

УДК 547.558.1

ХИМИЯ ДИГИДРОФЕНОФОСФАЗИНОВ

А. И. Боканов, Б. И. Степанов

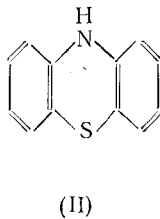
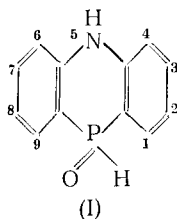
Обобщены работы последних лет, посвященные синтезу и исследованию 5, 10-дигидрофенофосфазин. Высказано мнение, что дигидрофенофосфазины, содержащие трехвалентный атом фосфора, могут представить интерес как фармакологические препараты. Дан полный перечень 5,10-дигидрофенофосфазин, синтезированных к 1976 г.
Библиография — 40 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1625
II. Методы синтеза	1626
III. Реакции дигидрофенофосфазин	1628
IV. Физико-химические свойства	1631

I. ВВЕДЕНИЕ

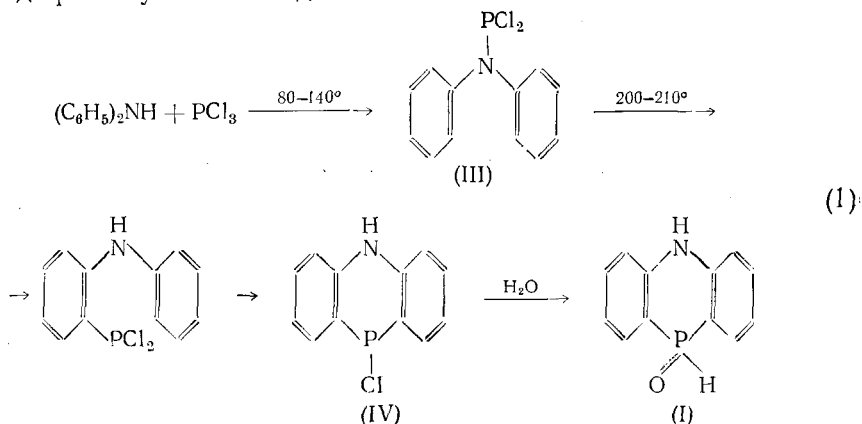
Практически все знания о 5,10-дигидрофенофосфазинах получены за последние 16 лет, тогда как до 1960 г. дигидрофенофосфазинам было посвящено всего 5 работ¹. В 1890 г. Михаэлис и Шенк^{2,3} сообщили, что дифениламин реагирует с треххлористым фосфором при 250°; веществу, полученному гидролизом реакционной массы, на основании элементного анализа были приписаны три возможные структуры. В 1938 г. Сергеев и Кудряшов⁴ усовершенствовали способ синтеза этого продукта и химическими методами доказали, что он имеет структуру дигидрофенофосфазина. Наконец, в 1960 г. строение вещества, полученного Михаэлисом и др.²⁻⁵, было окончательно установлено: Херинг⁶ идентифицировал его как 10-оксо-5,10-дигидрофенофосфазин (I)



5,10-Дигидрофенофосфазины являются фосфорными аналогами фенотиазин. Производные фенотиазина (II) используются как антиоксиданты и терапевтические препараты^{7,8}; в нескольких патентах указывается, что и дигидрофенофосфазины могут найти применение в аналогичных областях техники и медицины⁹⁻¹¹.

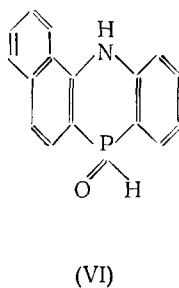
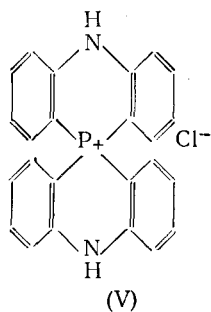
II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Наиболее подробно описан способ получения дигидрофенофосфазин-ов взаимодействием дифениламина или его гомологов с треххлористым фосфором^{6, 12}. Процесс ведут при нормальном давлении без катализаторов, постепенно повышая температуру до 200—210°. Реакция протекает через ряд промежуточных стадий¹²:



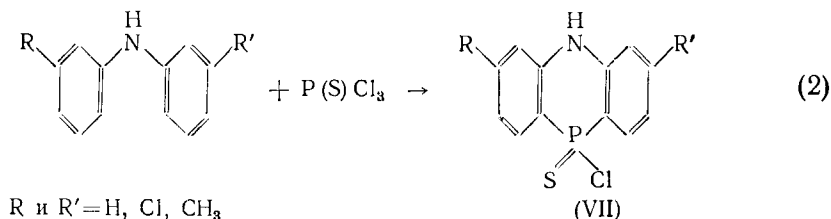
В соответствии с предложенной схемой, синтез дигидрофенофосфазина (I) был осуществлен¹² термоллизом предварительно полученного хлорамида (III). Факт промежуточного образования хлорамида (III) подтверждается также тем, что N-метилдифениламин¹³ и N-метилдитолиламин¹² не реагируют с треххлористым фосфором в указанных условиях. Предположение о том, что реакция завершается на стадии образования 10-хлор-5,10-дигидрофенофосфазина (IV) является менее обоснованным, так как по принятой методике синтеза^{4, 6, 12} реакционную массу обрабатывают водой, и хлорангидрид (IV) ни разу не был выделен. Не исключено, что до гидролиза основным компонентом реакционной смеси является полимер с P—N-связями, а не хлорангидрид (IV).

В результате взаимодействия дифениламина с треххлористым фосфором получается смесь веществ; основным побочным продуктом является хлорид 10, 10' (5H, 5'H)-спиробифенофосфазиния (V)^{12, 14}.



