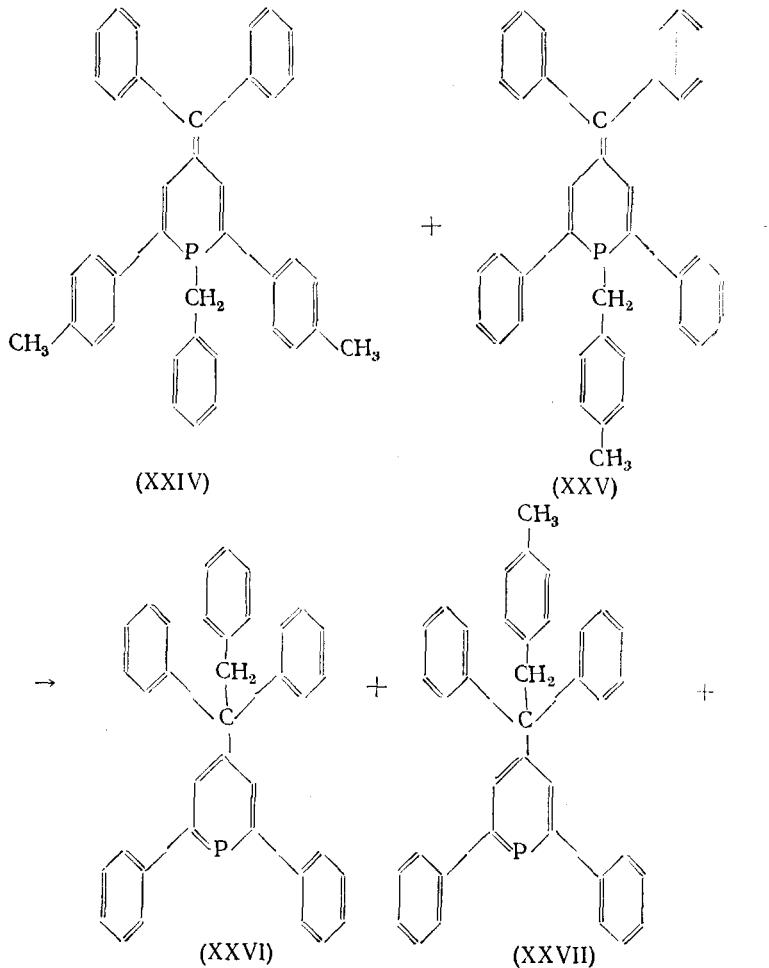


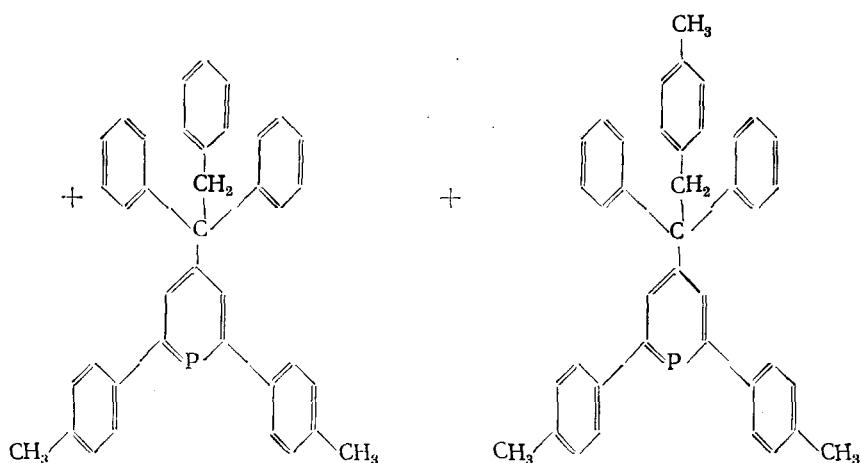
Интересно отметить, что в случае окиси (XVIII) с $R = H$ реакция с пятихлористым фосфором неожиданно приводит не к темно-красному

гексахлорфосфату (XIX), а к желтой гигроскопичной соли неустановленного строения, которая, восстанавливаясь фенилсиланом, дает производное 1,2-дигидрофосфорина (XXII). Последний термолизуется подобно описанным выше дигидрофосфоринам с отщеплением толуола и образованием фосфорина (XXIII)⁵⁶:



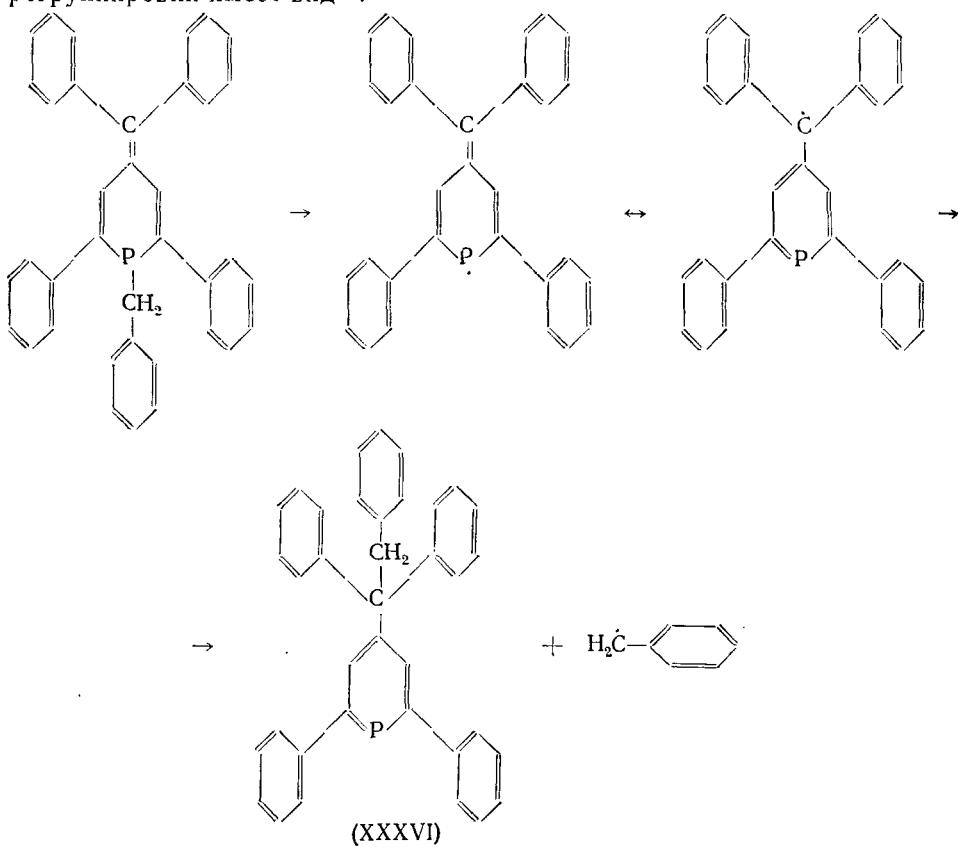
Масс-спектроскопическое исследование⁵⁸ продуктов термолиза смеси 1-бензил-2,6-ди-*n*-толил-4-дифенилметилен-1-фосфациклогексадиена - 2,5 (XXIV) и 1-*n*-ксилил-2,6-дифенил-4-дифенилметиленфосфациклогексадиена-2,5 (XXV) обнаружило наличие четырех продуктов реакции, что свидетельствует в пользу межмолекулярного механизма перегруппировки:



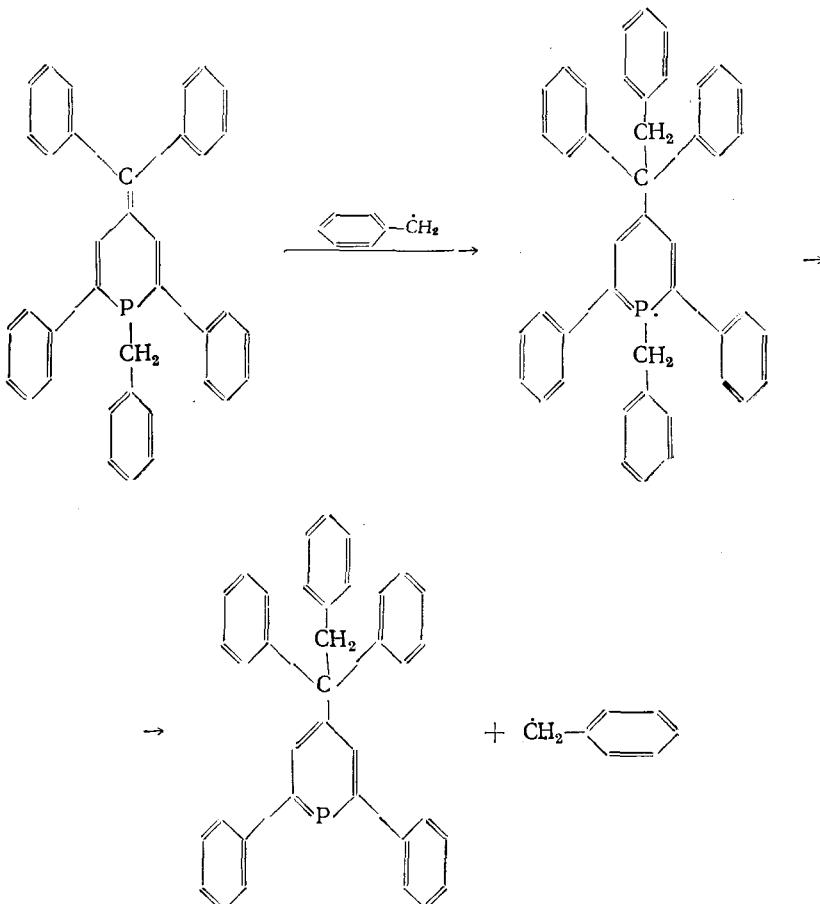


Перегруппировка, вероятно, имеет радикальный характер. Это предположение основано на аналогиях, во-первых, с третичными фосфинами, для которых неизвестен термический гетеролитический разрыв связи Р—С и, во-вторых, с 1,1-дибензилфосфоринами, при термолизе которых образуется дибензил, что доказывает образование бензильных радикалов. Радикальный характер перегруппировки подтверждён экспериментальными данными.

