

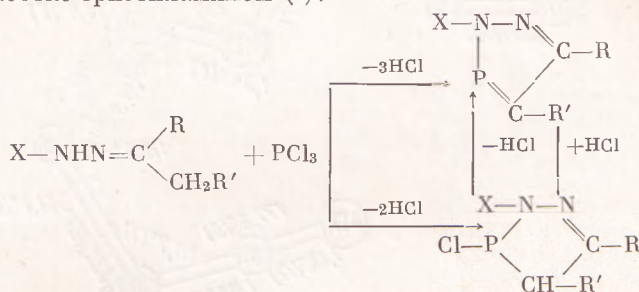
В. Г. АНДРИАНОВ, Ю. Т. СТРУЧКОВ, Н. И. ШВЕЦОВ-ШИЛОВСКИЙ,  
Н. П. ИГНАТОВА, Р. Г. БОБКОВА, Н. Н. МЕЛЬНИКОВ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА  
2-ЦИАНЭТИЛ-4-ФЕНИЛФОСФАДИАЗОЛА-1,2,3

(Представлено академиком М. И. Кабачником 12 II 1973)

Фосфадиазолы получены взаимодействием треххлористого фосфора с арилгидразонами метилалкилкетонов<sup>(1)</sup>, β-цианэтилгидразонами<sup>(2)</sup> и ацетилгидразоном ацетона.

В последнем случае на первой стадии выделяется 1-хлор-2-ацетил-4-метил-1,2-дигидрофосфадиазол-1,2,3, который превращается в фосфадиазол при обработке триэтиламино<sup>(3)</sup>.



- I. X=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R=CH<sub>3</sub>, R'=H. II. X=CH<sub>3</sub>CO, R=CH<sub>3</sub>, R'=H.  
III. X=NCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'=H.

Строение полученных веществ подтверждается методами и.к., к.с., у.-ф. спектроскопии и п.м.р.<sup>(4, 5)</sup>.

В связи с тем, что соединения, содержащие одновременно азот и группировку  $-P=C$  в цикле, ранее не были известны, строение 2-фенил-(I) и 2-ацетил-4-метилфосфадиазола-1,2,3 (II) исследовано методом электронографии<sup>(4, 5)</sup>.

Ввиду сложности названных молекул представляло интерес подтвердить строение этого класса веществ и провести возможно более точное определение длин связей и валентных углов. С этой целью проведено рентгеноструктурное исследование 2-цианэтил-4-фенилфосфадиазола-1,2,3 (III).

Кристаллы III относятся к моноклинной сингонии,  $a = 19,455$  (10),  $b = 10,543$  (8),  $c = 5,335$  (5) Å,  $\beta = 84,26^\circ$  (6),  $d_{изм} = 1,32$  г/см<sup>3</sup>,  $d_{выч} = 1,32$  г/см<sup>3</sup>; пространственная группа  $P2_{1/a}$  с 4 молекулами в элементарной ячейке.

Экспериментальный материал (882 независимых ненулевых отражения) получен на автоматическом рентгеновском дифрактометре (излучение  $\lambda$  MoK $\alpha$ , графитовый монохроматор) фирмы «Hilger and Watts» методом ординатного анализа<sup>(6)</sup> со сканированием по  $\omega$ . Пересчет интенсивностей в значения  $|F|^2$  проводился с учетом только поляризационного и кинематического факторов. Структура расшифрована прямыми методами определения знаков структурных амплитуд с использованием автоматизированной системы «Рентген-70»\*. Уточнение структуры проведено методом

\* Авторы программ Б. Л. Тарнопольский и В. И. Андрианов (ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1971 г.).

наименьших квадратов в изотропном приближении до  $R = 0,075$  (с учетом атомов Н, выявленных разностным синтезом).

Геометрия молекулы, значения длин связей, валентных и торсионных углов с их вероятными погрешностями (цифры в скобках) приведены на рис. 1. Молекула в кристалле имеет гош-конформацию относительно связей N—C(9) и C(9)—C(10), что, по-видимому, определяется требованиями плотнейшей упаковки. Пятичленный гетероцикл и фенильное кольцо плоские (максимальные отклонения атомов от средних их плоскостей не

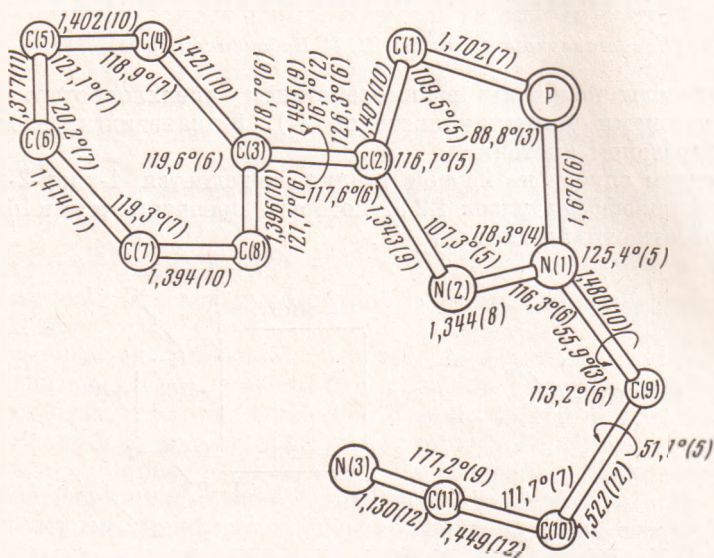
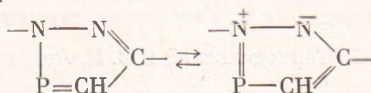


Рис. 1

превышают 0,01 Å), причем взаимный поворот колец составляет всего 16,1°, а связь C(2)—C(3) копланарна плоскостям обоих циклов, так что сопряжение между этими фрагментами молекулы не нарушается. Экзотрициклическая связь N—C(9) также находится в плоскости гетероцикла.

Длины связей P—C, P=C, P—N и P=N в фосфорорганических соединениях варьируют в достаточно широких пределах<sup>(7)</sup>, поэтому формальное отнесение связей к ординарным или двойным затруднительно. Следует также отметить, что в фосфабензолах<sup>(8, 9)</sup> длины формально полуторных связей P—C равны 1,74—1,75 Å, а связи между атомами P и N всегда оказываются короче суммы односвязных ковалентных радиусов (даже в адрициклических фосфорорганических соединениях).

В рассматриваемой молекуле длины связей P—N и P=C составляют соответственно 1,676(6) и 1,702(7) Å, т. е. отвечают частичной двоевственности. Длина связи C=N 1,34(1) Å сравнима со значением 1,32 Å, найденным в молекуле диазометана<sup>(10)</sup>, связь N—N (1,34(1) Å), хотя и заметно короче ординарной, тем не менее характерна для связей между атомами азота типа  $\text{N}=\text{N}$  (см., например, (11)). Наконец, связь C(1)—C(2) длиной 1,41(1) Å типично полуторная. Таким образом, найденное распределение длин связей в фосфадиазольном кольце отвечает резонансу двух канонических структур



с некоторым преобладанием вклада первой.

Сопоставление длин связей (Å) и валентных углов (градус) в фосфадиазольном кольце молекул I, II и III указывает на их удовлетворительное совпадение (в пределах точности электронографического эксперимента):

	I	II	III
P = C	1,75 Å	1,75 Å	1,70 Å
P - N	1,65	1,68	1,68
N - N	1,32	1,44	1,34
N = C	1,32	1,34	1,34
C - C	1,42	1,44	1,41
∠ CPN	92°	89°	88,8°
∠ PNN	110	115	118,3
∠ NNC	120	110	107,3
∠ NCC	109	113	116,1
∠ CCP	109	113	109,5

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
9 II 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. П. Игнатова, Н. Н. Мельников, Н. И. Швецов-Шиловский, Химия гетероциклич. соед., № 4, 753 (1967). <sup>2</sup> Н. И. Швецов-Шиловский, Н. П. Игнатова и др., ЖОХ, 42, 1939 (1972). <sup>3</sup> Н. И. Швецов-Шиловский, Н. П. Игнатова, Н. Н. Мельников, ЖОХ, 40, 7, 1601 (1970). <sup>4</sup> А. В. Васильев, А. В. Вилков и др., ДАН, 183, 95 (1968). <sup>5</sup> Л. В. Вилков, Л. С. Хайкин и др., ДАН, 197, 1081 (1971). <sup>6</sup> Н. С. Watson et al., Nature, 225, 806 (1970). <sup>7</sup> Л. С. Хайкин, Л. В. Вилков, Усп. хим., 40, 2174 (1971). <sup>8</sup> J. C. J. Bart, J. J. Daly, Angew. Chem., 80, 843 (1968). <sup>9</sup> W. Fischer, E. Hellner et al., Tetrahedron Letters, № 59, 6227 (1968). <sup>10</sup> A. P. Cox, L. F. Thomas, J. Sheridan, Nature, 181, 1000 (1958). <sup>11</sup> Л. В. Вилков, Н. И. Назаренко, ЖСХ, 9, 887 (1968).