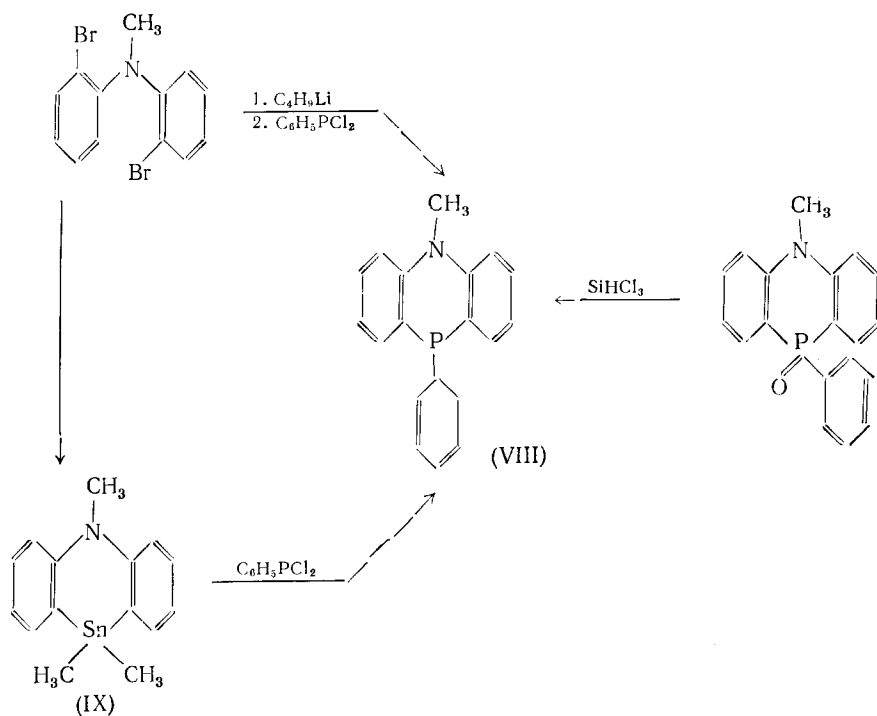
Границы применимости реакции (1) еще не определены, однако известно, что нафтилфениламин реагирует с треххлористым фосфором аналогично дифениламину: продуктами взаимодействия являются 7-оксо-7,12-дигидробензо [c] фенофосфазин (VI) и соответствующее спиросоединение¹².

Наряду с треххлористым фосфором, для превращения диариламинов в 5,10-дигидрофенофосфазины предложено использовать тиохлорокись фосфора⁹:



В отличие от реакции с треххлористым фосфором, в данном случае в соответствии со схемой (2) были выделены и идентифицированы хлорангидриды — 10-тионо-10-хлор-5,10-дигидрофенофосфазины (VII). В патентном описании⁹ не указаны выходы соединений (VII), однако по другим сведениям¹ из двух вариантов осуществления процесса — под давлением при 200° без растворителя или при нормальном давлении в кипящем *o*-дихлорбензоле — первый вариант дает более высокие выходы.

Производные фенотиазина (II) широко используются в терапевтической практике, например, в качестве антигистаминных препаратов^{8, 15}. Синтетические работы в области 5,10-дигидрофенофосфазин^{6, 9, 16–18} стимулируются стремлением найти новые лекарственные вещества, подобные фенотиазинам. До сих пор эти попытки не принесли реального успеха, что формально можно объяснить следующим образом: биологической активностью обладают только фенотиазины, содержащие двухвалентный атом серы, тогда как испытанные 10-оксо- и 10-тионо-5,10-дигидрофенофосфазины^{6, 9, 16–18} являются аналогами S-окисей фенотиазинов. Более вероятно, что лекарственные вещества будут найдены в ряду фенофосфазин, содержащих трехвалентный атом фосфора. Синтез таких соединений может быть осуществлен по аналогии с синтезом 5-метил-10-фенил-5,10-дигидрофенофосфазина (VIII)^{19–21}:

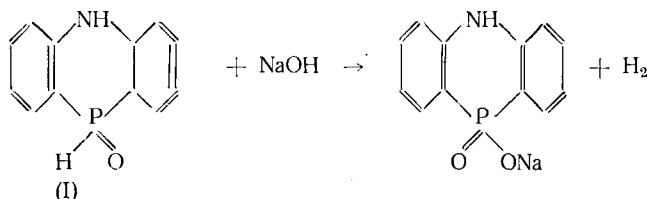


N-Алкил-*o,o'*-дибромдифениламины труднодоступны, что ограничивает возможности синтеза 5,10-дигидрофенофосфазин на их основе^{13, 19}. Способ получения 5,10-дигидрофенофосфазин замещением атома олова в гетероциклах типа (IX)²⁰ демонстрирует большую термодинамическую стабильность связей P—C по сравнению со связями Sn—C, однако он не представляет ценности для синтеза, поскольку исходные 5,10-дигидрофеназастанины получают из тех же *o,o'*-дибромдифениламинов. Во многих случаях наиболее рациональным методом получения дигидрофенофосфазин с трехвалентным атомом фосфора может оказаться восстановление²¹ соответствующих Р-окисей или Р-сульфидов.