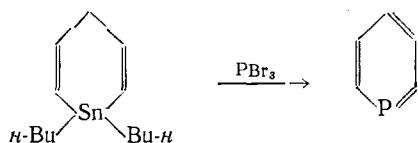
Бензильные радикалы, образовавшиеся из $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$, способны вмешиваться в перегруппировку метиленфосфациклогексадиена. Так, при перегруппировке 1-*n*-ксилил-1-фосфациклогексадиена (XXV) в присутствии $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ наряду с ксилилфосфорином (XXVII) образуется также бензилфосфорин (XXVI). Вероятный механизм такой перегруппировки имеет вид⁵⁸:



Образующийся бензильный радикал, по мнению авторов, сразу же реагирует с 1-бензил-1-фосфациклогексадиеном по аналогии с хорошо изученной карбоциклической «семибензол-бензольной» перегруппировкой:

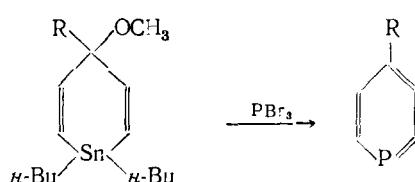


Реакция трехбромистого фосфора с 1,4-дигидро-1,1-дибутилстанинами. При взаимодействии трехбромистого фосфора с 1,4-дигидро-1,1-дибутилстанинаном синтезирован недоступный ранее незамещенный фосфорин⁵⁹.

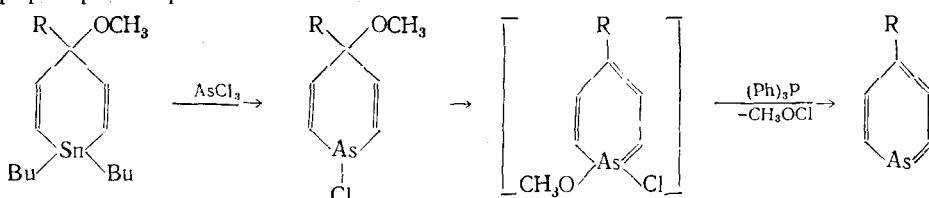


Незамещенный фосфорин представляет собой неустойчивую на воздухе бесцветную жидкость с характерным запахом фосфина⁵⁹. В этом соединении свойства цикла не маскируются эффектом заместителей, что в определенной степени и обусловило интерес к его получению.

Этот метод был использован Мэрклем и Кнайдлем⁶⁰ для получения неизвестных ранее 4-монозамещенных фосфоринов из 4-замещенных 4-метокси-1,4-дигидростаннанов:



Механизм реакции рассмотрен на примере синтеза мышьяковистых соединений — арсенинов, полученных при замене трехбромистого фосфора треххлористым мышьяком.



б) Физико-химические свойства.

УФ-, ИК- и ПМР-спектры незамещенного фосфорина сходны со спектрами пиридина⁵⁹. Магнитная анизотропия гетероатома проявляется в смещении сигналов α -протонов в спектре ПМР в слабое поле, а сигналов протонов при C(3) и C(4) — в сильное поле. В ИК-спектре фосфорина линии 1515 и 1395 cm^{-1} отнесены к колебаниям цикла. В УФ-спектре фосфорина отмечают $\lambda_{\text{макс}}=213 \text{ мкм}$ ($\epsilon=19\,000$) и 246 мкм ($\epsilon=8500$), плечо 290 мкм ($\epsilon=250$), т. е. по сравнению с пиридином и бензолом имеет место батохромный сдвиг, который связан с тем, что фосфор менее электроотрицателен, чем азот и углерод.

Рентгеноструктурное изучение 2,6-диметил-4-фенилфосфорина показало, что молекула обладает симметрией $2(C_2)$, причем ось симметрии проходит через атом фосфора и наиболее удаленный атом углерода фенильного заместителя. Оба шестичленных цикла плоские в пределах точности рентгеноструктурного анализа. Двугранный угол между циклами составляет 38,8°, т. е. приближается к значению 42°, найденному для бифенила. Угол C—P—C равен 103° и может быть сопоставлен со значениями, найденными в трифенилfosфине (103°) и в фосфаметинцианинах. Поскольку планарность фосфоринового цикла соблюдается, остальные углы цикла P—C—C и C—C—C больше 120°. Подобное увеличение углов имеет место и в молекуле пиридина. Длины связей P—C равны 1,75 Å, т. е. сравнимы со значением 1,76 Å, найденным для бис-(N-этилбензтиазолил-2)фосфаметинцианина. Длины связей C—C практически такие же, как в бензоле^{61, 62}.

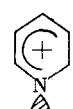
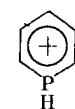
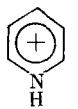
В УФ-спектрах замещенных фосфоринов $\lambda_{\text{макс}}$ находится в области 258—299 мкм ; здесь также наблюдается батохромный сдвиг при сравнении с аналогичными пиридинами и ароматическими углеводородами. В спектре ЯМР химический сдвиг δ_{31P} для 2,4,6-трифенилфосфорина составляет —178,2 м. д. , а для 2,4,6-три-*трет*-бутилфосфорина —178,5 м. д. (относительно 85%-ной H_3PO_4)^{40, 63}. Такой большой сдвиг сигнала в слабое поле объясняется эффектом магнитной анизотропии кратной связи $\text{—P}=\text{C}\backslash$.

Введение азота в систему, содержащую двухкоординационный атом фосфора, приводит, как и следовало ожидать, к сдвигу сигналов ^{31}P в

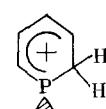
более слабое поле. Так, δ_{31P} для 2,6-дифенил-1,4-азафосфорина (XI) составляет —245,4 м. д.⁵⁰.

На основании данных ЯМР-, УФ-спектров и рентгеноструктурных исследований авторы делают вывод об ароматическом характере фосфоринов. Данный вывод подтверждается и расчетами электронного строения фосфоринов по методу CNDQ/2. Эти расчеты показали, что главный вклад в π -связывание вносят $3p_z$ -орбитали фосфора, наряду со значительным вкладом d_{π} -орбиталей⁶⁴⁻⁶⁸.

Метод CNDQ/2 позволил также оценить основность фосфорина⁶⁵. По аналогии с пиридином, для фосфорина можно было бы ожидать наличия некоторых основных свойств. Расчеты опровергли это предположение. Рассчитанное сродство к протону для пиридина и фосфорина составляет соответственно 328 и 232 ккал/моль. Так как экспериментальное значение сродства к протону для этих молекул неизвестно, то используя сравнение экспериментального и теоретического значений сродства к протону для NH_3 и PH_3 , авторы⁶⁵ получили «экспериментальные» значения 213 ккал/моль для пиридина и 192 ккал/моль для фосфорина. Разность в сродстве к протону в 21 ккал/моль соответствует различию в значениях pK_a в 15 единиц. Таким образом получается, что трехвалентный двухкоординационный фосфор в фосфорине такой же слабо основный, как перхлорат- или иодид-анионы (для HClO_4 $pK_a = -9$, для HI $pK_a = -8$). Однако низкое значение pK_a , предсказанное для фосфобензольного иона, протонированного по атому фосфора (ион (XXVII)) не означает, что фосфорин не может быть более легко протонирован по другим атомным центрам. Действительно, как показали первичные расчеты, протонирование в положение 2 гораздо более предпочтительно для фосфорина (ион (XXVIII)):



(XXVII)



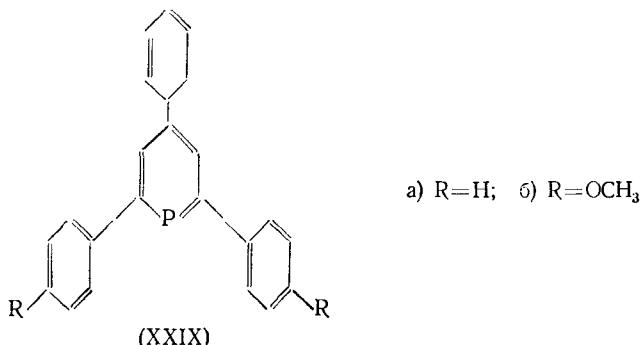
(XXVIII)

Данные фотоэлектронных спектров замещенных фосфоринов позволили сделать некоторые выводы⁸⁹. Как и ожидалось, фосфорины легче ионизируются, чем соответствующие пиридины. При этом энергии молекулярных орбиталей мало отличаются в пиридинах и фосфоринах. Авторы полагают, что различие в энергиях молекулярных орбиталей при переходе от пиридинового ряда к фосфориновому, по-видимому, связано с вкладом атомных орбиталей гетероатома и соседних углеродных атомов. Высшая занятая молекулярная орбита (ВЗМО) для фосфорина — это π -МО, в то время как для пиридина — орбита свободной пары электронов атома азота. Свободная пара электронов атома фосфора имеет в большей степени s -характер, чем свободная пара электронов атома азота в пиридине. Пара электронов фосфора занимает более диффузную, чем свободная пара азота, орбиталь. Последовательность π -орбиталей в фосфориновой системе отличается от последовательности π -орбиталей в пиридине. π -МО с ненулевым коэффициентом на гетероатоме имеет более высокую энергию, чем π -МО с узлом на гетероатоме⁶⁴⁻⁶⁸.

б) Химические свойства.

Окисление. Окисление 2,4,6-трифенилфосфорина (XXIXa) различными феноксильными радикалами протекает по радикальному механизму⁶⁹, что подтверждается спектром ЭПР с константой сверхтонкого

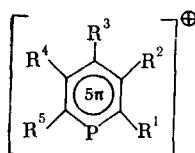
взаимодействия неспаренного электрона с ядром атома фосфора $a_p = -23.2$ гс.



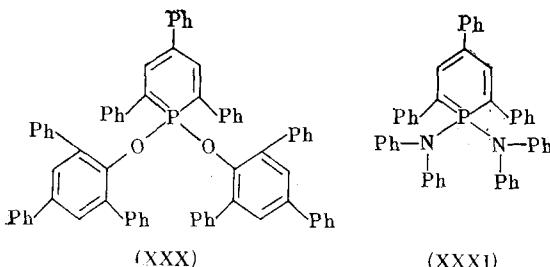
Спектр не зависит от строения окислителя, на основании чего делается вывод об отсутствии связи феноксила с фосфорным радикалом.

вывод об отсутствии связи феноксила с фосфорным радикалом.

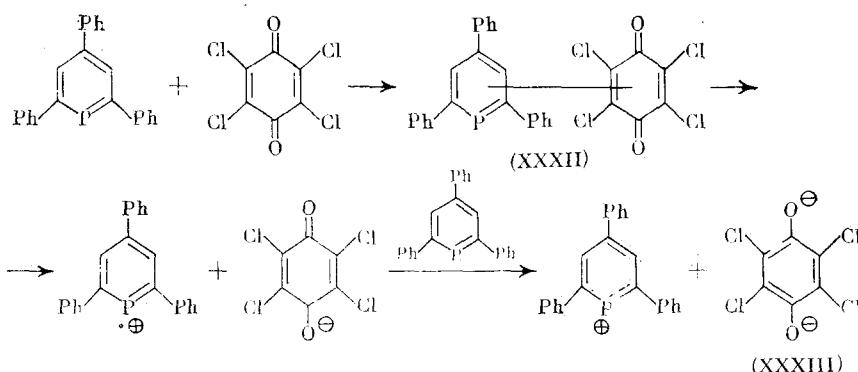
2,4,6-Три-*трит*-бутилфеноксил и 2,6-ди-*трит*-бутил-4-фенилфеноксил не окисляют 2,4,6-трифенилфосфорин. Вероятно, либо *трит*-бутильная группа стерически затрудняет протекание реакции, либо недостаточен окислительно-восстановительный потенциал феноксильного радикала. Понижение окислительно-восстановительного потенциала соединения (XXIX) путем введения двух *пара*-метоксигрупп в фенильные заместители (XXIX₆) дает возможность провести окисление даже с помощью двуокиси свинца. При этом образуется аналогичный фосфорный радикал. По мнению Димрота с сотр.⁷⁰, этот радикал имеет структуру радикал-катиона⁷⁰:



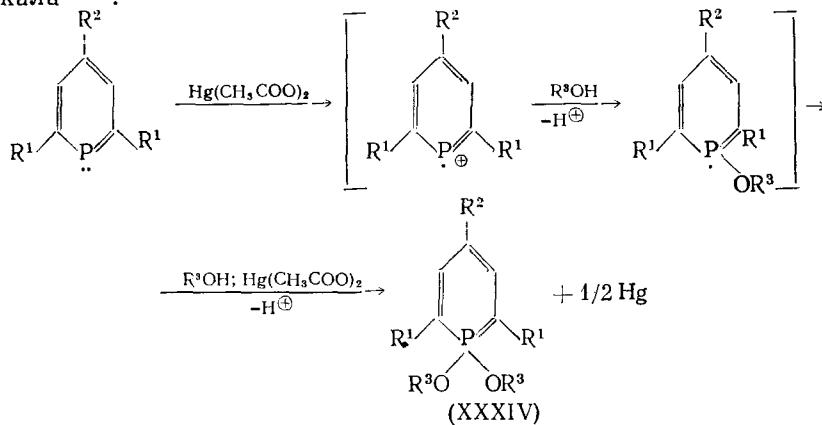
При взаимодействии 2,4,6-трифенилфосфорина с двумя молями 2,4,6-трифенилфеноксила образуется 1,1-бис(2,4,6-трифенилфенокси)-2,4,6-трифенилфосфорин (XXX). С тетрафенилгидразином 2,4,6-трифенилфосфорин дает 1,1-бис(дифениламино)-2,4,6-трифенилфосфорин (XXXI)⁷¹.



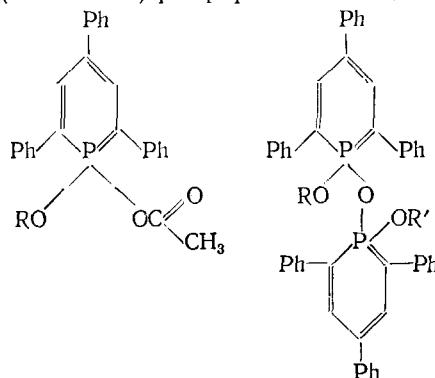
Димрот и Штеде^{71, 72} исследовали окисление трифенилfosфорина тетрахлор-*n*-бензохиноном. По-видимому, вначале образуется комплекс (XXXII) без электронного переноса. При прибавлении же полярного растворителя, например, ацетонитрила, в ЭПР-спектре появляется дублет с $a_p = 23,2$ гс радикал-катиона (XXXIII)



При окислении 2,4,6-тризамещенных фосфоринов ацетатом двухвалентной ртути в присутствии избытка спирта или фенола выделяется ртуть и образуются 1,1-диалкокси- или 1,1-диарилоксифосфорины (XXXIV). Процесс, вероятно, также протекает через стадию катион-радикала^{72, 73}:



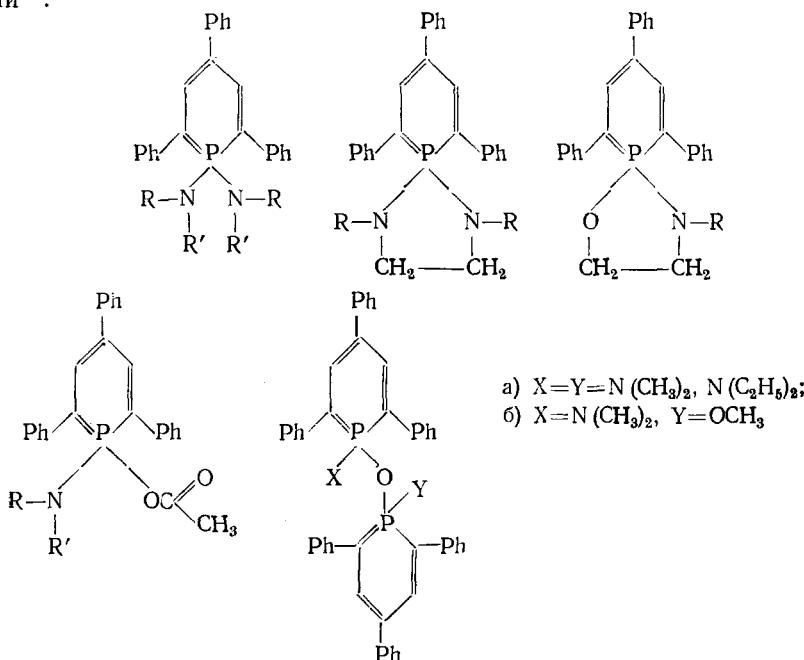
Изменение условий этой реакции приводит к образованию соединений новых классов фосфоринов: 1-алкокси-1-ацетокси-фосфоринам и замещенным окси-бис(1-алкокси)фосфоринам⁷⁴:



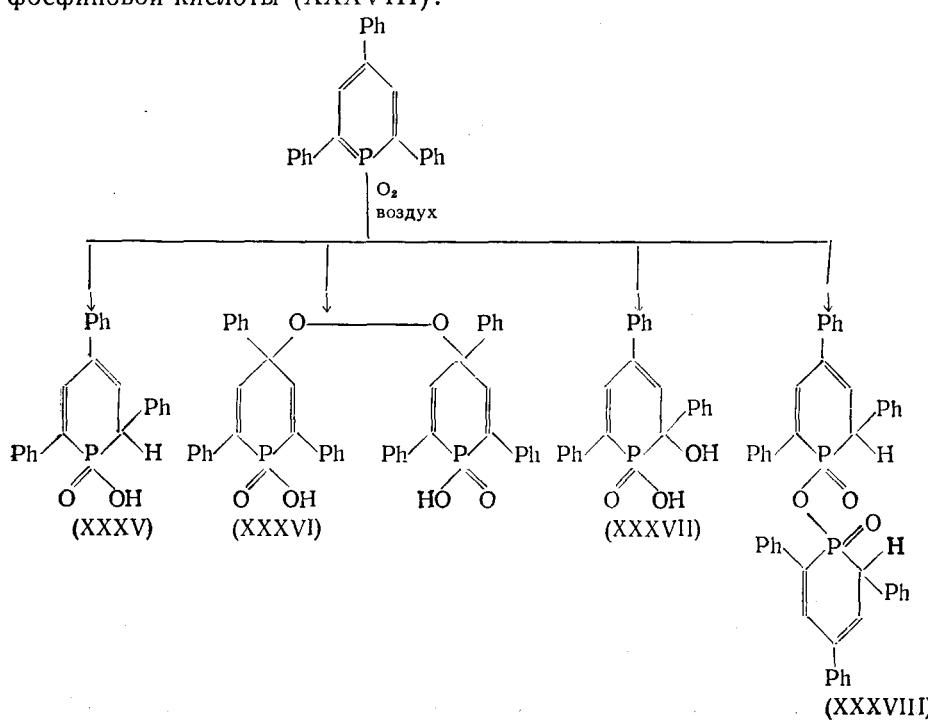
Первые из названных выше соединений образуются из тризамещенных фосфоринов при окислении ацетатом ртути в сухом бензоле с одним грамм-эквивалентом спирта. Вторые получены в присутствии полутора грамм-эквивалентов спирта и одного грамм-эквивалента воды.