III. РЕАКЦИИ ДИГИДРОФЕНОФОСФАЗИНОВ

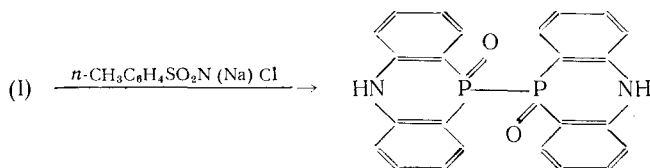
1. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ГЕТЕРОАТОМОВ

Для получения производных 5,10-дигидрофенофосфазина в качестве исходного вещества обычно используют 10-оксо-5,10-дигидрофенофосфазин (I). Соединение (I) вступает в реакции, характерные для окисей вторичных фосфинов²²: присоединяется к активированным кратным связям, алкилируется и окисляется по атому фосфора. Предложено несколько способов окисления (I) до фенофосфазиновой кислоты: воздухом в кипящем тетралине^{4, 6}, перекисью водорода в уксусной кислоте⁶ или перекисью водорода в водной щелочи¹². В последнем случае применение перекиси водорода не обязательно, так как кипящая водная щелочь гладко превращает фенофосфазин (I) в соль фенофосфазиновой кислоты²³:

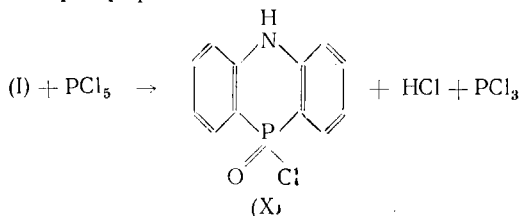


(Механизм окисления окисей вторичных фосфинов в щелочных средах обсуждается в работе²⁴.)

Иначе протекает окисление элементарным иодом или хлорамином Т: при действии указанных окислителей (I) превращается в бис(10-оксо-5,10-дигидрофенофосфазинил-10)⁶:

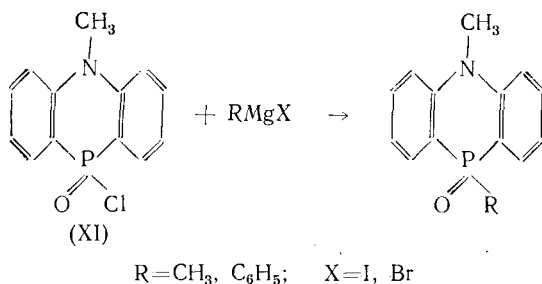


Если конечной целью синтеза являются производные фенофосфазиновой кислоты, наиболее рационально использовать в качестве окислителя пятихлористый фосфор²⁵:

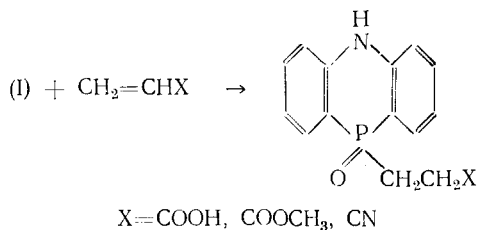


Замещением атома хлора в хлорангидриде (X) получают эфиры и амиды фенофосфазиноной кислоты^{6, 11, 17, 25, 26}. В аналогичные реакции со спиртами и аминами вступают и тиохлорангидриды (VII)^{1, 6, 11, 17, 18}, но в этом случае необходимы дополнительные исследования продуктов этерификации для дифференциации тионных >P(S)OR и тиольных >P(O)SR изомеров^{6, 18}.

Реакции хлорангидрида (XI) с магнийорганическими соединениями приводят к образованию связей P—C ²¹.



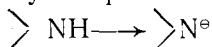
Однако большая часть фенофосфазинов, содержащих экзоциклические связи P—C , получена непосредственно из фенофосфазина (I) присоединением последнего к олефинам и азометинам^{16, 27}. Условия реакции зависят от строения олефина. Например, с акриловой кислотой и ее производными процесс ведут при 140—170° без растворителя и без катализатора²⁷:

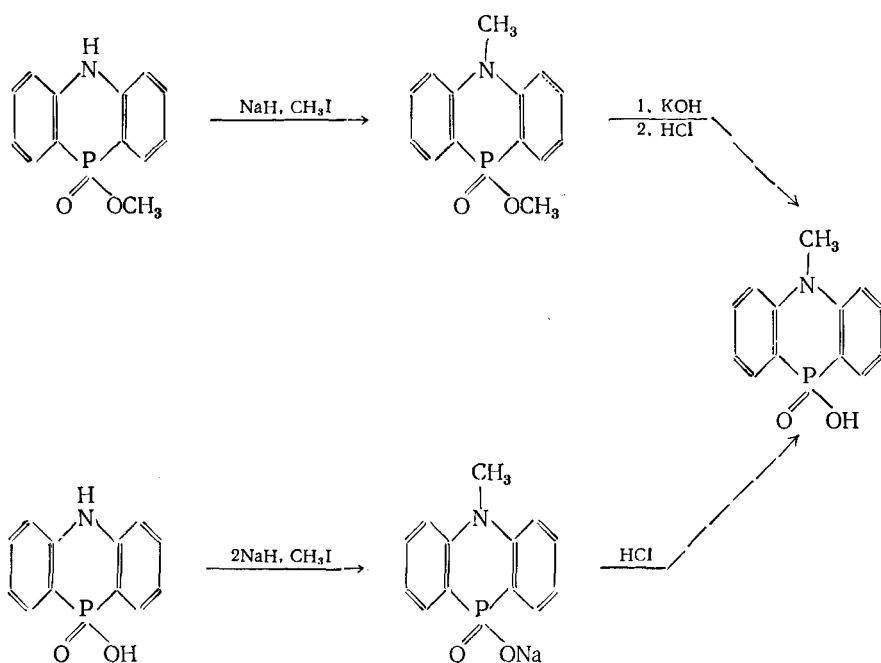


Присоединение (I) к β -бензоилстильбену осуществляют в спиртовом растворе при 20° в присутствии этилата натрия¹⁶. В настоящее время нет кинетических данных для отыскания корреляции между реакционной способностью и строением реагентов; более того, не все факты поддаются даже качественному объяснению. Так, в работе¹⁶ установлено, что фенофосфазин (I) не присоединяется к эфиру азодикарбоновой кислоты, а с диморфолидом азодикарбоновой кислоты реагирует в кипящем этаноле без применения катализаторов.

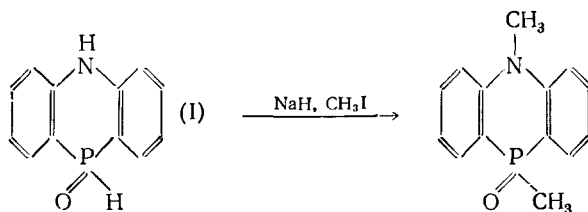
Анализируя данные работ^{16, 27}, можно сделать предварительный вывод, что активность кратных связей по отношению к (I) растет в ряду $\text{N}=\text{N} < \text{C}=\text{C} < \text{C}=\text{N}$. Независимо от природы кратных связей, присоединение осуществляется по атому фосфора^{16, 27}. В свете этих фактов вывод Херинга⁶ о том, что фенилизоцианат присоединяется к атому азота фенофосфазина (I), не может быть принят без доказательств.

Осуществить алкилирование азота удастся^{21, 23} в тех случаях, когда нуклеофильность его повышена в результате ионизации иминогруппы:

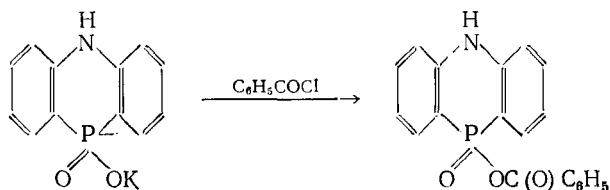




Фенофосфазин (I) в аналогичных условиях дает продукт диметилирования²¹.



В условиях, исключающих протолиз связи N—H , нуклеофильность иминогруппы чрезвычайно низка. Так, бензоилирование соли фенофосфазиневой кислоты идет по атому кислорода, а не по атому азота⁶:



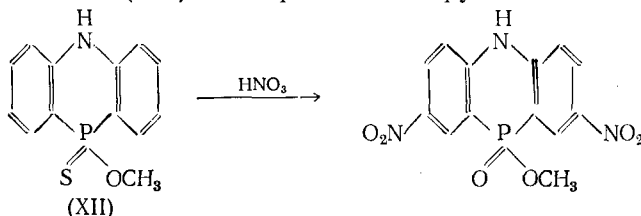
Следовательно, в молекулах дигидрофенофосфазинов активность нуклеофильных центров уменьшается в последовательности: $\text{N}^\ominus > \text{P}(\text{O})\text{O}^\ominus > \text{NH}$.

2. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

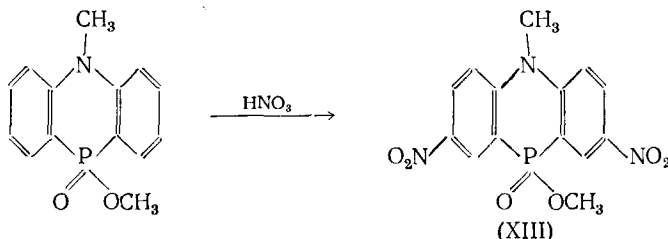
Молекулярный бром в муравьиной кислоте при 5° окисляет 10-оксо-5,10-дигидрофенофосфазин (I) и одновременно бромует его в бензольные ядра⁶. В результате реакции образуется смесь продуктов разной степени бромирования, в которой преобладает дибром-10-оксо-10-окси-

5,10-дигидрофенофосфазин (дибромфенофосфазиновая кислота), положение атомов брома в которой не установлено. Неизвестно, бромруется ли фенофосфазиновая кислота в тех же условиях, и потому не ясна последовательность процессов окисления и замещения.

По данным Мак-Хэти⁴, 10-тиофенофосфазин (XII) не реагирует с ионом *n*-нитрофенилдиазония, тогда как в кипящей водной азотной кислоте соединение (XII) одновременно нитруется и окисляется:



Нитрованием 5-метил-10-метокси-10-оксо-5,10-дигидрофенофосфазина в уксусной кислоте получен динитропродукт (XIII), строение которого однозначно доказано методом ПМР²³:

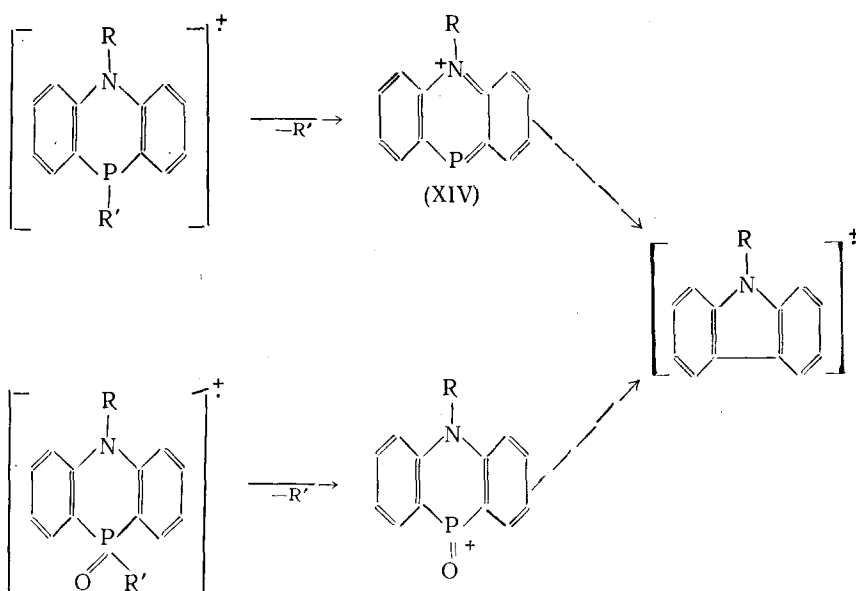


IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

С 1960 г. для идентификации дигидрофенофосфазин применяют ИК-спектры. Ни в одном случае не был выполнен расчет колебаний, и частоты, характеризующие колебания гетероцикла, не идентифицированы. Исследователи, работающие с 10-оксо-5,10-дигидрофенофосфазинами, обычно указывают частоту $P=O$ -полосы^{6, 12, 18, 21, 23}. В дигидрофенофосфазинах, содержащих группы NH , частота валентных колебаний связи $P=O$ понижена, возможно, вследствие образования межмолекулярных водородных связей, и проявляется в области $1150-1195\text{ см}^{-1}$ ^{12, 18}. Алкилирование азота приводит к повышению частоты до $1180-1240\text{ см}^{-1}$ ^{21, 23}. Таким образом, первоначальное отнесение⁶ полос при $1340-1350\text{ см}^{-1}$ к колебаниям связи $P=O$ является ошибочным.

Из методов ЯМР для исследования 5,10-дигидрофенофосфазин применяют только протонный резонанс, в основном для идентификации алкильных групп, связанных с атомами азота и фосфора^{12, 20, 21}; но в ПМР-спектре динитросоединения (XIII) химические сдвиги неэквивалентных ароматических протонов различаются столь значительно, что удалось полностью расшифровать и эту область спектра²³. В молекуле (XIII) константы спин-спиновой взаимодействия $^3J(PH)=14,0\text{ гц}$ и, особенно, $^4J(PH)=7,2\text{ гц}$ значительно больше, чем в молекулах окиси трифенилфосфина и его замещенных, где $^3J(PH)=11,2-12,4\text{ гц}$ ^{28, 29}, $^4J(PH)=1,8-2,7\text{ гц}$ ^{28, 29}.

Сведения о масс-спектрах отдельных представителей дигидрофенофосфазин приведены в работах^{12, 21, 23, 30}. Основные пути распада 5,10-дигидрофенофосфазин можно представить следующей схемой:



В масс-спектрах производных трехвалентного фосфора ион (XIV) является основным даже при энергии ионизирующего излучения 30 эв²¹. Окисление атома фосфора повышает устойчивость молекулярного иона, и обычно он становится основным в спектрах 10-оксо-5,10-дигидрофенофосфазиннов.

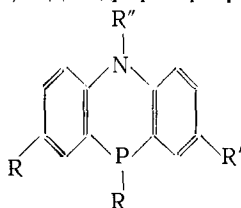
ТАБЛИЦА 1

Электронные спектры 10-R-5-метил-10-оксо-5,10-дигидрофенофосфазиннов²¹

R	Растворитель	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ε)			
CH ₃	Спирт	220 (4,50)	273 (4,25)	301 (3,92)	327 (3,76)
C ₆ H ₅	Спирт	226 (4,50)	275 (4,15)	306 (3,81)	336 (3,80)
OCN ₃	Спирт	223 (4,21)	272 (4,31)	299 (4,00)	337 (3,80)
Cl	Диоксан	231 (4,44)	273 (4,23)	305 (3,95)	346 (3,81)

ТАБЛИЦА 2

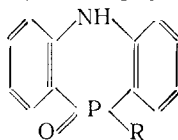
5,10-Дигидрофенофосфазины



R	R'	R''	Т. пл., °C	Идентификация	Ссылки
OC ₂ H ₅	H	H	151,5—152	—	4
CH ₃	H	CH ₃	102—103	Иодметилат; ИК-ПМР-, Уф-спектры	21
C ₆ H ₅	H	CH ₃	159—160	Иодметилат; ИК-ПМР-, Уф-спектры	10, 19—
C ₆ H ₅	Br	CH ₃	227—229	ИК-, ПМР-, Уф-спектры	20, 21
C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	96,5—98	—	10, 19
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	144—146	ИК-, ПМР-, Уф-спектры	20