При окислении ацетатом двухвалентной ртути в присутствии аминов в зависимости от условий реакции получены следующие типы соеди-

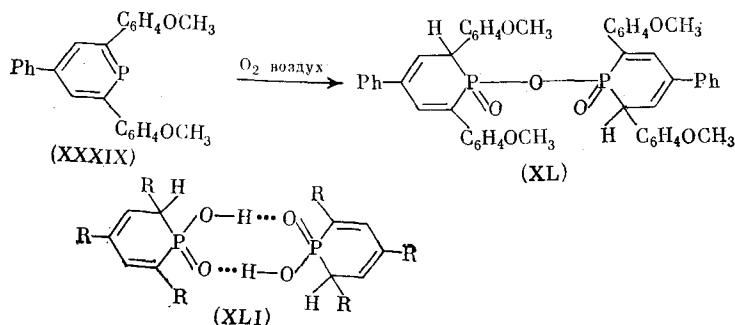
нений⁷⁴:



Несколько 2,4,6-тризамещенных фосфоринов подвергались окислению кислородом воздуха^{75, 76}. Наиболее подробно рассмотрено окисление воздухом 2,4,6-трифенилфосфорина в бензольном растворе⁷⁶, при котором выделены соединения (XXXV), (XXXVI) и вещество неустановленного строения с составом $C_{16}H_{36}O_3P_2$. В более ранней работе⁷⁵ продуктам окисления 2,4,6-трифенилфосфорина кислородом воздуха присвоено строение 2-гидроксифосфиновой кислоты (XXXVII) и ангидрида фосфиновой кислоты (XXXVIII):

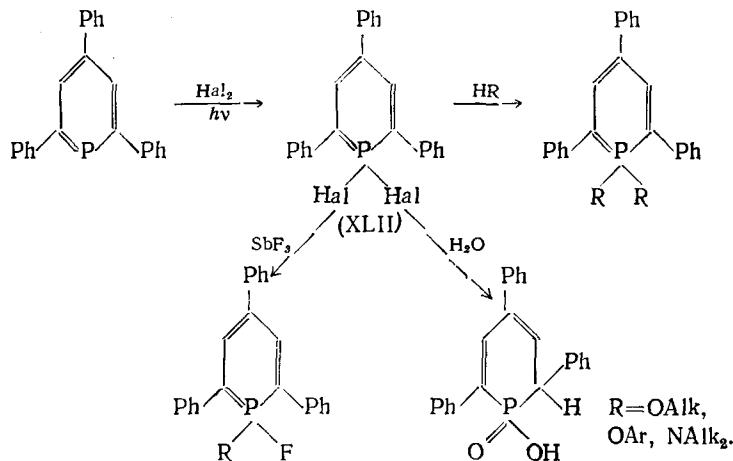


Из 2,6-бис(4-метоксифенил)-4-фенилфосфорина (XXXIX) при окислении кислородом воздуха образуется соединение (XL), а из 2,4,6-трифенил- и 2,4,6-три-*трит*-бутилфосфоринов в тех же условиях образуется димер (XLI).

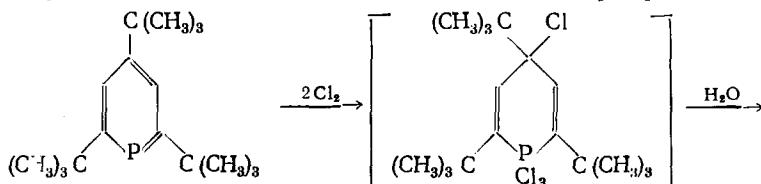


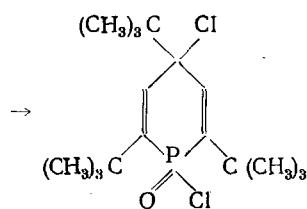
Соединения (XLI) были получены и при окислении 2,4,6-три-*трит*-бутил- и 2,4,6-трифенилфосфоринов перекисью водорода в ацетоне^{75, 76}. Перекись водорода в этаноле расщепляет 2,4,6-три-*трит*-бутилфосфорин, при этом с 30%-ным выходом образуется *трит*-бутил-3,5-ди-*трит*-бутил-2-фурилкетон⁴⁵.

Кантер и Димрот⁷⁷ провели окисление 2,4,6-трифенилфосфорина бромом и хлором на свету и получили при этом 1,1-дигалогенфосфорины (XLII), которые легко вступают в реакции нуклеофильного замещения с водой, спиртами, аминами и трехфтористой сурьмой:

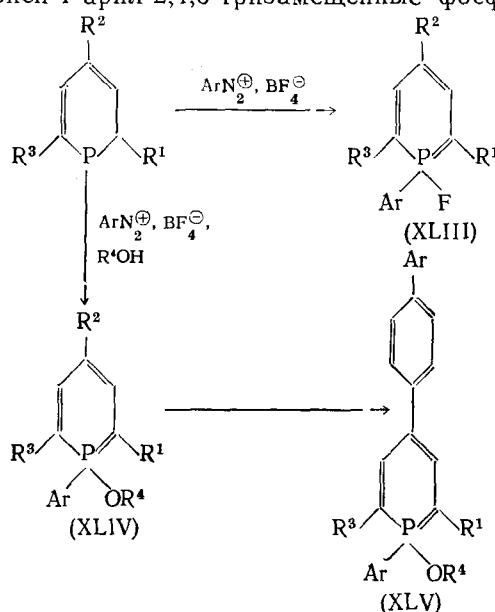


Ранее было показано, что 2,4,6-три-*трит*-бутилфосфорин может присоединять 2 моля хлора⁷⁷. При этом, по-видимому, образуется 1,1,1,4-тетрахлор-2,4,6-три-*трит*-бутилфосфорин, который легко подвергается гидролизу и дает хлорид 4-хлорзамещенной фосфиновой кислоты

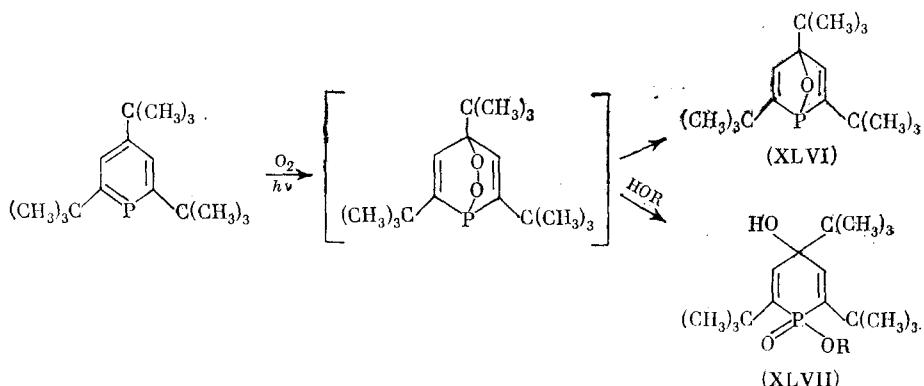




В результате взаимодействия тризамещенных фосфоринов с тетрафторборатами арилдиазония выделяется азот и получаются 1-арил-1-фторфосфорины (XLIII)⁷⁸. Если реакцию вести в присутствии спирта, то образуются 1-алкокси-1-арил-2,4,6-тризамещенные фосфорины (XLIV):



Авторы⁷⁸ полагают, что вначале идет окисление фосфорина арилдиазониевым ионом. Образующийся продукт окисления — катион-радикал — реагирует затем с арил-радикалом и нуклеофилом (спирт или ион F⁻ из иона BF₄⁻) с образованием продукта 1,1-присоединения. В спирте при наличии избытка тетрафторбората арилдиазония наряду с (XLIV) образуется также дважды арилированный фосфорин (XLV). Последний может быть получен также непосредственно из соединения (XLIV) и диазониевой соли.



При окислении 2,4,6-три-*трет*-бутилфосфорина в сухом циклогексане с использованием ртутной лампы в присутствии эозина в качестве сенсибилизатора с 15%-ным выходом получены два кристаллических соединения. На основании данных элементного анализа, ИК-, УФ-, ЯМР- и масс-спектров этим веществам приписаны структуры (XLVI) и (XLVII)⁷⁴.

Соединение (XLVII) получается также при окислении 2,4,6-три-*трет*-бутилфосфорина смесью азотной и серной кислот. Фотохимическое окисление 2,4,6-трифенилфосфорина приводит к большому количеству трудно разделяемых продуктов.

В литературе описаны попытки применения в качестве окислителей трифенилфосфорина концентрированных хлорной и серной кислот. Окисление в этих случаях имело место, но продукты реакции выделить не удалось⁷⁵.

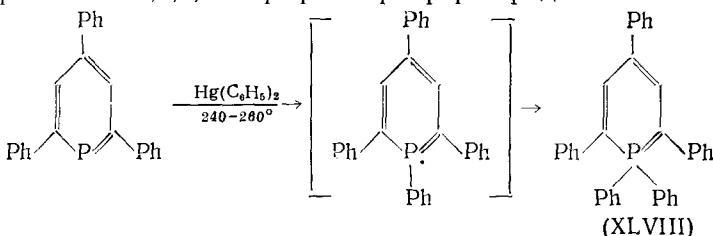
Таким образом, направление окисления фосфоринов зависит от применяемого окислителя, условий проведения реакции и природы заместителей в фосфориновом цикле. В зависимости от этих факторов окисление проходит либо только по атому фосфора с образованием 1,1-дизамещенных фосфоринов, либо по положениям 1,2 или 1,4 с образованием окисленных производных 1,2- или 1,4-дигидрофосфоринов, либо с разрушением фосфоринового цикла.

Восстановление фосфоринов. Производные фосфорина способны восстанавливаться в ион-радикалы⁷⁶. С помощью ЭПР-спектроскопии обнаружено, что при восстановлении 2,4,6-трифенилфосфорина калиевым зеркалом или сплавом натрия и калия в тетрагидрофуране образуются стабильные анион-радикалы с константой сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядром атома фосфора $a_p = 32,4$ Гс. При добавлении к раствору анион-радикала бензольного раствора катион-радикала (с $a_p = 23,2$ Гс)⁶⁹, полученного при окислении трифенилфосфорина сигналы обоих радикалов в ЭПР-спектрах исчезают, и снова образуется трифенилфосфорин.

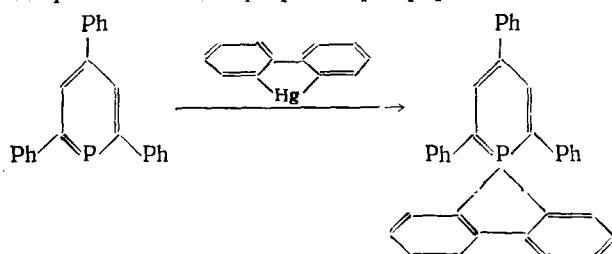
2,4,6-Трифенилфосфорин, восстанавливаясь, может постепенно принять три электрона, продукты реакции могут их так же ступенчато отдавать. В отсутствие воздуха все три продукта восстановления (моноанион-радикалы, нерадикальные дианионы и трианион-радикалы) сохраняются долгое время.

Электрофильные свойства фосфориновой системы. Как было выше отмечено, теоретические расчеты по методу CNDO/2 установили наличие слабых основных свойств у фосфоринов. Мэркль с сотр.⁴⁰ экспериментально показали, что фосфорины не проявляют нуклеофильного характера. Так, 2,4,6-трифенилфосфорин не алкилируется метилиодидом или триэтилоксонийфторборатом, но, напротив, вступает в реакции с нуклеофильными и радикальными реагентами.

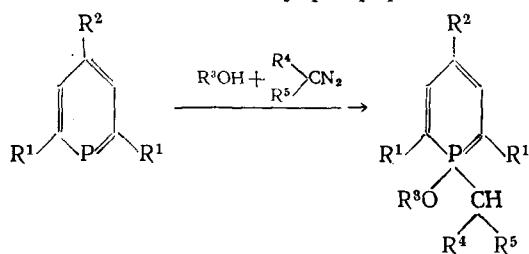
По радикальному механизму, по-видимому, протекает реакция трифенилфосфорина с дифенилртутью с образованием 1,1-диарилфосфоринов (XLVIII). Это окислительное арилирование проходит, вероятно, через образование 1,2,4,6-тетрафенилфосфорин-радикала:



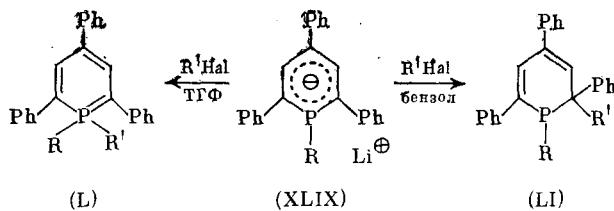
С дифениленртутью 2,4,6-трифенилfosфорин дает с 20%-ным выходом спиро-1,1-дифенилен-2,4,6-трифенилfosфорин⁸¹:



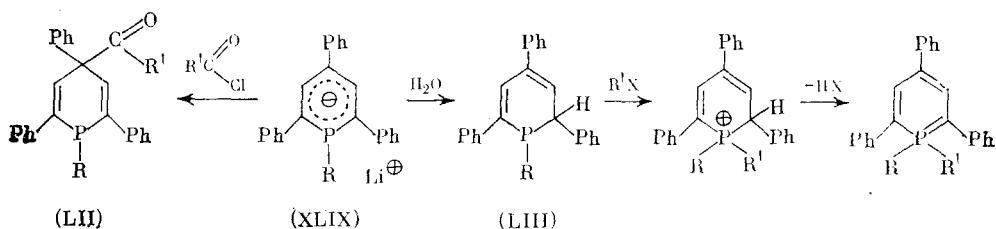
Тризамещенные фосфорины легко вступают в реакции с диазоалканами⁸². При этом в присутствии спиртов и фенолов образуются 1-алкил-1-алкоксифосфорины. Предполагается, что реакция начинается с нуклеофильной атаки диазоалканов по атому фосфора:



Такие сильные нуклеофильные агенты, как алкил- и ариллитий, а также магнийорганические соединения, реагируют с 2,4,6-трифенилфосфорином уже при комнатной температуре^{15, 83}. При этом основание присоединяется непосредственно к атому фосфора с образованием аниона (XLIX), который обладает амбидентным характером и имеет реакционные центры в положениях 1, 2, 4 и 6⁸⁴. В способных к комплексообразованию растворителях, таких, как тетрагидрофуран и 1,2-диметоксиэтан, электрофильное замещение с галоидными алкилами происходит предпочтительно в положение 1 с образованием 1,1-дизамещенного фосфорина (L). В неполярных растворителях, например, в бензоле, образуется 2-алкилзамещенный 1,2-дигидрофосфорин (LI).

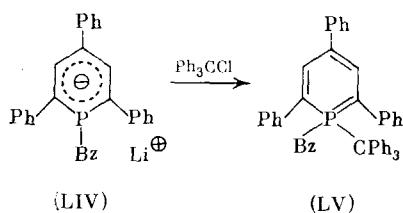


С хлорангидридами кислот электрофильное замещение проходит в положение 4, при этом получается 4-ацил-1,4-дигидрофосфорин (LII). Гидролиз аниона (XLIX) приводит к 1,2-дигидрофосфоринам (LIII):



По-видимому, алкилирование аниона (XLIX) галоидными алкилами протекает как по S_{E1} -, так и по S_{E2} -механизму. В случае S_{E2} -механизма реакция идет по центру с большей нуклеофильностью — по атому фосфора; в случае механизма S_{E1} реагируют центры с большей электронной плотностью, т. е. атомы углерода в положениях 2, 4, 6. Механизм реакции зависит не только от применяемого растворителя, но и от природы алкилгалогенида. С алкилгалогенидами, реагирующими по механизму S_{E2} , образуются 1,1-дизамещенные фосфорины (L), $R'=\text{CH}_3$, C_2H_5 . С алкилгалогенидами, образующими стабилизированный карбокатион, алкилирование протекает в положение 2 и приводит к дигидрофосфоринам (LI), $R'=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ⁸⁴.

Как было отмечено выше⁴⁹, 1-замещенные 1,2-дигидрофосфорины (LI) способны перегруппировываться в 1,1-дизамещенные фосфорины (L), в то время как обратная перегруппировка (L) в (LI) невозможна. Это вероятно, объясняет на первый взгляд неожиданное образование 1,1-дизамещенного фосфорина (LV) при реакции аниона (LIV) с трифенилхлорметаном. Из строения галоидного алкила можно было бы предположить, что в этом случае реакция должна протекать по механизму $S_{E}1$ с образованием 1,2-дизамещенного 1,2-дигидрофосфорина⁸⁴

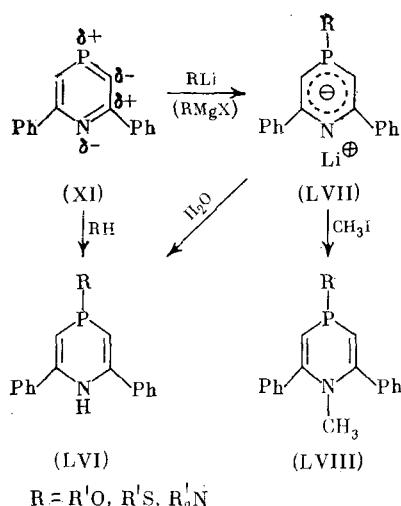


Можно предположить, что образующийся 1,2-дигидрофосфорин сразу же перегруппировывается в 1,1-дизамещенный фосфорин (LV).

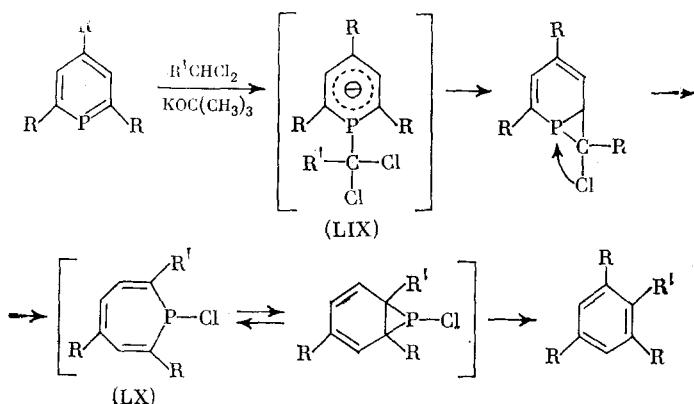
Замена углерода на азот в фосфорине приводит к возрастанию электрофильных свойств системы⁵⁰. Так, 2,6-дифенил-1,4-азафосфорин (XI) легко реагирует не только с металлогорганическими соединениями, но и, в отличие от фосфоринов, с более слабыми нуклеофилами, такими как фенолы, спирты, амины и меркартаны.