ТАБЛИЦА 3

10-Оксо-5,10-дигидрофенофосфазины



R	Т. пл., °C	Идентификация	Ссылки
H	215—216	соли Ti, U	4,5
H	219—222	УФ-спектр	11
H	214—216	бромгидрат, хлоргидрат, УФ-, ИК-спектры	6,12
OH	выше 250	соль Ag	4
OH	270—274	УФ-спектр	12,31
OH	274—275	соль K, ИК-спектр	6,23
OH	284—286	—	1
Cl	290 (разл.)	ИК-спектр	6,25
OCH ₃	112—114	—	4
OCH ₃	224—225	ИК-спектр	6,23
SCH ₃	265—267	ИК-спектр	6,18
SCH ₃	275—276	УФ-спектр	11
C ₂ H ₅	—	масс-спектр	30
NHCH ₂ CH ₂ OH	232	—	17
OC ₂ H ₅	99	—	4
OCH ₂ CH ₂ Cl	—	—	36
SC ₂ H ₅	221—222	ИК-спектр	18
CH ₂ CH ₂ COOH	245—246	—	27
CH ₂ CH ₂ CN	226—227	—	27
NHCH ₂ CH=CH ₂	254	—	17
NHC ₃ H ₇	254	—	17
SC ₃ H _{7-n}	174—176	ИК-спектр	18
CH ₂ CH ₂ C(O)CH ₃	195—196	—	27
CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	162—163	—	27
CH(CH ₃)CH ₂ COOH	148—149	—	27
—CHC(O)OC(O)CH ₂	247	—	27
NHC ₄ H ₉	238	—	17
N(C ₂ H ₅) ₂	244	—	17
—N<(CH ₂ CH ₂) ₂ >O	250	УФ-спектр	11
OC ₄ H ₉	139,5—141	УФ-спектр	6,11
SC ₄ H ₉	149—151	ИК-спектр	17
NH(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	185—186	—	6
—N<(CH ₂ CH ₂) ₂ >NCH ₃	230—235	—	26
—CHCOOCH ₃	208—209	—	27
CH ₂ COOCH ₃	241	—	17
NHC ₆ H ₅	191—194	иодметилат	6
NHCH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	80—83,5	иодметилат	6
OCH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	179—180	—	6
OCH ₂ C ₆ H ₅	выше 340	ИК-спектр	6
OC(O)C ₆ H ₅	42—43,5	—	6
O(CH ₂) ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	181—183	—	27
CH(C ₆ H ₅)CH ₂ C(O)CH ₃	133—135	—	27
CH(C ₆ H ₅)CH ₂ COOCH ₃	281—283	—	16
CH(C ₆ H ₅)CH(CN)CONH ₂	—	—	16
—N—C(O)N<(CH ₂ CH ₂) ₂ >O	200 (спекается)	—	16
NHC(O)N<(CH ₂ CH ₂) ₂ >O	—	—	—
	выше 300	ИК-спектр	6

ТАБЛИЦА 3 (окончание)

R	Т. пл., °С	Идентификация	Ссылки
$\begin{array}{c} \text{—O(O)P} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_6\text{H}_4 \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{NH}^{**} \\ \text{CH(C}_6\text{H}_5\text{)NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH(C}_6\text{H}_5\text{)NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH(C}_6\text{H}_5\text{)CH}_2\text{C(=O)C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH(COC}_6\text{H}_5\text{)CH}_2\text{C(=O)C}_6\text{H}_5 \end{array}$	<p>выше 300</p> <p>182—185</p> <p>190—191</p> <p>242—244</p> <p>232—233</p>	<p>ИК-спектр</p> <p>—</p> <p>—</p> <p>—</p> <p>—</p>	<p>6</p> <p>16</p> <p>16</p> <p>16</p> <p>16</p>

* бис-(10-Оксо-5,10-дигидрофенофосфазинил-10).

** Ангидрид фенофосфазиновой кислоты.

УФ-спектры фенофосфазиновых кислот по мнению Фридмана и Стай-лза³¹ свидетельствуют о сопряжении пятивалентного атома фосфора с π-электронной системой ароматических ядер. Как следует из данных табл. 1, характер спектра, а следовательно, и характер сопряжения в фенофосфазинах, мало зависит от природы заместителей, связанных с фосфором.

Методом фотоионизационной масс-спектрографии определены адиябатические потенциалы ионизации (ПИ) четырех дигидрофенофосфазин-ов³². Для 5-метил-10-фенил-5,10-дигидрофенофосфазина (VIII) ПИ равен $6,90 \pm 0,05$ эв и находится в пределах значений, указанных для ПИ N-метилфенотиазина ($6,60$ — $6,96$ эв^{33, 34}). Поскольку фармакологи-ческую активность фенотиазинов связывают с низкими величинами их ПИ^{34, 35}, представляется весьма вероятным, что фармакологические пре-параты могут быть созданы и на основе 5,10-дигидрофенофосфазин-ов.

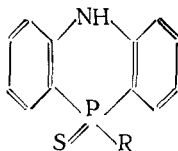
Табл. 2—5 содержат полный перечень всех 5,10-дигидрофенофосфа-зинов, описанных в журналах, патентах и депонированных статьях* к началу 1976 г. В таблицы не включены соединения, для которых в первоисточнике не приведены ни константы, ни данные элементного анализа. В таблицы не включены также спиробифенофосфазины; все сведения об этих веществах содержатся в работах Дженкинса и Фрид-мана^{12, 14}.

В табл. 2 перечислены дигидрофенофосфазины с трехвалентным ато-мом фосфора. В табл. 3 и 4 приведены дигидрофенофосфазины, произ-водные пятивалентного фосфора, не содержащие заместителей при азоте и в бензольных ядрах; в табл. 5 — остальные дигидрофенофосфазины с пятивалентным атомом фосфора. Внутри каждой таблицы соединения рас-положены в порядке возрастания числа атомов углерода в молекулах. В графе «Идентификация» перечислены простейшие производные (со-ли, хлоргидраты, нодметилаты) и спектральные методы, которыми оха-рактеризовано вещество.

* Данные Мак-Хэти цитируются по книге Манна¹.