В последнем случае наблюдается присоединение в положения 1,4 с образованием соответствующих 1,4-дигидропроизводных (LVI).

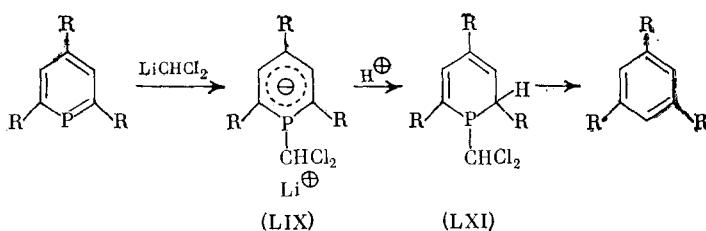
С металлогорганическими соединениями азафосфорин (XI) сначала образует мезомерный анион (LVII), который затем взаимодействует с водой и алкилируется с образованием также 1,4-дигидро-производных (LVI) и (LVIII).



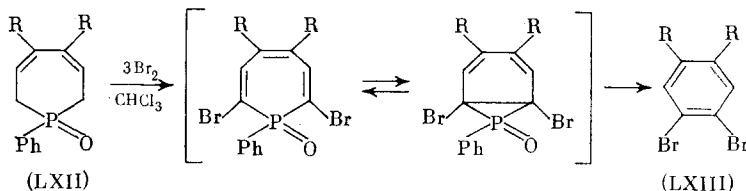
Взаимодействие фосфоринов с карбенами. При взаимодействии 2,4,6-трифенил- и 2,4,6-три-*трет*-бутилфосфоринов с галогенметанами — CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ в присутствии *трет*-бутилата калия происходит элиминирование фосфора и образуются производные бензола⁸⁵. На основании ряда аналогий авторы предлагают следующий механизм превращений:



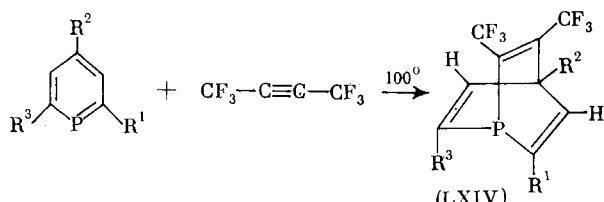
Образование промежуточного аниона (LIX), вероятно, происходит подобно реакции 2,4,6-трифенилфосфорина с дихлорметиллитием. В тетрагидрофуране при -80° образуется темно-красный 1-дихлорметилфосфорин-анион (LIX), протонирование которого ледяной уксусной кислотой дает 1-дихлорметил-2,4,6-трифенил-1,2-дигидрофосфорин (LXI), который был идентифицирован методом ПМР⁸⁵. Это соединение неустойчиво и легко превращается в ароматический углеводород.



Аналогию для превращений промежуточного фосфепина (LX) авторы находят в реакции 1-фенил-1-оксо-4,5-дикарбометоксигидрофосфепина (LXII) с бромом с образованием эфира 4,5-дibромфталевой кислоты (LXIII):

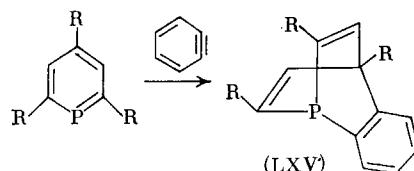


Реакция Дильса—Альдера в ряду производных фосфорина. 2,4,6-Тризамещенные фосфорины вступают в диеновый синтез только с высокой реакционноспособными диенофилами, но в более мягких условиях, чем ароматические углеводороды. Так, например, гексафторбутин реагирует⁸⁶ с замещенными фосфоринами при 100°, в то время как с бензолом и дуролом — только при 200°.



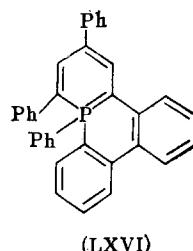
Кроме гексафторбутина, в реакции Дильса — Альдера с замещенными фосфоринами исследовались дицианацетилен, диэтиловый эфир ацетиленкарбоновой кислоты и малеиновый ангидрид⁸⁶. Во всех случаях циклоприсоединение проходит исключительно в 1,4-положение с образованием 1-фосфабарреленов (LXIV).

Мэркль с сотр.⁸⁷ изучили взаимодействие фосфорина с аринами.

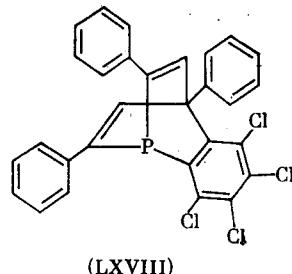
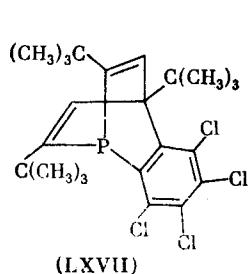


Авторы предполагают, что и в этом случае реакции могут идти через промежуточное образование амбидентных фосфорин-анионов.

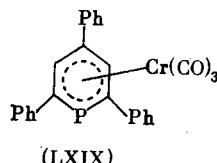
При взаимодействии 2,4,6-трифенилфосфорина с дегидробензолом наряду с фосфабарреленом (LXV) образуется 1 : 2 аддукт, которому на основании спектроскопических данных приписано строение (LXVI)



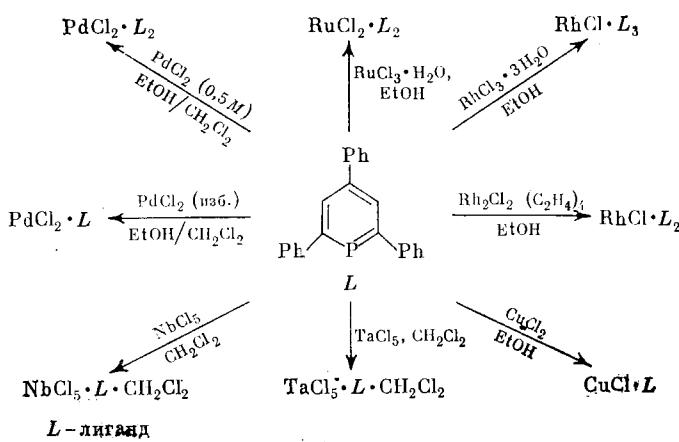
Пентахлорфениллитий с 2,4,6-три-*тетр*-бутил- и 2,4,6-трифенилфосфоринами также образует бензофосфабаррелены (LXVII) и (LXVIII):



Электронодонорные свойства фосфоринов. В противоположность производным пиридина, арил- и алкилзамещенные фосфорины не могут быть протонированы сильными кислотами, не являющимися окислителями, такими, например, как трифтторуксусная кислота. Однако тризамещенные фосфорины способны к образованию комплексов с солями переходных металлов. Так, например, 2,4,6-трифенил- и 2,4,6-три-*тетр*-бутилфосфорины реагируют с гексакарбонилом хрома с образованием π -комплексов. В случае 2,4,6-трифенилфосфорина строение полученного π -комплекса (LXIX) подтверждено рентгеноструктурным анализом⁸⁸.



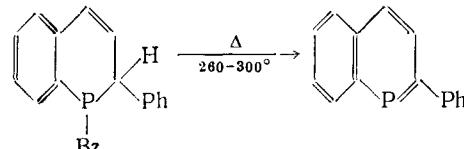
2,4,6-Трифенилфосфорин в инертной атмосфере образует также комплексы с хлоридами переходных металлов⁸⁹:



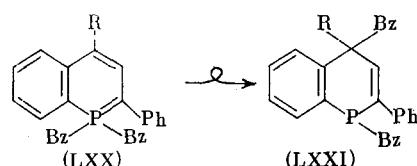
2. Соединения с конденсированными ядрами

а) Фосфанафталины

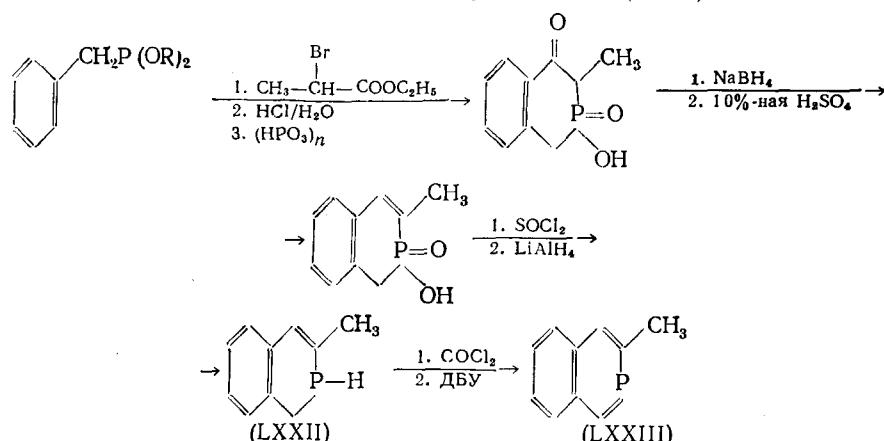
В настоящее время получены три производных фосфанафталина, а именно: 2-фенил-1-фосфанафталин, 3-метил-2-фосфанафталин и незамещенный 2-фосфанафталин. 2-Фенилфосфанафталин получают аналогично фосфорину термолизом 1-замещенных дигидропроизводных⁹⁰.



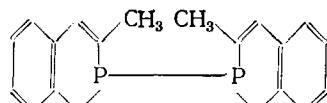
В отличие от производных фосфорина, фосфанафталин не удается получить термолизом 1,1-дизамещенных фосфанафталинов. Так, 1,1-дибензилфосфанафталин (LXX) при 230—250° С перегруппировывается в 1,4-дibenзил-1,4-дигидрофосфанафталин (LXXI)⁹¹:



Для получения 3-метил-2-фосфанафталина (LXXXIII) используется метод дегидрохлорирования соответствующих хлордигидропроизводных с помощью 1,5-диазабицикло[5,4,0]ундецена-5 (ДБУ)⁹²:



Образующийся в реакции вторичного фосфина (LXXXII) с фосгеном хлорфосфин без выделения обрабатывают ДБУ. После отделения хлоргидрата ДБУ и сублимации остатка в вакууме получают с незначительным выходом белые кристаллы (LXXXIII). Наряду с последним в реакции образуется также димер:



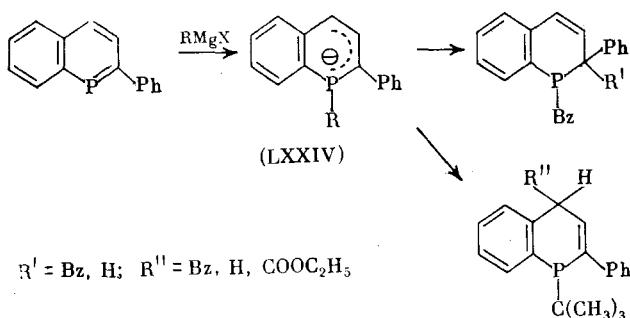
Попытка получения таким образом незамещенного 2-фосфанафталина оказалась не совсем успешной, так как выделить его в чистом виде

не удалось⁹². О присутствии 2-фосфанафталина в реакционной смеси судили только по данным УФ-спектров. В другой статье⁹³, посвященной этому соединению, способ получения не приводится.

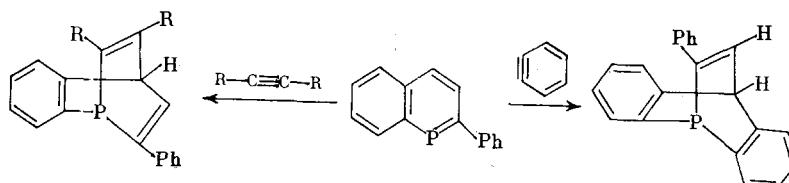
Строение производных фосфанафталина доказано на основании данных УФ- и ЯМР-спектров. Химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия находятся в согласии со значениями для фосфорина. В УФ-спектрах фосфанафталинов наблюдается батохромный сдвиг по сравнению с соответствующими ароматическими углеводородами, например, $\lambda_{\text{макс}}$ для 2-фенил-1-фосфанафталина составляет 332 мкм по сравнению с 322 мкм для 2-фенилхинолина⁹².

Химические свойства фосфанафталинов изучены сравнительно мало. При восстановлении 2-фосфанафталина металлическим калием в тетрагидрофуране образуется радикал-анион, подобный тому, который получен при восстановлении фосфорина⁹³.

2-Фенил-1-фосфанафталин реагирует с магнийорганическими соединениями, давая анион (LXXIV), способный реагировать с галоидными алкилами⁹⁴:

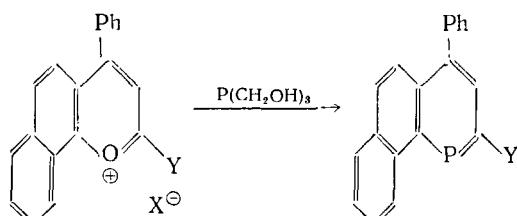


2-Фенил-1-фосфанафталин присоединяет арины и алкены с образованием бензо- и дубензофосфабарреленов⁹⁵

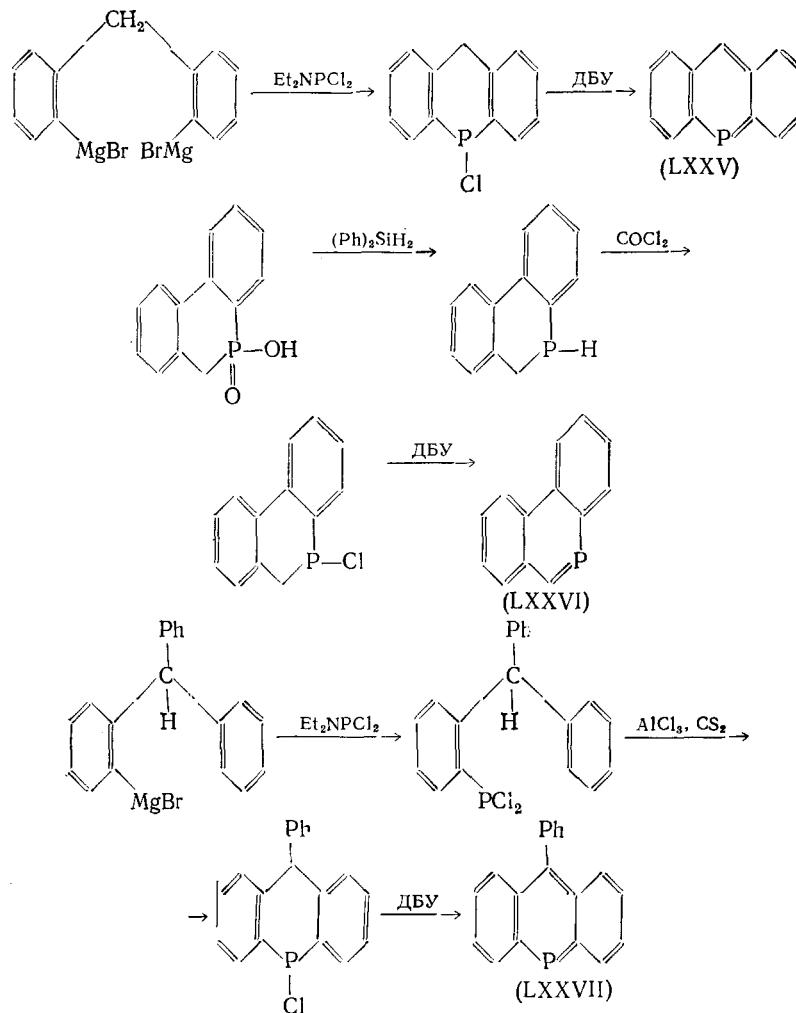


б) Фосфаантрацены и фосфafenантрены

Перечисленные выше производные фосфорина с конденсированными ядрами синтезируют, как и фосфорин, из солей замещенного пирилия^{96, 97}:



Дибензо[*b, e*] (LXXV), дибензо[*c, e*] (LXXVI) и 10-фенил-дибензо[*b, e*]-фосфорины (LXXVII) могут быть получены, аналогично 3-метил-2-fosфанафталину⁹², дегидрохлорированием хлордигидропроизводных с помощью ДБУ^{98–100}.



Соединения (LXXV) и (LXXVI) неустойчивы, их образование доказано главным образом спектроскопическими методами; (LXXVII) стабилен и может возгоняться при 160° и 10⁻³ мм рт. ст. ПМР- и УФ-спектры конденсированных фосфоринов соответствуют таковым, найденным для неконденсированных систем¹⁰⁰. Рентгеноструктурное исследование 2-терт-бутил-4-арил-5,6-дигидро-1-фосфафенантрена показало, что в данном соединении фосфорный цикл также является плоским и имеет те же длины связей и величины углов, что и в замещенных фосфоринах⁹⁷.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ван Везер, Фосфор и его соединения, ИЛ, М., 1962.
2. A. Stock, G. E. Gibson, E. Stamm, Ber., 45, 3527 (1912).
3. E. O. Huffman, G. Tarbutton, K. L. Elmore, W. E. Cate, H. K. Walters, G. V. Elmore, J. Am. Chem. Soc., 76, 6239 (1954).

4. T. E. Gier, Там же, 83, 1769 (1961).
5. J. W. C. Johns, H. F. Shurvell, J. K. Tyler, Canad. J. Phys., 47, 893 (1969).
6. H. F. Shurvell, J. Phys. Chem., 74, 4257 (1970).
7. И. С. Матвеев, Ж. структ. химии, 15, 145 (1974).
8. А. Кирби, С. Уоррен, Органическая химия фосфора, «Мир», М., 1971, стр. 11.
9. K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc., 70, 2140 (1948).
10. Р. Хадсон, Структура и механизм реакций фосфороганических соединений, «Мир», М., 1967.
11. R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 72, 4493 (1950).
12. K. Dimroth, P. Hoffmann, Angew. Chem., 76, 433 (1964); Inter. Ed., 3, 384 (1964).
13. R. Allmann, Chem. Ber., 99, 1332 (1966).
14. K. Dimroth, P. Hoffmann, Chem. Ber., 99, 1325 (1966).
15. G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, Angew. Chem., 79, 475 (1967).
16. J. Kawada, R. Allmann, Там же, 80, 40 (1968).
17. K. Dimroth, Fortsch. chem. Forsch., 38, 147 (1973).
18. S. Fleming, M. K. Lupton, K. Jekot, Inorg. Chem., 11, 2534 (1972).
19. E. Niecke, W. Flick, Angew. Chem., 13, 586 (1973).
20. O. I. Scherer, K. Kuhn, Chem. Ber., 107, 2113 (1974).
21. E. Niecke, W. Flick, Angew. Chem., 86, 128 (1974).
22. Н. П. Игнатова, Н. Н. Мельников, Н. И. Швецов-Шиловский, Химия гетероциклического соед., 1967, 753.
23. А. Ф. Васильев, Л. В. Вилков, Н. П. Игнатова, Н. Н. Мельников, В. В. Негребецкий, Н. И. Швецов-Шиловский, Л. С. Хайкин, ДАН СССР, 183, 95 (1968).
24. Н. И. Швецов-Шиловский, Н. П. Игнатова, Н. Н. Мельников, Ж. общей химии, 40, 1501 (1970).
25. В. В. Негребецкий, Н. П. Игнатова, А. В. Кессених, Н. Н. Мельников, Н. И. Швецов-Шиловский, Ж. структ. химии, 11, 633 (1970).
26. В. В. Негребецкий, А. В. Кессених, А. Ф. Васильев, Н. П. Игнатова, Н. И. Швецов-Шиловский, Н. Н. Мельников, Там же, 12, 798 (1971).
27. A. F. Vasil'eu, L. V. Vilkov, N. P. Ignatova, N. N. Melnikov, V. V. Negrebetskiy, N. J. Svecov-Silovskij, L. S. Chajkin, J. prakt. Chem., 314, 806 (1972).
28. Н. И. Швецов-Шиловский, Н. П. Игнатова, Р. Г. Бобкова, В. Я. Манюхина, Н. Н. Мельников, Ж. общей химии, 42, 1939 (1972).
29. Л. В. Вилков, Л. С. Хайкин, А. Ф. Васильев, Н. П. Игнатова, Н. Н. Мельников, В. В. Негребецкий, Н. И. Швецов-Шиловский, ДАН СССР, 197, 1081 (1971).
30. А. А. Аветисян, А. Н. Джанджапанян, Г. Г. Токмаджян, М. Г. Данян, Химия гетероциклического соед., 1974, 889.
31. L. Dulog, F. Nierlich, A. Verhelst, Phosphorus, 9, 197 (1974).
32. G. Märkl, C. Martin, Tetrahedron Letters, 1973, 4503.
33. G. Märkl, H. Baier, C. Martin, Там же, 1974, 1977.
34. В. Г. Андрианов, Ю. Т. Стручков, Н. И. Швецов-Шиловский, Н. П. Игнатова, Р. Г. Бобкова, Н. Н. Мельников, ДАН СССР, 211, 1101 (1973).
35. Р. Г. Бобкова, Н. П. Игнатова, Н. И. Швецов-Шиловский, В. В. Негребецкий, А. Ф. Васильев, Ж. общей химии, 46, 3 (1976).
36. I. Charbonnel, J. Barrans, Compt. rend., C278, 355 (1974).
37. G. Märkl, Angew. Chem., 75, 168, 669 (1963).
38. G. Märkl, Там же, 75, 1121 (1963).
39. Ch. Price, T. Parasaran, T. Lakshminarayanan, J. Am. Chem. Soc., 88, 1034 (1966).
40. G. Märkl, Angew. Chem., 78, 907 (1966).
41. G. Märkl, Colloq. Int. Cent. Nat. Rech. Sci., 182, 295 (1970).
42. А. И. Толмачев, Э. С. Козлов, Ж. общей химии, 37, 1922 (1967).
43. Г. И. Жунгишету, Ф. Н. Чухрий, А. И. Толмачев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 15, 590 (1970).
44. Г. И. Жунгишету, Ф. Н. Чухрий, Авт. свид. СССР № 287936 (1970); Бюлл. изобр., 1970, № 47, 29.
45. K. Dimroth, W. Mach, Angew. Chem. Inter. Ed., 7, 460 (1968).
46. G. Märkl, Angew. Chem., 79, 260 (1967).
47. G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, Там же, 79, 947 (1967).
48. F. Arndt, E. Scholz, P. Nachtwey, Ber., 57, 1903 (1924).
49. G. Märkl, D. E. Fischer, H. Olbrich, Tetrahedron Letters, 1970, 645.
50. G. Märkl, D. Mattes, Angew. Chem., 84, 1069 (1972).
51. G. Märkl, A. Merz, Tetrahedron Letters, 1971, 1215.
52. M. Mebazaa, M. Simaly, Compt. rend., C274, 2206 (1972).
53. G. Märkl, D. Mattes, Tetrahedron Letters, 1974, 4381.
54. G. Märkl, D. Mattes, Там же, 1974, 4385.
55. A. Schmidpeter, J. Ebeling, Angew. Chem., 80, 197 (1968).
56. G. Märkl, D. E. Fischer, Tetrahedron Letters, 1972, 4925.
57. K. V. Auwers, Lieb. Ann., 352, 219 (1907).

58. G. Märkl, D. E. Fischer, *Tetrahedron Letters*, 1973, 223.
 59. A. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3293 (1971).
 60. G. Märkl, F. Kneidl, *Angew. Chem.*, 85, 990 (1973).
 61. J. C. J. Bart, J. J. Daly, Там же, 80, 843 (1968); *Inter. Ed.*, 7, 811 (1968).
 62. J. C. J. Bart, J. J. Daly, *J. Chem. Soc. A*, 1970, 567.
 63. T. Bundgaard, H. I. Jakobsen, K. Dimroth, H. H. Pohl, *Tetrahedron Letters*, 1974, 3179
 64. H. Oehling, A. Schweig, Там же, 1970, 4941.
 65. H. Oehling, A. Schweig, *Phosphorus*, 1, 203 (1971).
 66. H. Oehling, W. Schäfer, A. Schweig, *Angew. Chem.*, 83, 723 (1971); *Inter. Ed.*, 10, 656 (1971).
 67. A. Schweig, W. Schäfer, K. Dimroth, *Angew. Chem.*, 84, 636 (1972).
 68. W. Schäfer, A. Schweig, F. Bickelhaupt, H. Vermeer, *Angew. Chem.*, 84, 993 (1972), *Inter. Ed.*, 11, 924 (1971).
 69. K. Dimroth, N. Greif, H. Perst, F. W. Stauber, W. Sauer, L. Duttko, *Angew. Chem.*, 79, 58 (1967).
 70. K. Dimroth, N. Greif, N. Städte, F. W. Steuber, Там же, 79, 725 (1967).
 71. K. Dimroth, A. Hettche, W. Städte, F. W. Steuber, Там же, 81, 784 (1969).
 72. K. Dimroth, W. Städte, *Angew. Chem.*, 80, 966 (1968); *Inter. Ed.*, 7, 881 (1968).
 73. K. Dimroth, W. Schäfer, H. H. Pohl, *Tetrahedron Letters*, 1972, 839.
 74. A. Hettche, K. Dimroth, Там же, 1972, 829.
 75. K. Dimroth, K. Vogel, W. Mach, V. Schoeler, *Angew. Chem.*, 80, 359 (1968).
 76. A. Hettche, K. Dimroth, *Chem. Ber.*, 106, 1001 (1973).
 77. H. Kanter, K. Dimroth, *Angew. Chem.*, 84, 1145 (1972).
 78. O. Schaffer, K. Dimroth, Там же, 84, 1146 (1972).
 79. K. Dimroth, A. Chatzidakis, O. Schaffer, Там же, 84, 526 (1972).
 80. K. Dimroth, F. W. Steuber, Там же, 79, 410 (1967).
 81. G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Letters*, 1969, 1231.
 82. P. Kieselack, K. Dimroth, *Angew. Chem.*, 86, 129 (1974).
 83. G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem.*, 79, 59 (1967); *Inter. Ed.*, 6, 87 (1967).
 84. G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Letters*, 1968, 3611.
 85. G. Märkl, A. Merz, Там же, 1971, 1269.
 86. G. Märkl, F. Lieb, *Angew. Chem.*, 80, 702 (1968).
 87. G. Märkl, F. Lieb, C. Martin, *Tetrahedron Letters*, 1971, 1249.
 88. H. Vahrenkamp, H. Nöth, *Chem. Ber.*, 105, 1148 (1972).
 89. M. Fraser, D. G. Holah, A. N. Hughes, B. C. Hui, *J. Heterocyclic Chem.*, 9, 1457 (1972).
 90. G. Märkl, K. H. Heier, *Angew. Chem.*, 84, 1067 (1972).
 91. G. Märkl, K. H. Heier, Там же, 84, 1066 (1972).
 92. H. G. de Graaf, J. Dubbeldam, H. Vermeer, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Letters*, 1973, 2397.
 93. C. Jongsma, H. G. de Graaf, F. Bickelhaupt, Там же, 1974, 1267.
 94. G. Märkl, K. Heier, Там же, 1974, 4501.
 95. G. Märkl, K. Heier, Там же, 1974, 4369.
 96. K. Dimroth, H. Odenwälder, *Chem. Ber.*, 104, 2984 (1971).
 97. W. Fischer, E. Hellner, A. Chatzidakis, K. Dimroth, *Tetrahedron Letters*, 1968, 6227.
 98. P. de Koe, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.*, 79, 533 (1967); *Inter. Ed.*, 6, 567 (1967).
 99. P. de Koe, R. Van Veen, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.*, 80, 486 (1968); *Inter. Ed.*, 7, 465 (1968).
 100. P. de Koe, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.*, 80, 918 (1968); *Inter. Ed.*, 7, 889 (1968).

Всесоюзный научно-исследовательский институт
химических средств защиты растений, Москва