ТАБЛИЦА 4

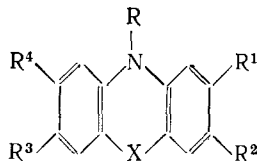
10-Тионо-5,10-дигидрофенофосфазины



R	Т. пл., °С	Идентификация	Ссылки
Cl	252—254	—	9
Cl	229,5—237,5	—	6
OH	213	соль К, ИК-спектр	6,18
OH	215	УФ-спектр	11
OH	320—322	соли с триэтиламин, с пиперазином	1
NH ₂	233—235	—	1
NHNH ₂	240—241	—	1
SH	322—326	соли с пиридином и пиперазином	1
OCH ₃	184—185,5	ИК-спектр	6
OCH ₃	186—187	—	18
OCH ₃	194—195	—	1
N(CH ₃) ₂	276—278	—	1
NHCH ₂ CH ₂ OH	185	—	17
OC ₂ H ₅	207—208	—	1
OC ₂ H ₅	211—212	—	18
OC ₂ H ₅	213—214	УФ-спектр	11
OCH ₂ CBF ₃	193—194	—	1
OCH ₂ CH ₂ OH	208—209	—	1
NHCH ₂ CH=CH ₂	251	—	17
NHC ₃ H ₇	238—239	—	17
OC ₃ H _{7-n}	178—180	—	1,18
OC ₃ H _{7-изо}	233—234	—	18
OC ₃ H _{7-изо}	242—244	—	1
N(C ₂ H ₅) ₂	184	—	17
NHCH ₂ CH ₂ N(CH ₃)	142—144	—	1
—N<(CH ₂ CH ₂) ₂ >O	275—276	УФ-спектр	11
NHC ₄ H _{9-n}	206—207	—	1
OC ₄ H _{9-n}	130—131	—	1
OCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	167—169	Иодметилат	1
NH(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	122—124	—	1
—NHCH ₂ C=CHCH=CHO	199—200	—	1
C ₆ H ₅	268—269	—	1
NHC ₆ H ₅	247—248	—	1
NHC ₆ H ₅	238—240	—	17
OC ₆ H ₅	222—224	—	1
OC ₆ H ₄ Cl-n	204—206	—	1
OC ₆ H ₄ NO _{2-n}	250—252	—	1
SC ₆ H ₄ NO _{2-n}	259—260	—	1
NHCH ₂ C ₆ H ₅	184	—	1
OC ₆ H ₄ CH _{3-o}	164—166	—	1
NHCH(CH ₂) ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	135—136	—	1
CH ₃ SC ₁₂ H ₂₅	92—93	УФ-спектр	11
—S(S)P<C ₆ H ₄ >NH C ₆ H ₄	320—322	—	1

ТАБЛИЦА 5

Замещенные 10-оксо- и 10-тионо-5,10-дигидрофенофосфазины



X	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Т. пл., °С	Идентификация	Ссылки
P(O)OH	H	H	NO ₂	H	H	—	—	4
P(O)H	H	H	CH ₃	H	H	205—206	ИК-спектр	12
P(O)OH	H	H	CH ₃	H	H	270—272	ИК-спектр	12
P(O)OH	CH ₃	H	H	H	H	252,5—253	ИК-, УФ-спектры	21, 23
P(O)OH	CH ₃	H	NO ₂	NO ₂	H	выше 320	ИК-спектр	23
P(O)Cl	CH ₃	H	H	H	H	217—220	ИК-, УФ-, ПМР-спектры	21
P(O)Cl	CH ₃	H	NO ₂	NO ₂	H	264—267	—	23
P(O)OCH ₃	H	H	NO ₂	NO ₂	H	344—345	—	1
P(O)H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	выше 400	ИК-спектр	12
P(O)OH	H	H	CH ₃	CH ₃	H	289 (разл.)	ИК-спектр	12
P(O)OCH ₃	CH ₃	H	H	H	H	164—165	ПМР-, ИК-, УФ-спектры	21
P(O)OCH ₃	CH ₃	H	NO ₂	H	H	147—149	ПМР-, ИК-, УФ-спектры	23
P(O)OCH ₃	CH ₃	H	NO ₂	NO ₂	H	275—277	ПМР-, ИК-, УФ-спектры	23
P(O)CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	205—207	ПМР-, ИК-, УФ-спектры	21
P(O)OH	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	276—277	ИК-, ПМР-, УФ-спектры	12, 31
P(O)H *	H	H	H	H	C ₆ H ₄	238—240	ИК-спектр	12
P(O)OH	H	H	H	H	C ₆ H ₄	290—295	ИК-спектр	12
P(O)H	C ₆ H ₅ NHCO	H	H	H	H	227 (разл.)	—	6
P(O)C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	162—163	ИК-, ПМР-, УФ-спектры	21
P(O)C ₆ H ₅	CH ₃	H	Br	Br	H	220—222	ПМР-, ИК-, УФ-спектры	21
P(S)Cl	H	Cl	H	H	H	270—272	—	9
P(S)Cl	H	CH ₃	H	H	CH ₃	283—285	—	9
P(S)OCH ₃	H	H	CH ₃	H	H	250—260	—	1
P(S)OC ₂ H ₅	H	Cl	H	H	H	190—192	—	1
P(S)OC ₂ H ₅	H	H	Cl	H	H	178—180	—	1
P(S)OCH ₃	CH ₃ CO	H	H	H	H	132—134	—	1
P(S)OCH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃	228—230	—	1
P(S)OC ₂ H ₅	CH ₃ CO	H	H	H	H	101—103	—	1
P(S)OC ₂ H ₅	H	CH ₃	H	H	CH ₃	228—230	—	1

* 7-Оксо-7,12-дигидробензо[с]-фенофосфазин (VI).

ДОПОЛНЕНИЯ

За время подготовки рукописи к набору опубликованы еще четыре статьи, посвященные дигидрофенофосфазинам^{37–40}.

Авторами обзора совместно с Бычковым³⁷ разработан простой, эффективный способ синтеза фенофосфазиновой кислоты.

Спектр ПМР динитросоединения (XIII), описанный в депонированной статье²³, теперь опубликован в более доступном источнике³⁸.

Выполнен рентгеноструктурный анализ 5-метил-10-фенил-5,10-дигидрофенофосфазина (VIII); молекула не плоская, угол между плоскостями фениленовых циклов равен 145°³⁹.

В работе Петрова и сотр.⁴⁰ усовершенствован способ выделения фенофосфазина (I) из смеси продуктов реакции (I). На основе соединения (I) получены 10-оксо-5,10-дигидрофенофосфазины, содержащие оксиметильные и аминометильные группы при атоме фосфора; подробно обсуждаются ИК-спектры названных соединений⁴⁰.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. G. Mann, Heterocyclic Compounds. The Heterocyclic Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth, John Wiley, N. Y., 1970, p. 232.
2. A. Michaelis, A. Schenk, Lieb. Ann., 260, 39 (1890).
3. A. Michaelis, Там же, 326, 222 (1903).
4. П. Г. Сергеев, Д. Г. Кудряшов, Ж. общей химии, 8, 266 (1938).
5. И. П. Рязанов, И. П. Хазова, Тр. Магнитогорского горнометаллург. ин-та, вып. 13, 1957, стр. 29.
6. M. Haring, Helv. Chim. Acta, 43, 1826 (1960).
7. S. P. Massie, Chem. Rev., 54, 797 (1954).
8. C. Bodea, I. Silberg, Adv. Heterocyclic Chem., 9, 321 (1968).
9. G. V. McHattie, Англ. пат. 860629 (1961); С. А., 57, 2256 (1962).
10. C. Tamborski, Пат. США 3354214 (1967); С. А., 69, 27526 (1968).
11. K. Hofer, G. Tschudin, Швейц. пат. 529816 (1972); С. А., 78, 125328 (1973).
12. R. N. Jenkins, L. D. Freedman, J. Org. Chem., 40, 766 (1975).
13. E. R. H. Jones, F. G. Mann, J. Chem. Soc., 1956, 786.
14. R. N. Jenkins, L. D. Freedman, J. Bordner, J. Cryst. Molecul. Struct., 3, 103 (1973).
15. И. Л. Вайсфельд, ЖВХО, 21, 204 (1976).
16. P. Messinger, Arch. Pharm., 304, 842 (1971).
17. И. В. Чепланова, Д. Х. Ярмухаметова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1570.
18. И. В. Чепланова, Д. Х. Ярмухаметова, Там же, 1972, 2283.
19. G. Baum, H. A. Lloyd, C. Tamborski, J. Org. Chem., 29, 3410 (1964).
20. E. J. Kupchik, V. A. Perciaccante, J. Organometal. Chem., 10, 181 (1967).
21. Л. А. Ягодина, А. Б. Кудрявцев, Е. Н. Карпова, А. И. Боканов, Б. И. Степанов, Деп. ВИНТИ № 2329-75 (1975); РЖХим., 1975, 21Ж346.
22. L. A. Hamilton, P. S. Landis, in Organic Phosphorus Compounds, ed. G. M. Kosolapoff, L. Maier, Wiley — Intersci., N. Y., 1972, v. 4, ch. 11.
23. О. Г. Пискунова, Н. Н. Бычков, А. И. Боканов, Б. И. Степанов, Деп. ВИНТИ № 670-76 (1976); РЖХим., 1976, 18Ж405.
24. I. Granoth, A. Kalir, Z. Pelah, E. D. Bergmann, Tetrahedron, 26, 813 (1970).
25. Я. А. Левин, Л. Х. Газизова, Авт. свид. СССР № 191552 (1967); Бюлл. изобр., 1967, № 4, 33.
26. D. C. Schroeder, P. O. Corcoran, C. A. Holden, M. C. Mulligan, J. Org. Chem., 27, 1098 (1962).
27. Я. А. Левин, Л. Х. Газизова, Авт. свид. СССР № 189853 (1967); Бюлл. изобр., 1967, № 1, 20.
28. R. Benassi, M. L. Schenetti, F. Taddei, P. Vivarelli, P. Dembeck, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, 1338.
29. R. F. de Ketaalere, G. P. van der Kelen, J. Mol. Struct., 27, 363 (1975).
30. R. A. Earley, M. J. Gallagher, Org. Mass Spectrom., 3, 1287 (1970).
31. L. D. Freedman, V. L. Styles, J. Org. Chem., 40, 2484 (1975).
32. А. Н. Смирнов, Л. А. Ягодина, В. М. Орлов, А. И. Боканов, Б. И. Степанов, Ж. общей химии, 46, 437 (1976).
33. Д. Симов, Л. Каменов, С. Стоянов, Химия гетероцикл. соед., 1973, 497.
34. А. П. Полтораков, Ф. Н. Пирназарова, П. Г. Бут, Л. А. Пирузян, В. М. Чибрикин, Ю. И. Вихляев, О. В. Ульянова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2106.
35. T. Nash, A. C. Allison, Biochem. Pharmacol., 12, 601 (1963).
36. М. С. Demarcq, J. Sleziona, Франц. пат. доп., 86531 (1966); С. А., 65, 13762 (1966).
37. Б. И. Степанов, Н. Н. Бычков, А. И. Боканов, Авт. свид. СССР № 515754 (1974); Бюлл. изобр., 1976, № 20, 67.
38. О. Г. Пискунова, В. М. Матюк, Н. Н. Бычков, А. И. Боканов, Б. И. Степанов, Изв. ВУЗов, сер. химия и хим. технол., 19, 1781 (1976).
39. С. Н. Гуркова, А. И. Гусев, В. Н. Шарапов, Л. А. Ягодина, А. И. Боканов, Б. И. Степанов, Ж. структ. химии, 18, 62 (1977).
40. К. А. Петров, В. А. Чаузов, Н. Ю. Малькевич, Ж. общей химии, 47, 579 (1977).

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева