

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

LA QUIMICA DE LOS COMPUESTOS  
FOSFONITRILICOS

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A

ENRIQUE VAZQUEZ HERNANDEZ

México, D. F.

368

1974



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

335

CLAS 1974  
ABO ~~77~~  
FECHA Fest  
\*ROC  
8

wt-338



QUÍMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE : Antonio Campero Celis

VOCAL : Francisco Esparza Herrada

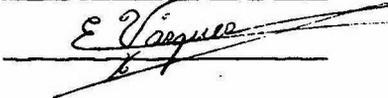
SECRETARIO : Alberto Obregón Pérez

1er. SUPLENTE : Emilio Barragan Hernández

2o. SUPLENTE : Martha Rodríguez Pérez

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA : U.N.A.M.

SUSTENTANTE : Enrique Vázquez Hernández



ASESOR DEL TEMA : Dr. Francisco Esparza Herrada



A MIS PADRES: COMO TESTIMONIO DE AGRADECIMIENTO

A MIS HERMANAS Y AMIGOS.

CON CARIÑO PARA ADRIANA: POR SU COLABORACION Y-  
EL GRAN APOYO QUE ME BRINDO DURANTE LA ELABORA-  
CION DE ESTE TRABAJO.

A MI MAESTRO: DR. FRANCISCO ESPARZA H.  
POR LA ORIENTACION Y EL APOYO  
QUE SIEMPRE ME HA BRINDADO.

## I N D I C E

	Pag.
I.- Introducción.....	1
II.- Nomenclatura.....	6
III.- Patrones de Reacción de los clorociclotrifosfacenos.....	12
IV.- Enlaces en los Fosfacenos.....	15
V.- Síntesis de los Anillos de Fosfacenos.....	20
A).- Síntesis de los Clorofosfacenos.....	20
a).- Propiedades de los Clorofosfacenos.....	23
b).- Mecanismo de la Reacción del $PCl_5$ y $NH_4 Cl$ .....	23
B).- Síntesis de los Bromofosfacenos.....	26
C).- Síntesis de los Fluorofosfacenos.....	27
D).- Los Iodofosfacenos.....	29
VI.- Mecanismos Generales de Sustitución Nucleofílica de los Halogenofosfacenos.....	31
VII.- Sales y Complejos de los Halogenofosfacenos y de otros Fosfacenos.....	33
A).- Los Fosfacenos como bases de Brønsted-Lowry.....	33
B).- Complejos de Coordinación.....	36
C).- Aductos de Inclusión.....	42
VIII.- Derivados de los Fosfacenos Conteniendo Enlaces Fósforo- Carbono.....	45
A).- Amonólisis y Ciclización de los Alquil y Aril deriva dos de Haluros de Fósforo (V).....	45

	Pag.
a).- Con Amoniaco.....	46
b).- Con Cloruro de Amonio.....	47
c).- Con Bromuro de Amonio.....	48
B).- Reacción de Tipo Friedel-Crafts.....	50
C).- Reactivos Organometálicos.....	55
a).- Reacciones de Grignard.....	55
b).-       "        con Reactivos Organolitio.....	60
D).- Síntesis de Fosfacenos a Partir de Azidas de Sodio	
Trivalentes.....	61
E).- Reacciones Varias.....	62
F).- Los Monofosfacenos.....	65
IX.- Derivados de los Fosfacenos Conteniendo Enlaces Nitroge	
no-Fósforo extracíclicos.....	71
A).- Amonólisis.....	71
B).- Aminólisis.....	73
C).- Reacciones con Aminas Terciarias.....	86
D).- Fosfams.....	87
E).- Isotiocianatos Fosfonitrílicos.....	90
F).- Azido Derivados.....	91
G).- Otras Reacciones con Aminas.....	91
X.- Derivados de los Fosfacenos Conteniendo Enlaces Fósforo-	
Oxígeno.....	93
A).- Hidrólisis de los Ciclofosfacenos.....	93

	Pag.
B).- Esteres de los Fosfacenos.....	101
a).- Esteres Alquílicos y Arílicos.....	102
b).- Propiedades.....	109
XI.- Compuestos que contienen enlaces Fósforo-Azufre.....	114
A).- Tioésteres.....	114
XII.- Conclusiones.....	116
XIII.- Bibliografía.....	117

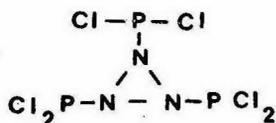
## LA QUIMICA DE LOS COMPUESTOS FOSFONITRILICOS.

## -LOS FOSFACENOS-

## 1).- Introducción:

## Antecedentes Históricos:

Los Fosfacenos son compuestos que se conocen desde el siglo pasado, cuando Rose (1) y Liebig (2,3) los sintetizaron en 1834, a partir de amoníaco y pentacloruro de fósforo. Dicha reacción dió origen a un compuesto estable y cristalino, cuya fórmula incorrecta fué dada por primera vez por Gerhardt y Laurent (4,5,6) y cuya composición empírica era  $\text{NPCl}_2$ , más tarde Gladstone y Holmes (7,8) y Wichelhaus (9) midieron su densidad de vapor y dedujeron la fórmula molecular  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  y que desarrollada era:



Muchos otros investigadores continuaron en este campo (10,11,12), pero no fue sino hasta 1895 en que Stokes propusiera la estructura cíclica del hexaclorociclotrifosfaceno (1), y cuyo trabajo clásico en los últimos años del siglo diecinueve, dieron los fundamentos de la química de los Fosfacenos (13-19).

Stokes estableció que el hexaclorociclotrifosfaceno (1), era el primer miembro de una serie de homólogos que se identificaban como  $(NPCl_2)_n$  (donde  $n=3-7$ ).

Se estudió la amonólisis e hidrólisis y se prepararon las sales de ácidos tautomerizados. Se preparó el bromofosfaceno (20,21). La Polimerización a un hule inorgánico se produjo al calentar los clorofosfacenos, y la depolimerización se produjo al someter dichos hules a fuertes calentamientos y a presión reducida. Se mostró subsecuentemente que el equilibrio se alcanzaba cuando los diferentes cloruros eran calentados a  $600^\circ$  (22,23).

Los Fosfacenos monoméricos (fosfin-iminas),  $RN=PR'_3$  fueron preparados por Staudinger (24,27) de la reacción de azidas con fosfinas terciarias.

Schenk y Röhmer modificaron la síntesis de los clorofosfacenos, (28), y los métodos que envuelven el uso de un solvente inerte. Y que actualmente son ampliamente usados.

Moreau y sus colaboradores llevaron a cabo una serie de investigaciones de la amonólisis, hidrólisis y polimerización de los clorofosfacenos; y la descomposición térmica de los aminofosfacenos (29,54). -- Schmitz Du Mont y sus colaboradores estudiaron la conversión de cloruros a fluoruros (55,58) y Bode y sus colaboradores prepararon los derivados arilo de los clorofosfacenos, e investigaron la aminólisis para obtener la evidencia química de las estructuras cíclicas (59,64).

Los patrones de difracción de rayos-X del  $N_3P_3Cl_6$  (I), y  $N_4P_4Cl_8$  (II) se investigaron (65); poco después Ketelaar y De Vries encontraron que la estructura del fosfaceno era: (66,67).



Y los datos de difracción de electrones del  $N_3P_3Cl_6$  (I) por Brockway y Bright (68), y Schomaker (69) estuvieron de acuerdo con la estructura de planar del modelo propuesto por Stokes.

El subsecuente desarrollo, en los últimos años de los cincuentas y primeros de los sesentas, de las técnicas para el reemplazamiento de los halógenos en los halofosfacenos por sustituyentes orgánicos, permitieron la síntesis de una gran variedad de organofosfacenos.

Simultáneamente las estructuras se investigaron extensivamente por técnicas de difracción de rayos-X, espectroscopía, NMR, y otras técnicas físicas.

Gran cantidad de este trabajo estructural ha sido de considerable importancia para el entendimiento de la estructura electrónica de los fosfacenos y sistemas "seudo aromáticos" relacionados.

Un gran paso del trabajo sintético reciente en la química de los fosfacenos ha sido estimulada por el interés en el desarrollo de los altos polímeros de esqueleto inorgánico hidrolíticamente estables. La --

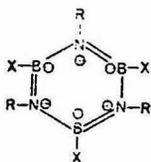
primera síntesis de estos materiales fué completada en 1965, y el trabajo subsecuente ha indicado que este aspecto constituye una area importante para el futuro desarrollo de la química de los fosfacenos.

Un buen número de revisiones de los fosfacenos han aparecido desde la química inorgánica básica hasta antes de 1943, discutida en detalle por Audrieth, Steinman y Toy (70). Los avances hasta 1961, fueron revisados por Paddock y Searle (71), Haber (72), y Gribova y Ban-yan (73).

Revisiones comprensivas por Shaw, Fitzsimmons y Smith (10), y -- Schulbach (74), aparecieron en 1962, mientras que una revisión hecha por Paddock en 1964 (75), enfatizaba el trabajo estructural. Shaw, Keat y Hewlett (76), discutieron las técnicas experimentales. Yvernault y -- Gasteignau (11), hicieron una revisión total hasta 1965.

En 1968, Shaw, R.A. discute la materia (77) y por último aparece una revisión en 1972 con los últimos avances en la química de los fosfacenos, ésta última fue desarrollada por Allcock, H.R. en 1972 (12).

Así pues durante los últimos 20 años por diversas razones ha aumentado el interés por los fosfacenos. Tanto desde el punto teórico como industrial. Dentro de una serie de sistemas inorgánicos heterocíclicos, éstos son los compuestos que han sido estudiados más extensamente. La razón principal de este avance relativamente mayor es de tipo experimental. A diferencia de los borazoles (111),



(III)

que debido a la facilidad con que se hidrolizan, deben manipularse con técnicas especiales, los fosfacenos, como por ejemplo el  $N_3P_3Cl_6$  se puede manejar con facilidad y se puede someter a muchos métodos corrientes de síntesis y separación de la química orgánica. Por otro lado, al revés de las halogenofosforinas que son extraordinariamente inertes, -- los halogenofosfacenos reaccionan con facilidad con diversos reactivos-- tanto nucleófilicos como electrofílicos (77).

## 11).- Nomenclatura.

Se conocen muchas variedades estructurales de compuestos Nitrógeno-Fósforo, y las dificultades de su nomenclatura han sido discutidas - por Audrieth, Steinman y Toy (78). Así el nombre de cloruro de fosfonitrilo propuesto por Stockes (13) al compuesto  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  y que también ha sido llamado "trímero del cloruro fosfonitrílico", "cloruro fosfonitrílico trimérico" y "hexacloruro de trifosfonitrilo", no es satisfactorio debido a que "fosfonitrilo" sugiere un triple enlace Nitrógeno-Fósforo ( $\text{N}=\text{P}$ ) por analogía con nitrilos orgánicos, y del cual no hay evidencia - excepto en muy corta vida en el monómero de nitruro de fósforo (10).

Se han usado nombres como: cloronitruro de fósforo, cloruro nitruro de fósforo, (79), dicloruro fosfonitrílico, nitrúro clorofosfínico y cloruro nitrilofosfórico. Sin embargo han caído en desuso.

Aún cuando no existen reglas de nomenclatura sistemáticas para -- los compuestos fosfonitrílicos, hay una muy satisfactoria establecida -- por analogía con algunas de las reglas adoptadas para los compuestos orgánicos y ciertos heteroátomos ya existentes (80,81) por la Sección -- Francesa de Nomenclatura en Química Orgánica y por la IUPAC (82).

Usando la nomenclatura familiar de los compuestos de Si-N (silazanos); los de B-N (borazanos); el nombre de Fosfazanos es propuesto para compuestos nitrógeno-fósforo. A estos podrían ser agregados los Triazanos (compuestos S-N); los Alazanos (A-N); los Arsazanos (As-N); lo

Arsoxanos (compuestos de A-0).

El nombre de Fosfazano puede usarse para compuestos derivados del Fósforo penta y trivalente con la adición de los números romanos necesarios:

$\text{NH}_2\text{-PH}_4$  Fosfa (V) azano

$\text{NH}_2\text{-PH}_2$  Fosfa (III) azano

A menos que otra cosa se especifique, los nombres di- y trifosfazano, etc. implican uniones cabeza-cola de unidades de fosfazano, N-P-N-P.....

Nota: se sugiere que la numeración empiece en el nitrógeno -- (II).

Derivados del Fósforo Pentavalente.

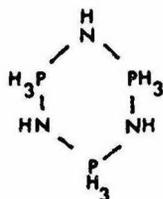
Por analogía con las reglas clásicas, se puede adoptar:

$\text{NH}_2\text{-PH}_4$  Fosfa (V) azano

$\text{NH=PH}_3$  Fosfaceno

$\text{N}\equiv\text{PH}_2$  Fosfacino

$\text{NH}_2\text{-PH}_3\text{-NH-PH}_3\text{-NH-PH}_4$  Trifosfa (V) azano

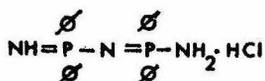


ciclotrifosfa (V) azano

$\text{NH}=\text{PH}_2-\text{N}=\text{PH}_3$  difosfazadieno ó difosfaza-1, 3-dieno :

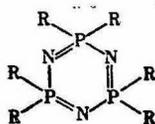
$-\text{N}=\text{PCl}_2-\text{N}=\text{PCl}_2-$  poli-(dicloro fosfaceno)

$\text{EtN}=\text{P}\phi_3$  1-etil-2,2,2-trifenilfosfaceno (83)



Clorhidrato del 4-amino-2,2,4,4,-tetrafenildifosfaza 1, 3-dieno.

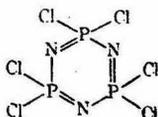
Resonancia del tipo Kekulé se asume para los sistemas de anillo de fosfacenos, y un número que indica la posición del doble enlace -- que usualmente se omite:



R=H

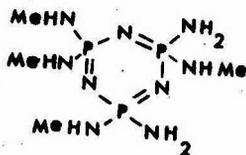
Ciclotrifosfaza-1,3,5-trieno ó ciclotri-  
fosfaceno.

2,2,4,4,6,6-hexaclorociclotrifosfazatrie  
no



hexaclorociclotrifosfaceno  
trimero del cloruro de fosfonitrilo.

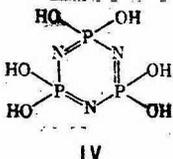
Fórmula condensada  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$



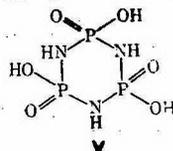
2,4- diamino-2,4,6,6-tetrakis metilamino ciclo trifosfazatrieno ----  
(84,85).

Es conveniente hacer notar, que el "Chemical Abstracts" da al hexaclorociclotrifosfaceno el nombre de 2,2,4,4,6,6, -hexacloro-2,2, 4,4,6,6,-hexahidro-1,3,5,2,4,6-triazatrifosforina; y para el octacli<sub>o</sub> rociclotetrafosfaceno ( $N_4P_4Cl_8$ ) el nombre de 2,2,4,4,6,6,8,8 octacli<sub>o</sub> ro-2,2,4,4,6,6,8,8-octahidro-1,3,5,7,2,4,6,8, tetrafosfocina, que se apegan al uso estricto de la nomenclatura heterociclica de la IUPAC, pero que por razones lógicas, no es usado por la mayoría de los in-- vestigadores.

Los Acidos derivados de los haluros han sido descritos como -- ácidos metafosfímicos (V), pero esto "no" indica que se derivan origi<sub>n</sub>almente de la misma estructura (71).



2,2,4,4,6,6, hexahidroxii-  
ciclotrifostazatrieno



2,4,6, trihidroxii-2,4,6, -  
trioxociclotrifosfazano

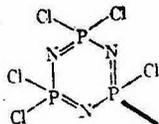
Radicales:

$-NH-PH_4$             fosfaz-1-il

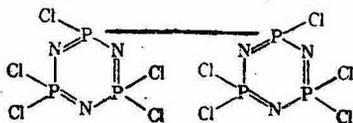
$-NH_2-PH_3-$         fosfaz-2-il

$-N=PH_3$                     fosfazen-1-il

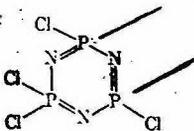
$-N=PH_2-$                     fosfazen-2-il



Pentaclorociclotrifosfazatrienil



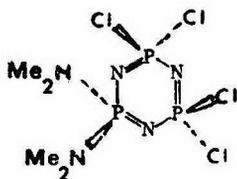
Bi-(pentaclorociclotrifosfazatrienil)



2,4,6,6 tetraclorociclotrifosfazatrienileno.

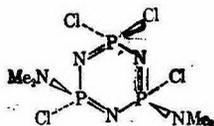
Estereoquímica:

El anillo de 6 miembros es aproximadamente planar con dos enlaces -- exocíclicos en cada átomo de fósforo proyectándose enfrente y detrás del anillo. Las sustituciones en el anillo son enunciadas en el or-- den acostumbrado de la química orgánica, siendo el primer sustituyene te el punto de partida, pero empezando siempre por el átomo que en esa posición esté detrás del anillo. La notación cis-trans se usa -- cuando sea necesario definir las posiciones de los grupos restantes.



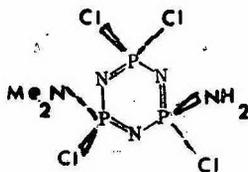
2,2,4,4,-tetracloro-6,6-bis(dimetilamino) ciclotrifosfazatrieno -

(11)

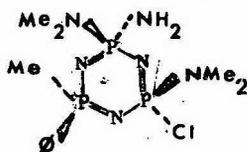


2,2,4-cis-6-tetracloro-4,6-bis (dimetilamino) ciclotrifosfazatrieno -

(11)



2,2,4-trans-6-tetracloro-4-amino-6-dimetilaminociclotrifosfazatrieno.



2-amino-cis-4-cloro-2,4-bis (dimetilamino)-cis-6-metil-6-fenilciclo--  
trifosfazatrieno (11).

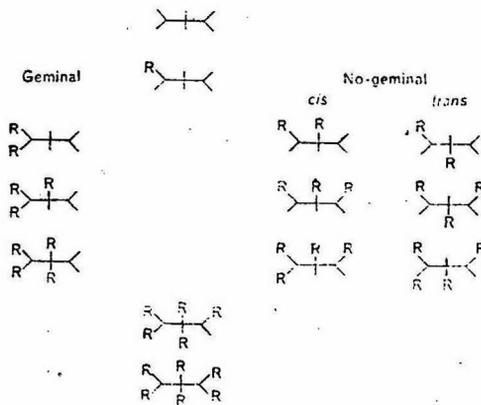
Nota: algunos autores prefieren empezar la numeración del fósforo. (12)

III).- Patrones de reacción de los clorociclotrifosfacenos.

-Sustitución de los átomos de cloro.

Un aspecto de la química de los fosfacenos, que ha sido investigado ampliamente en estos últimos años, ha sido el proceso de sustitución de los átomos de cloro por otros grupos dentro de los clorofosfacenos. Se pueden sustituir átomos sucesivos de cloro, bien en el mismo átomo de fósforo (SUSTITUCION GEMINAL) ó en átomos de fósforo distintos (SUSTITUCION NO GEMINAL) en éste caso existe la posibilidad de isomería cis-trans.

(ver Esquema 1) (77,10).



Esquema 1

Nota: Aunque el esquema 1 está desarrollado para el N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>, una situación similar prevalece para el N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub> (octaclorociclotetrafosfaceno). (77,10).

Hay que tener en cuenta que la sustitución progresiva de un grupo (por ejemplo, los átomos de cloro) por otros, pueden dar origen a cambios estructurales considerables en las moléculas resultantes; y que por tanto no se puede estar seguro de que se tenga la misma estructura que caracterizaba a la sustancia de partida.

Como el cambio de un tipo de sustituyente por otro, puede causar cambios no sólo en la forma del anillo, en la longitud y ángulos de enlaces (77); sino que probablemente también producirá grandes cambios en la densidad electrónica en varias partes del anillo, es probable que esta combinación de factores pueda dar origen a cambios profundos en las características del mecanismo de una reacción dada cuando se examinan las sustituciones sucesivas desde el primero al sexto cloro por reactivos dados, como se verá más adelante.

El patrón de reacción del  $N_3P_3Cl_6$  se considera que depende tanto de efectos estéricos como polares (86); ambos esquemas de reemplazamiento pueden seguirse, pero frecuentemente un esquema predomina. Cuando los efectos polares del cloro y del grupo reemplazante son similares, la posición del reemplazamiento depende de sus tamaños relativos; si el grupo reemplazante es más pequeño que el cloro, ocurre el reemplazamiento geminal; pero si el grupo reemplazante es más grande, el reemplazamiento será no-geminal (10). Cuando el grupo reemplazante es de tamaño similar al cloro, pero la densidad electró

nica es aumentada en el átomo de fósforo por este grupo, se desfavorece el ataque nucleofílico, y ocurre el reemplazamiento no-geminal. Al contrario, cuando dicha densidad es disminuida por el grupo reemplazante en el átomo de fósforo, se favorece el reemplazamiento en el mismo átomo de fósforo (reemplazamiento geminal). (10).

#### IV.- Enlaces en los Fosfacenos:

El problema para explicar los arreglos de enlace en los fosfacenos ha ocupado la atención de una serie de investigadores. (87-98).

Dos preguntas deben ser contestadas, una práctica y una teórica: ---

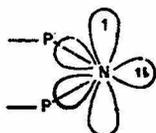
1.-¿Por qué los enlaces N-P en los fosfacenos son más cortos, ligeramente más fuertes, y químicamente más estables que los enlaces N-P de los fosfazanos, imidasfosfínicas, etc.? 2.- ¿Cómo se distribuyen los electrones en el esqueleto del fosfaceno?

Esta segunda pregunta parece girar alrededor del hecho de que un electrón del fósforo y dos del nitrógeno quedan libres una vez formada la red de enlaces de la molécula.

Se asume generalmente que dos de los electrones de cada átomo de nitrógeno ocupan un orbital libre ( $sp^2$ ) orientado en el plano del anillo, pero la disposición del electrón restante de cada átomo del esqueleto ha sido objeto de controversia. El nitrógeno es más electronegativo que el fósforo, pero parece poco probable que los 4 electrones libres no se mantuvieran en los orbitales libres del nitrógeno. El zwitterión resultante sería inestable, y se generaría un ángulo de enlace anormal bajo P-N-P. Una explicación más adecuada es que un electrón de cada átomo de fósforo y nitrógeno está envuelto en algún tipo de enlace esquelético, el cual acorta y fortalece el enlace P-N (87-98) además, se asume que los pares de electrones-

libres del nitrógeno pueden ser donados al fósforo para formar un segundo sistema  $\pi'$  coordinado (en plano), y que este ejerce una influencia fortalecedora adicional en el esqueleto.

El arreglo de simetría de orbitales del nitrógeno se cree se asemeja a lo siguiente:



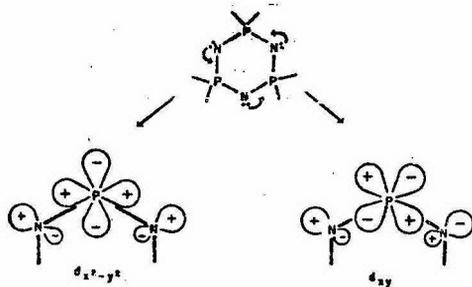
Con el par libre orientado radialmente y con el tercer electrón ocupando un orbital  $P_z$ . La situación del fósforo es menos clara. Con los orbitales llenos 3s y 3p, existe la posibilidad de que el enlace  $\pi$  pudiera envolver el uso del orbital 3d y la formación de un estado excitado estabilizado. Los argumentos en favor de las estructuras del orbital 3d para el fósforo, han sido estudiados con detalle (96,99,100). Es suficiente decir que parece altamente probable que el fósforo haga uso de sus orbitales 3d expandiendo su número de coordinación a seis, pero queda por probarse que los orbitales 3d intervienen en uniones  $\pi$  en compuestos como los fosfacenos. (12)

El enlace  $\pi$  entre el fósforo y los grupos ligandos es también posible en los fosfacenos. El principal orbital contribuyente sería el  $dz^2$  y en teoría en cualquier momento, las oportunidades de simetría existen para las interacciones de delocalización entre el fósforo y los grupos ligando fenilos, unidades de halógeno, y oxígeno,

nitrógeno o átomos de azufre (12).

En adición a estas interacciones  $\pi$ , existe la posibilidad de que los pares de electrones libres del nitrógeno pueden ser donados al fósforo para formar un enlace  $\pi'$  coordinado. Los dos orbitales  $3d(d_{xy}$  y  $d_{x^2-y^2})$  restantes del fósforo son capaces de aceptar estos electrones. (12).

(Ver esquema 2).



Esquema 2: sistema  $\pi'$  (12).

La evidencia experimental en favor de una interacción de este

tipo es bastante fuerte. Aquellos ligandos fuertemente electronegativos los cuales inducen los pares libres del nitrógeno hacia el fósforo para hacer más cortos y estables a los enlaces. (12,77), Más aún, - la basicidad de los átomos de nitrógeno del esqueleto decrece cuando la electronegatividad del ligando se incrementa.

Los fosfacenos se han estudiado como sistemas aromáticos (91, 103). Recientemente se ha descubierto que algunas propiedades de los fosfacenos alternan al variar el tamaño del anillo (101, 102) debido a cierta combinación de orbitales en el sistema  $\pi'$  .

En un análisis realizado (77) a los difenil y tetrafenil cloro ciclotrifosfacenos, se ha encontrado que la longitud de los enlaces N-P varían con el sustituyente. Así esta distancia entre el fósforo - unido a dos grupos fenilo  $P(C_6H_5)_2$  y el átomo de nitrógeno adyacente es apreciablemente mayor (1.615Å) que la distancia (1.555 Å) - entre el átomo de fósforo unido a dos átomos de cloro y el átomo de nitrógeno en el mismo segmento del anillo. Esto se podría explicar su poniendo que, por lo menos, parte de los electrones en el anillo no - están completamente delocalizados y que la proporción de electrones -  $\pi$  disponibles en un segmento dado están desigualmente compartidos - y están más atraídos hacia el átomo de fósforo que es más electronegativo. Las variaciones en el ángulo de enlace se podrían explicar de - manera análoga.

De las teorías de enlace se deduce que el sistema analizado es muy complejo, Hay un gran número de orbitales d disponibles para la formación de enlaces, no se sabe hasta que punto algunos de éstos se han rehibridizado (77).

De los trabajos experimentales realizados, nos hace suponer -- que cambios relativamente pequeños en los sustituyentes, en los grupos nucleófilos y en el disolvente originan a menudo cambios drásticos en la naturaleza de los productos; cambios más drásticos que en compuestos exclusivamente de carbonó (77). Parece por tanto muy probable, que cuando estudiamos las distintas propiedades estamos observando distintos aspectos de un modelo de comportamiento extraordinariamente complejo. Es posible que las distintas teorías sólo hagan -- resaltar distintos aspectos del enlace y que esta cambie de una estructura a otra así como la propiedad que se investiga. (77).

### V.- Síntesis de los Anillos de Fosfacenos.

Los métodos de preparación del esqueleto de fosfaceno son muchos y muy variados, (10,11,12,100).

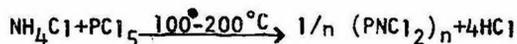
Los poli ó ciclofosfacenos formados por métodos de síntesis directa son principalmente cloro, bromo, alquil ó aril derivados. La mayoría de los otros fosfacenos son sintetizados por reacciones de sustitución usando derivados halogenados.

#### A).- Síntesis de los Clorofosfacenos.

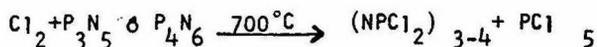
Dos clases de métodos se conocen: en el caso de obtención de productos cíclicos (11)  $(NPCl_2)_n$  donde  $n=3-17$  ó de productos lineales  $(NPCl_2)_n PCl_5$  donde  $n=4-11$  (104) y otros físicoquímicos como son la obtención de polímeros de peso moleculares hasta de 100,000 (105, 106) a partir del  $(NPCl_2)_3$  y  $(NPCl_2)_4$  en presencia de calor (200°-300°), por acción de rayos-x (11), etc.

Siendo de más interés los métodos químicos para este trabajo, a ellos nos vamos a referir:

-Método de Stokes (18) y métodos derivados (39):



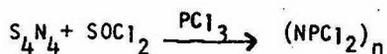
-Método de Wettroff (46,48,53,54,107)



ésta es delicada debido a la inestabilidad del pentanitruro y el per-

nitruro de fósforo ( $P_3N_5$ ,  $P_4N_6$ ).

-Método de Gohring y Heinke (108,109,110)



Zhivukhin, S.M. y colaboradores (203) reporta la obtención del  $(NPCl_2)_3$  a partir de hexametildisilazano y hexametilciclotrisilazano y  $PCl_5$  en un solvente inerte.

Schenk y Romer (28,111) mejoraron el método de Stokes utilizando el tetracloroetano como solvente, aumentando así el rendimiento del  $P_3N_3Cl_6$ .

Recientemente ha sido reportado el uso de clorobenceno en lugar del  $C_6H_5CH_2Cl$  en presencia de  $MgCl_2$  en la reacción del  $PCl_5$  con el  $NH_4Cl$ , eliminándose así el problema de la separación de cristales de la fase aceitosa. (202).

Muchas otras modificaciones han sido aplicadas al método de Stokes, ya sea por modificaciones en las condiciones experimentales del solvente (112), o por adición de ciertos catalizadores ( $CoCl_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $TiCl_4$ , oxiclouro de fósforo, etc.) (14-19, 29-36, 48-54, 113, 114, 138).

También se han hecho estudios para la obtención del cloruro de fosfonitrilo usando  $Bu_2SnCl_2$ ,  $(BuO)_4Ti$  y  $MePhSiCl_2$  como catalizadores. (200).

Un estudio del efecto de cloruros metálicos anhidros en los

rendimientos de obtención del  $(NPCl_2)_3$ , indica que su rendimiento es sensiblemente reducido por  $MCl_2$  (donde  $M = Co, Cu, Hg, Ni, Pb, VO$ ); la  $Cl_3$  y  $NaCl_3$  (201). En cambio un aumento del rendimiento es proporcionado por el  $MnCl_2$  (201).

Gran cantidad de patentes y de estudios se han realizado a fin de desarrollar un proceso de manufactura, y para elucidar el mecanismo de reacción (70,71, 115-139).

La preparación de laboratorio requiere la reacción de aproximadamente cantidades equimolares de cloruro de amonio y pentacloruro de fósforo en tetracloroetano en ebullición en aproximadamente 7.5 hrs.- luego se filtra para eliminar el cloruro de amonio que no reacciona; se elimina el solvente quedando una mezcla de fosfacenos cíclicos y lineales. Estos últimos pueden extraerse selectivamente, extrayéndolos con hidrocarburos de petróleo. Normalmente, los clorofosfacenos cíclicos constituyen aproximadamente el 60-70% del producto total, y esta fracción con una composición aproximadamente de 37% de  $(NPCl_2)_3$  + 28% de  $(NPCl_2)_4$ .

El 35% restante, es aproximadamente una mezcla de clorofosfacenos cíclicos mayores de fórmula  $(NPCl_2)_n$ .

El trímero puro puede obtenerse por varias cristalizaciones -- fraccionadas de petróleo, por sublimación, etc. Un método rápido para la separación del trímero y tetrámero hace uso de que el trímero es-

extraído preferentemente de una solución en petróleo o n-heptano por ácido sulfúrico concentrado (100,116). La composición de mezclas de clorofosfacenos pueden ser determinadas por cromatografía en fase de vapor (140).

a).- Propiedades de los clorofosfacenos:

El trímero  $N_3P_3Cl_6$  es un sólido cristalino blanco de punto de fusión  $114^\circ$ , el cual es estable a la atmósfera, puede ser sublimado a presión reducida aproximadamente a  $50^\circ$  es soluble en líquidos orgánicos. El tetramero tiene punto de fusión  $124^\circ$ , tiene propiedades similares al trímero pero muestra baja solubilidad en la mayoría de los solventes.

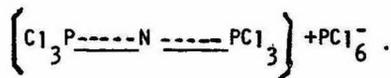
Las especies cíclicas mayores son sólidos de bajo punto de fusión o aceites. Los Clorofosfacenos tienen un marcado olor de tipo "orgánico" agradable, pero su inhalación de vapores debe evitarse ya que ocasionan irritación de ojos, nariz y garganta por lo que deben tomarse precauciones (12). Parece ser que la hidrólisis del enlace P-halógeno en la membrana mucosa es la responsable de la irritación.

b).- Mecanismo de la reacción del  $PCl_5$  y  $NH_4Cl$ .

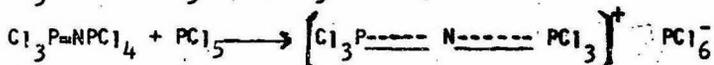
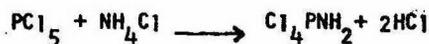
La simplicidad de la ecuación para esta reacción oculta una secuencia extraordinariamente compleja de procesos interrelacionados (116,126,136-138,141).

La primera secuencia de reacciones conduce a la formación de -

de una sal de fosfaceno lineal de estructura

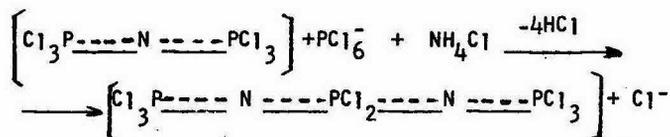


Este compuesto se forma sobre un 80% de rendimiento durante la primera hora de la reacción (137). Debido a su baja solubilidad en S-tetracloroetano se precipita de la solución, y con lo cual se vuelve temporalmente inactivo para una reacción posterior. El mecanismo de formación de esta especie es aún algo oscura. Sin embargo, espectroscopia nmr del  $^{31}\text{P}$  sugiere que al menos dos compuestos no identificados están envueltos y que éstos sólo contienen un átomo de fósforo (137). Así, que una secuencia posible de pasos es descrito por las siguientes ecuaciones:



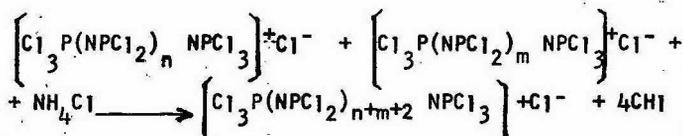
Alternativamente, el  $\text{PCl}_5$  podría reaccionar inicialmente como  $\left[ \text{PCl}_4 \right]^+ + \left[ \text{PCl}_6 \right]^-$ , con una sal que esté presente en cada paso (126, 127).

La segunda secuencia de reacciones envuelve el crecimiento de cadena del  $\left[ \text{Cl}_3\text{P} \text{-----} \text{N} \text{-----} \text{PCl}_3 \right] + \text{PCl}_6^-$ , seguido por una ciclización. El crecimiento de la cadena podría ocurrir por reacción de la sal con cloruro de amonio:



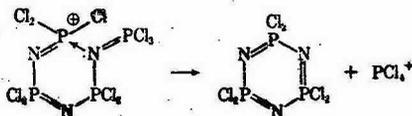
Parece que, cuando ya casi todo el catión lineal dímico ha desaparecido, los cationes lineales trímero y tetrámero están presentes en cantidades casi iguales (137).

El crecimiento subsecuente ocurre por reacciones entre el cloruro de amonio,  $\left[ \text{Cl}_3\text{PNPCl}_3 \right]^+$ ,  $\left[ \text{Cl}_3\text{PNPCl}_2\text{NPCl}_3 \right]^+$ , y  $\text{Cl}_3\text{PN}(\text{NPCl}_2)_2\text{PCl}_3^+$  de acuerdo a la ecuación general (137):



para dar el tetrámero, pentámero, hexámero, heptámero y octámero lineales.

Las especies cíclicas se forman de estas moléculas lineales, pero parece que la ciclización puede ser coexistente con la pérdida de un átomo de fósforo. El trímero cíclico sería, por lo tanto, producido del tetrámero lineal (131,137).



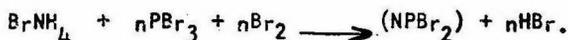
Un mecanismo alternativo involucraría la pérdida de cloruro de hidrógeno de una mezcla de trímero lineal y cloruro de amonio para dar el trímero cíclico (125, 126). La descripción general anterior del me-

canismo es ciertamente una sobresimplificación, ya que se ha mostrado por ejemplo, que la concentración de  $(NPCl_2)_3$  baja cuando la reacción procede. Existe también evidencia de que el  $(NPCl_2)_3$  puede reaccionar con el pentacloruro de fósforo para formar un tetrámero lineal (116).

B).- Síntesis de los Bromofosfacenos:

Beson (21) obtuvo el  $(NPBr_2)_3$  en 1892 a partir de pentabromuro de fósforo y amoníaco.

Bode caracterizó el tetrámero cíclico (59,60). Se han hecho -- estudios con el objeto de aumentar el rendimiento tanto de los derivados cíclicos como lineales. Así cuando el pentabromuro de fósforo --- (que es bastante inestable) se sustituye por una mezcla de tribromuro de fósforo y bromo calentados a aproximadamente 140C se obtienen los ciclos derivados (142,145).



Se han sintetizado también a partir de pentabromuro de fósforo y bromuro de amonio (142), en s-tetrabromoetano. Cuando el solvente es s-tetracloroetano esto conduce a la formación de clorobromofosfacenos (143). Haciendo reaccionar el bromuro de amonio con tricloruro de fósforo y bromo en s-tetracloroetano se obtiene el derivado  $N_3P_3Cl_4Br_2$  (144).

Coxon reportó la obtención de varios clorobromociclofosfacenos (146) a partir de  $PCl_3Br_2$  y bromuro de amonio. Una mezcla del trime

ro y tetrámero cíclicos se ha obtenido a partir de pentabromuro de --  
fósforo, bromo, tribromuro de Aluminio y Nitrógeno (147, 148)

$PBr_5 + Br_2 + AlBr_3 \cdot N_2 \xrightarrow{(C_1_2CHCHC_1_2)} (NPBr_2)_3 + (NPBr_2)_4$ . El uso  
de azida de sodio con tribromuro de fósforo ha sido reportado (144,11).

Los Bromofosfacenos son menos estables hidrolíticamente a la -  
humedad atmosférica que los clorofosfacenos. (12).

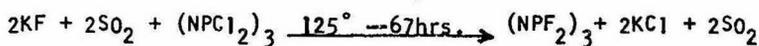
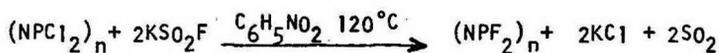
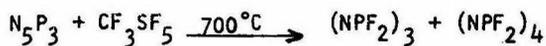
C).- Síntesis de los Fluorofosfacenos.

Ni el  $(NPF_2)_3$  ni otros fluorofosfacenos, pueden sintetizarse -  
por síntesis directa a partir del  $NH_4F$  y  $PCl_5$  (149). Ni por sustitu---  
ción, por fluoración del  $(NPCl_2)_3$  con HF anhidro (150).

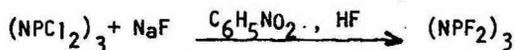
Sin embargo, si pueden sintetizarse ya sea por reacción del --  
trifluoruro de nitrógeno ó  $CF_3SF_5$  con  $N_5P_3$  a  $700^\circ C$  (538), o bien por  
reacciones de sustitución en reacciones de metátesis. Dentro de éstas  
últimas podemos señalar que:

El  $KS_2F$  y el  $KF$  en  $SO_2$  reaccionan con los  $(NPCl_2)_{3-4}$  por un  
camino geminal (154,159,160,161,525,528,529). En la reacción con el  
 $(NPCl_2)_4$ , el tercero y cuarto átomo de fluoro se introducen al fósfo-  
ro adyacente al ya fluorinado (525,533). Esto refleja la mayor atrac-  
ción de electrones de fluor respecto del cloro, así que la electrofi-  
licidad del átomo de fosforo en la unidad  $ClPF$  es mayor que en la de-  
 $PCl_2$ , y por ello el ión fluoruro atacará preferentemente al primero.  
Un proceso inductivo similar causa que el átomo de fósforo adyacente-

al grupo  $\text{PF}_2$  se sustituya de preferencia al átomo de fósforo más distante. Estas reacciones muestran características de un reemplazamiento de tipo  $\text{SN}_2$ .



El  $\text{NaF}$  también se ha usado como agente fluorante. (162,525-527).

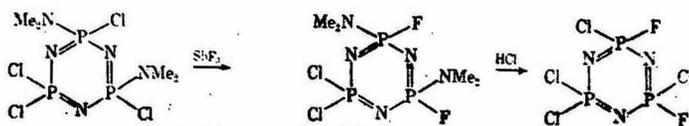


El difluoruro de plomo también ha sido usado para la obtención de fluorofosfacenos y fluoroclorofosfacenos al reaccionar con  $(\text{NPCl}_2)_3$  (55-58). Una característica de este trabajo fué el cambio de anillo - sufrido por el clorociclotrifosfaceno, el cual dió una mezcla de tetrameros, aunque algo del anillo original se conservó. Características similares se observaron con el  $\text{AgF}$  y  $\text{ZnF}_2$  (151,152).

La reacción de clorofosfacenos con fluoruro argéntico es muy vigorosa, y al parecer ocurre una descomposición (163). Aunque se ha reportado la obtención de fosfacenos totalmente fluorinados usando este fluoruro (163, 531).

El trifluoruro de Antimonio también se usa como agente fluorante (528,530,531,532). El 2,4-bis (dimetilamino) 2,4,6,6-tetraclorociclotrifosfaceno reacciona con  $\text{SbF}_3$  para dar una fluoración de tipo no

geminal, ayudado por el bloqueo de los grupos dimetilamino (531):



El octa (dimetilamino) ciclotetrafosfaceno  $P_4N_4(NMe_2)_8$  reacciona con  $SbF_3$  en cloruro de metileno en reflujo para dar los derivados  $P_4N_4F_n(NMe_2)_6$  ( $n=1-6$ ) y con  $P_3N_3(NMe_2)_6$  para dar  $P_3N_3F_n(NMe_2)_{6-n}$  ( $n=1-4$ ), el mecanismo es de tipo no geminal (532).

El  $(NPBr_2)_3$  puede ser fluorinado por el  $AgF$  (536). Estudios de espectroscopía hacen suponer que los fluorofosfacenos (11), tienen el mismo tipo de unión que sus homólogos los clorofosfacenos pero esta unión es más fuerte.

El uso de varios agentes fluorantes aniónico (166) da lugar a varios fluoroclorofosfacenos (166) esta sustitución es de tipo geminal.

#### D).- Los iodofosfacenos.

No han podido obtenerse a pesar de varias tentativas (167,168, 169). La reacción de los clorofosfacenos con  $NaI$  en acetona es lenta y está acompañada por la liberación de iodo y la precipitación del  $NaI$ . (71, 170).

También se ha intentado prepararlos de la reacción del  $(NPCl_2)_3$

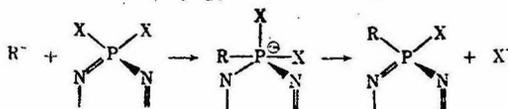
con KI en dimetilformamida pero se obtuvo un compuesto de fórmula  
 $\text{IN}(\text{CH}_3)_2$  p.f.  $153^\circ$  (desc.) (179).

VI.- Mecanismos Generales de sustitución nucleofílica de los Halofosfacenos.

El  $(NPCl_2)_4$  parece ser más susceptible al ataque nucleofílico que el  $(NPCl_2)_3$ . Siendo más fácil el reemplazamiento del cloro en el primero que en el segundo, quizás debido a razones estéricas (10). Su hidrólisis es lenta quizás debido a la naturaleza hidrofóbica de los compuestos, siendo el primero menos estable a la hidrólisis que el segundo. Incluso el  $(NPCl_2)_3$  puede ser destilado por corriente de vapor (10).

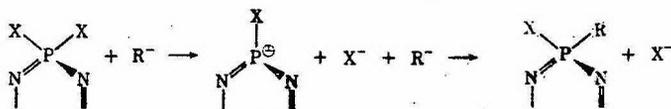
Normalmente, los mecanismos de sustitución nucleofílica que -- operan para una gran variedad de reacciones diferentes: hidrólisis, aminólisis, sustitución por alcóxidos y arilóxidos, reacciones de metátesis y reacciones de sustitución por reactivos organometálicos; -- pueden considerarse como un ataque de un nucleófilo  $R^-$  al átomo de P del esqueleto del fosfaceno con desplazamiento de uno de los ligandos originales.

Si el desplazamiento sigue un patrón normal de sustitución  $SN_2$ , se formará un estado de transición pentacoordinado.



Existirá una inversión de la configuración en el fósforo a menos que el nucleófilo ataque radialmente en el plano del fosfaceno. -

Sin embargo, si las condiciones de reacción son tales que la ionización de  $X^-$  del fósforo precede a la sustitución, se esperaría una inversión de la configuración. (12).



## VII.- Sales y Complejos de los Halogenofosfacenos y otros fosfacenos.

Como se sabe, el esqueleto del fosfaceno está caracterizado -- por la presencia de un par libre de electrones en cada átomo de nitrógeno. Estos electrones son capaces de unirse a un protón o a un complejo con moléculasceptoras de electrones.

### A.- Los Fosfacenos como bases de Brønsted-Lowry.

Ciertos ciclofosfacenos pueden formar aductos tipo sales con ácidos (57,62,308).

Ejemplos de éstos incluyen:

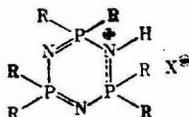
Los perchloratos:  $(NPCl_2)_3 \cdot HClO_4$ ,  $(NPCl_2)_2 \cdot 2HClO_4$ ,  $\left[ NP(NH\emptyset)_2 \right]_3 \cdot HClO_4$  y  $N_3P_3Cl_4 (NHMe)_2 \cdot HClO_4$  (62). Los acetatos  $\left[ NP(NH_2)_2 \right]_3 \cdot 4 \cdot HOOCCH_3$ . (308). Y sales de los ácidos halogenados tales como  $(NPF_2)_3 \cdot 2HF \cdot 2H_2O$  (57),  $\left[ NP(NH\emptyset)_2 \right]_3 \cdot HCl$  (537) y  $\left[ NP(NH_n-Bu)_2 \right]_3 \cdot HCl$  (537),  $N_3P_3 (NH_2)_6 \cdot HCl$  (309),  $N_3P_3\emptyset_2 (NH_2)_2 (NMe_2)_2 \cdot 3HCl$  (162,214).

Muchos de estos aductos tienen puntos de fusión característicos.

Estos aductos reaccionan con bases orgánicas tales como la dimetilformamida para dar el fosfaceno libre, el cual puede incluso obtenerse al tratar estos aductos simplemente con agua (12). Estas reglas se forman en un medio no acuoso al mezclar los componentes que los forman o bien durante la síntesis de un aminofosfaceno (ver amonólisis y aminólisis de halogenofosfacenos).

Existe una fuerte evidencia de que los componentes ácidos están químicamente unidos al fosfaceno y que no es un simple atrapamiento físico en la red cristalina. Por ejemplo, estas sales pueden a menudo recristalizarse repetidamente sin que exista descomposición (537). Las características de tipo sal de los aductos formados por ácidos halogenados pueden ser demostradas por su habilidad para reaccionar instantáneamente con perclorato de plata para dar el correspondiente haluro de plata (537). Por lo tanto, parece claro que éstos aductos se forman por protonación del fosfaceno para dar un catión fosfacenio.  $\left[ (\text{NPR}_2)_3 \text{O}_4 \text{H} \right]^+ \text{X}^-$ .

El lugar de la primera protonación es un átomo de nitrógeno -- del anillo.



Esto es cierto aún cuando los grupos sustituyentes sean unidades fuertemente básicas (537).

Ahora bien el grado de protonación parece depender en las características de los ligandos como donadores de electrones, que estén unidos al anillo del fosfaceno y a la fuerza del ácido. Aunque la formación de aductos con una molécula de ácido son los más comunes, los aductos con dos unidades de ácido se han aislado solamente cuando un-

aminofosfaceno se usa como sustrato al tratarlo con HCl, o bien cuando los halogenofosfacenos se tratan con HF ó ácido perclórico (57, - 62).

Aduetos con tres moléculas de ácido se forman por ejemplo -- cuando el  $\left[ \text{NP}(\text{NHC}_5\text{H}_{11})_2 \right]_3$  se trata con HCl en benceno (449).

Parece ser que la introducción de un protón a la molécula del fosfaceno disminuyen el valor de pKa considerablemente (330). De tal manera que la adición de un segundo protón es más difícil, y la formación de aductos con dos moléculas de ácido requieren la presencia de sustituyentes donadores de electrones en el anillo de sustituyentes donadores de electrones en el anillo con el fin de poder utilizar el par de electrones libres del segundo átomo de nitrógeno del anillo. En el caso de que existan sustituyentes con diferentes electronegatividades unidos al anillo, los átomos de nitrógeno más básico serán aquellos adyacentes a los sustituyentes que donen electrones con más facilidad.

Los Clorofosfacenos tienen fuerza básica muy baja, debido a -- que los cloros jalan electrones del anillo reduciendo con ello la -- disponibilidad del par libre de electrones del nitrógeno.

Para los alquil y aril fosfacenos su fuerza básica se incrementa en el orden  $\text{R} = \text{CF}_3 < \text{p-Cl} < \text{Et}$  lo cual refleja de nuevo -- las características, ya sea donadoras o aceptoras de los ligandos.

Lo mismo sucede para los alcoxi y ariloxofosfacenos. Los aminofosfacenos son los que tienen el mayor valor de  $pK_a$ , incluso mayor que el de las aminas que les dieron origen (534). Sin embargo las diferencias entre las fuerzas básicas de los aminofosfacenos no pueden relacionarse en términos de las esperadas propiedades donadoras de electrones de los ligandos. Y un efecto de saturación se ha propuesto para explicarlo.

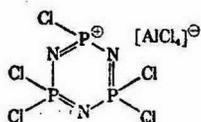
Algunos tetrámeros cíclicos tienen ligeramente mayor fuerza básica que sus homólogos trímeros, pero esto no es una regla general, y el contrario es a menudo cierto, cuando existen sustituyentes fuertemente donadores de electrones. para ver los valores de  $pK_a$ , puede consultarse (12).

Los datos de fuerza básica pueden usarse para distinguir entre isómeros geminales y no geminales, pero el método no es suficientemente sensible para distinguir si son *cis* ó *trans* (12). Si se asume que los efectos electrónicos de varios sustituyentes sean aditivos, es posible calcular el esperado valor de  $pK_a$ , usando las constantes de los sustituyentes derivados de los derivados que ya se conocen (535,539).

#### B.- Complejos de Coordinación

Los haluros y carbonilos metálicos, los haluros alquílicos y tetrafluoroboratos forman complejos con los ciclofosfacenos, para dar varios tipos de complejos.

Gran cantidad de productos con haluros metálicos, se han reportado, aunque no todas las estructuras de ellos se han podido dilucidar, Sin embargo parece ser que predominan 2 tipos de complejos: En el primero, un complejo se forma por la ionización de un ión haluro del fósforo y al acomplejarse a un haluro metálico. El complejo de fórmula  $N_3P_3Cl_6 \cdot AlCl_3$ , formado de  $(NPCl_2)_3$  y cloruro de aluminio (61) se presume tiene la estructura:



Los complejos formados entre los aductos  $(NPCl_2)_3$  piridina y cloruro estánico (520, cloruro de aluminio, cloruro y bromuro cuproso, cloruro férrico y  $TiCl_4$  se cree contienen complejos iónicos poliméricos similares al de  $N_3P_3Cl_6 \cdot AlCl_3$  (521). Una serie de complejos relacionados se forman entre los fluorociclofosfacenos  $(NPF_2)_{3-6}$  y  $SbF_5$  (183). Los cuales son aductos blancos cristalinos de fórmula  $(NPF_2)_n \cdot 2SbF_5$  y que pueden ser sublimados en vacío sin descomposición a temperaturas debajo de  $110^\circ C$ . A estos aductos se les ha asignado una estructura no iónica de Puentes de fluor (183).

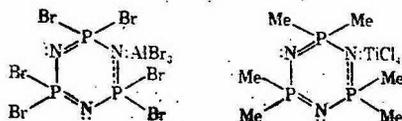
El  $(NPF_2)_5$  forma un complejo 1:1 con  $AsF_5$  (183) semejante al anterior, pero ni el  $PF_5$  ni el  $BF_3$  lo forman.

Se ha reportado otro aducto de fluoruro de fosfonitrilo  $PF_5$ ,

1:3 a partir de  $\left[ \text{Cl}_3\text{P}:\text{NPCl}_3 \right] \left[ \text{BCl}_4 \right]$  y  $\text{AsF}_3$  (184).

Un segundo grupo de complejos haluro-fosfaceno incluyen aquellos compuestos formados por la coordinación del metal a un átomo de nitrógeno del anillo.

Así el  $\text{AlBr}_3$  reacciona con  $(\text{NPBr}_2)_3$  para formar los aductos 1:1 y 2:1 y con  $(\text{NPCl}_2)_3$  para formar el aducto 1:1 (523).

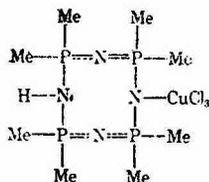


De una manera casi similar, el hexametilciclotrifosfaceno reacciona con  $\text{TiCl}_4$  ó con cloruro estánico; para formar aductos 1:1 cristalinos estables (522).

Existe una fuerte evidencia, que aquellos fosfacenos que contienen grupos fuertemente electronegativos, tales como los ligandos cloro, forman complejos  $\sigma$  solamente con los ácidos de Lewis más fuertes, mientras que con compuestos con ligandos que son fuertemente donadores de electrones, pueden formar complejos con los ácidos de Lewis más débiles. Es claro que la disponibilidad del par libre de electrones del nitrógeno es un factor crítico para la formación del complejo (12).

Se han reportado otros complejos interesantes con haluros metá

icos. Así el  $(\text{NPMe}_2)_4$  reacciona con  $\text{CuCl}_2$  anhidro en metiletilcetona para formar un complejo que no es usual, en el cual una unidad  $-\text{CuCl}_3^-$  se coordina a un átomo de nitrógeno y un protón se une al átomo de nitrógeno más distante (548):



Sin embargo un enlace nitrógeno-metal  $\sigma$  no aparece en el complejo  $\left[ (\text{NPMe}_2)_4 \text{H}^+ \right]_2 \left[ \text{CoCl}_4 \right]^{2-}$ , en el cual dos anillos de ciclotetrafosfacenos protonados se asocian ionicamente con una unidad  $\text{CoCl}_4^{2-}$ .

El pentacloro (butilamino) ciclotrifosfaceno reacciona con  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  ó  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_4$  para formar un complejo. Así el grupo amino-unido al átomo de fósforo permite al fosfonitrilo actuar como base de Lewis con metales iónicos (524).

El  $\left[ \text{NP}(\text{NMe}_2)_2 \right]_6$  reacciona con Cloruro Cúprico para formar un complejo de fórmula  $\left[ \text{N}_6\text{P}_6(\text{NMe}_2)_{12}\text{CuCl} \right] + \left[ \text{CuCl}_2 \right]^-$  en el cual un átomo de cobre se coordina a cuatro de los seis átomos de nitrógeno del anillo (541).

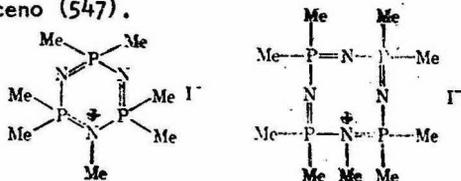
Otros complejos se forman entre aminofosfacenos primarios y sa

les de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , o  $\text{Cu}^{2+}$  (537), entre el  $(\text{NPCl}_2)_3$  o  $[\text{NP}(\text{NCS})_2]_3$  y tetracloruros de Titanio y Zirconio (543). Y entre iones metálicos y un s-tiosemicarbazido fosfaceno (544), aunque en la mayoría de los casos las estructuras se desconocen.

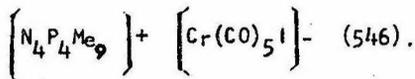
El  $(\text{NPMe}_2)_4$  forma un complejo sólido amarillo con el carbonilo de Molibdeno, de fórmula  $(\text{NPMe}_2)_4 \text{Mo}(\text{CO})_4$  (545). El cual se cree es un complejo  $\sigma$  en el cual dos átomos de nitrógeno del anillo se coordinan al molibdeno (545).

El  $(\text{NPCl}_2)_3$  reacciona con  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$  para dar un complejo de fórmula  $(\text{NPCl}_2)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  (546), el cual se ha sugerido (546) que se trata de un complejo.  $\text{II}$

El MeI y el EtI reacciona con  $(\text{NPMe}_2)_{3-4}$  para dar el correspondiente N-alquil fosfaceno (547).



El tetrámero de la sal anterior reacciona con el hexacarbonilo de --- cromo o Molibdeno, desplazando una molécula de CO, con la formación de complejos tales como



El tetrafluoroborato de trimetiloxonio reacciona con aminas tales como  $[\text{NP}(\text{NMe}_2)_2]_3$ , pero en este caso los átomos de nitrógeno -- exocíclicos se metilan (548).



hexametilbenceno, o el yodo. Aunque los diagramas de fase sugieren -- que las interacciones de estado-sólido existen entre una variedad de ciclofosfacenos y tetracianoetileno o con hexametilbenceno (549), el espectro IR de soluciones sólidas del  $(NPCl_2)_3$  con hexametilbenceno muestra que no existe formación de ningún complejo (550). De una manera similar, el espectro de UV no presenta desviaciones, cuando soluciones de hexano de  $(NPCl_2)_3$  y tetracianoetileno o hexametilbenceno, o soluciones de  $(NPF_2)_3$  y hexametilbenceno se mezclan (550). Sin embargo sí aparecen bandas espectrales, cuando el  $[NP(NMe_2)_2]_{3-4}$  interaccionan con yodo en solventes no polares (537,551).

Parece ser que la formación de estos complejos es muy débil -- para detectarse por técnicas de espectroscopía convencional.

La naturaleza de la interacción con yodo aún no se entiende -- completamente (12).

### C) Aductos de inclusión.

Algunas moléculas como el Tris(o-fenilendioxo)ciclotrifosfeceno  $N_3P_3(O_2\theta)_3$  pueden atrapar moléculas del solvente del cual se cristaliza, así cuando este compuesto se aísla por sublimación tiene un p.f. de  $244-5^\circ$  siendo sus cristales en estas condiciones monoclinicos o triclinicos, sin embargo cuando se recrystaliza o se pone en contacto -- con benceno, heptano, u otros compuestos orgánicos, su estructura se vuelve la de un clatrato hexagonal, e incorpora mecánicamente al com-

puesto orgánico, dentro de una serie de canales que se forman (12). Si se quiere extraer al solvente huésped, esto significaría un proceso exotérmico (552). Y si se extrae con vacío, vuelve a su estructura monoclinica o triclinica.

La estabilidad de los clatratos y la proporción del compuesto huésped retenido depende de las dimensiones de las moléculas huéspedes. Así, moléculas pequeñas, tales como el  $CS_2$  ó metanol, se separan lentamente de la estructura a  $25^\circ C$ , pero aquellos clatratos formados con moléculas huéspedes mayores son estables a temperatura ambiente. Una gran variedad de compuestos huéspedes se han estudiado, incluyendo: etanol, acrilonitrilo, acetona, benceno, tolueno, éter, dietílico, acetato de etilo, metacrilato de metilo, cloroformo,  $CCl_4$ , THF, estireno, n-heptano, ciclohexeno, cumeno, xileno, isooctano.

Estos clatratos se pueden usar para separar mezclas de componentes cíclicos, de aquellos que no lo son. Ya que los no cíclicos se incorporan preferentemente dentro del clatrato. Esto tiene gran aplicación con los solventes orgánicos, particularmente en la separación de hidrocarburos (554,557).

Clatratos similares son formados por moléculas tales como el Tris (2,3-dioxinaftil) ciclotrifosfaceno.

El clatrato formado por el Tris (o-fenilendiamino) ciclotrifosfaceno, retiene específicamente cetonas y esterés durante su re-

cristalización, parece que existen fuerzas de enlace de hidrógeno que estabilizan los aductos. Otros ciclofosfacenos, también se sabe, que retienen solventes después de su recristalización, tal es el caso -- del  $N_3P_3O_4Cl_2$  geminal, el cual forma un aducto 1:1 con acetonitrilo-- después de cristalizarlo de este solvente (557, 558). El  $N_3P_3Cl_3O_3$  -- no geminal retiene benceno (220). El  $N_3P_3O_6$  retiene tetracloroetano-- en una proporción molar de 1:3 (273,560).

### VIII.- Derivados de los Fosfacenos conteniendo Enlaces P-C.

Aparte del aislamiento de hexafenilciclotrifosfaceno en 1925 por Rosset (198,199), nada se conocía acerca de los fosfacenos conteniendo enlaces P-C hasta que Bode y sus colaboradores investigaron la amonólisis y ciclización de derivados fenilos del pentacloruro de fósforo; la fenilación del tipo Friedel-Crafts de clorofosfacenos y las reacciones de reactivos de fenil Grignard y compuestos de fenillito con clorofosfacenos (61,64). Este trabajo ha sido re-investigado y extendido posteriormente. (204,205). Dos métodos nuevos de síntesis han sido desarrollados por el grupo Corona: uno basado en la descomposición de azidas de fósforo trivalentes (72,206, 207,208). Y el otro en la de-hidrohalogenación de aminodiclorobis-perfuloroalquilfosforanos (72,210). Schmutzler, R. (210), también ha estudiado la dehidrohalogenación de fluorociclodifosfazanos en presencia de fluoruro de cesio como catalizador en solventes tales como el benceno, DMSO, etc.

La discusión y reacciones referentes a estos temas citados se revisan en detalle a continuación:

A).- Amonólisis y Ciclización de los Alquil y Aril derivados de Haluros de Fósforo pentavalente.

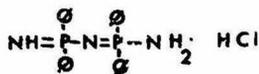
Ya que la amonólisis y la ciclización de los haluros de fósfo

ro es la principal ruta de síntesis de los cloro y bromo fosfacenos, el método se ha extendido para la preparación de fosfacenos conteniendo enlaces P-C. El primer intento para preparar los fenilfosfacenos, dió origen a una mezcla de productos, que al tratarlos con una pequeña cantidad de ácido acético, dió origen a la formación de un derivado parcialmente hidrolizado (61).

Se han investigado las reacciones de los dialquilo y diarilo trihalogenofosfacenos  $R_2PX_3$ ; siendo R=Alquilo (Et, Me, Bu, etc.) ó Arilo ( $\phi$ ), y  $X=Cl$  ó Br con amoníaco y cloruro de amonio; ó con bromuro de amonio. Así:

a).- Con amoníaco: El  $\phi_2P Cl_3$  con amoníaco líquido da un serie de intermediarios sensibles a la humedad, los cuales por calentamiento dan origen a una mezcla de productos en los que incluyen el  $(NP\phi)_3$  y el  $(NP\phi)_4$  ambos compuestos son solubles en benceno y ácido acético glacial, pero ninguno es atacado por el agua hirviendo (211).

Dicho método con amoníaco líquido, obtiene un intermediario cristalino  $N_3H_4P_2\phi_4Cl$  (VI):



VI

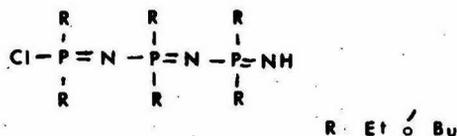
al realizar la amonólisis en cloroformo (113,211,234). Los compuestos de fósforo pentacoordinados son raros (213), y estructuras tipo sal como la de VI parecen existir, en vista de la alta basicidad de los--

compuestos cíclicos (214,215), y a la formación de compuestos de adición por los monofosfacenos.

La reacción de  $\text{Et}_2\text{PCl}_3$  con amoníaco líquido dió una serie de productos no identificados que contienen cloro y que son sensibles a la humedad. Estos productos por calentamiento dieron  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Et}_6$  (37%) y  $\text{N}_4\text{P}_4\text{Et}_8$  (20%) ambos productos son solubles en agua, benceno, cloroformo, disulfuro de carbono,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{EtOH}$ . (218). En una reacción similar del dimetil triclorofosforano ( $\text{Me}_2\text{PCl}_3$ ) con amoníaco líquido se obtuvo un rendimiento de 3-5% de fosfacenos cíclicos, pero tratándolo con  $\text{Et}_3\text{N}$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  se incrementó hasta un 75%.

b).- Con Cloruro de Amonio: Se ha reportado la obtención de fenil fosfacenos con bajos rendimientos (4-7%) (113, 211) al hacer reaccionar el  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_3$  con  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Sin embargo, se han obtenido rendimientos de hasta un 95% del  $(\text{NP}\text{C}_6\text{H}_5)_3$  con casi o total eliminación del tetrámero, cuando una corriente de cloro es aplicada a una suspensión de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  finamente dividido en una solución de  $\text{PCl}_2$  en un solvente inerte a 60-150°. Alternativamente el  $\text{Cl}_2$  y el  $\text{PCl}_2$  pueden agregarse simultáneamente a una solución calentada del  $\text{NH}_4\text{Cl}$  es un solvente inerte, obteniéndose así los isómeros cis y trans del  $(\text{NP}\text{C}_6\text{H}_5)_3$  eliminándose casi o totalmente la formación del tetrámero (229,230).

Cuando los compuestos  $\text{Et}_2\text{PCl}_3$  y  $\text{Bu}_2\text{PCl}_3$  se hacen reaccionar con cloruro de amonio se obtiene el compuesto (VII)



## VII

cuya estructura cíclica sugerida, sería  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Et}_6 \cdot \text{HCl}$  (214,215). También se ha reportado la obtención del  $(\text{NPMe}_2)_3$  a partir del  $\text{Me}_2\text{PCl}_3$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (224).

c).- Con bromuro de amonio: Los derivados bromados  $(\text{NP}\emptyset\text{Br})_{3,4}$  se forman de la reacción del fenildibromofosforano ( $\emptyset\text{PBr}_2$ ), bromo y bromuro de amonio (221, 222). De esta reacción Nannelli (226) reporta dos modificaciones cristalográficas del isómero trans (p.f.  $152-3^\circ$  y p.f.  $162-3^\circ$ ) y una del cis (p.f.  $194-5^\circ$ ) del  $(\text{NP}\emptyset\text{Br})_3$ .

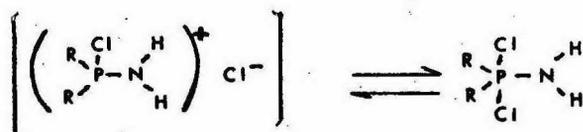
Tres isómeros de fórmula  $(\text{NP}\emptyset\text{Cl})_4$  y un derivado del  $(\text{NP}\emptyset\text{Cl})_3$  se han aislado de la reacción del cloruro de amonio y del feniltetraclorofosforano ( $\emptyset\text{PCl}_4$ ) (204, 216, 217, 220, 227-9). Un derivado diferente del  $(\text{NP}\emptyset\text{Cl})_3$  se ha obtenido de una reacción similar (217). Estos compuestos dieron los primeros ejemplos de isomerismocos-trans, en campo de los fosfacenos. Las configuraciones no-geminales se demostraron por el método de síntesis y por la formación del ácido fenilfosfónico en una degradación hidrolítica.

El derivado heptafluoropropilo  $\text{NP}(\text{C}_3\text{F}_7)_6$  <sub>3</sub> se ha prepara

do de la reacción del  $(C_3F_7)_2PCl_3$  y cloruro de amonio (225).

Se ha reportado la reacción del  $NH_4Cl$  con el  $(Me_2PCl_4)_2$  para dar los metilclorofosfacenos con bajos rendimientos:  $(NPClMe)_3$ : ----  $(NPClMe)_4$  en proporción de 6:4 (233).

Las amidas fosfínicas ( $R_2\overset{O}{P}-NH_2$ ) reaccionan con el  $PCl_5$  para dar los aminodiclorofosforanos (VIII)

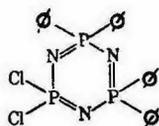


VIII

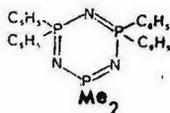
los cuales al dehidrohalogenarlos en presencia de una amina terciaria ( $Et_3N$ ) dan origen a ciclofosfacenos  $(NPR_2)_{3,4}$  (235). Los aminodiclorofosforanos (VIII) también se han obtenido a partir de la cloración oxidativa de las aminofosfinas ( $R_2P-NH_2$ ). A partir de dichos compuestos se han sintetizado  $[NP(CF_3)_2]_{3,4,n}$  (236, 209, 280), --  $[NP(C_3F_7)_2]_3$  (236, 209, 280), y  $(NP\phi_2)_3$  (237).

El derivado  $(NP(Cl)NMe_2)_3$  se aisló de la reacción del ----  $(Me_2NPCl_4)_2$  con amoníaco (233). Este derivado no geminal se forma como mezcla de isómeros cis y trans, los cuales son a menudo difíciles de separar por técnicas comunes de recristalización.

El  $PCl_5$  y el dimetiltriclorofosforano reaccionan con VI para dar los trimeros cíclicos IX a y IX b respectivamente



IXa



IXb

la reacción de VI con  $PCl_5$  da también origen a la formación de un tetrámero (12). Y la reacción de VI con  $O_2PCl_3$  da origen a  $(NP_2O_2)_4$  (113).

#### B).- Reacciones de tipo Friedel-Crafts.

Sabemos que los haluros de ácido participan en la reacción de Friedel-Crafts con compuestos aromáticos. Debido a la semejanza entre los halogenofosfacenos y dichos haluros, es por tanto razonable estudiar reacciones análogas de los clorofosfacenos en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts, como el cloruro de aluminio. Se supone generalmente que este tipo de reacción ocurre por ataque electrofílico del cloruro de aluminio sobre el átomo de cloro del cloruro de ácido, pero se encuentra una complicación. Como los átomos de nitrógeno del anillo de los fosfacenos pueden actuar de dadores y este poder aumenta al aumentar la capacidad de hacer ceder electrones de los sustituyentes en los átomos de fósforo. Por tanto, tenemos un ataque electrofílico en competencia en los átomos de nitrógeno del anillo, que adquiere tanta más importancia cuanto mayor sea el carácter dador de estos átomos del anillo (77).

Los sustituyentes que tienden a hacer ceder electrones hacen -

que tanto los átomos de cloro como los de nitrógeno no sean más susceptibles al ataque por el cloruro de aluminio y no se puede predecir "a priori" cual será el efecto dominante. La observación experimental de que la fenilación que es geminal se hace más difícil, hace suponer que el efecto desactivador de la fijación de los fragmentos del  $AlCl_3$  a los átomos de nitrógeno del anillo es el factor dominante. De otra forma, la tendencia creciente a hacer ceder electrones de los grupos fenilo en relación con los átomos de cloro facilitaría la ionización de los átomos de cloro por el reactivo electrofílico. (esta observación se refiere a átomos de cloro ligados a átomos de fósforo diferentes). Cuando se considera un par de átomos de cloro geminales parece que el efecto del sustituyente de un grupo fenilo sobre un átomo de fósforo facilita la reacción más rápida del segundo átomo de cloro y esto explica el fracaso al tratar de aislar los mono, tri y pentafenilfosfacenos.

Por tanto, del ejemplo anterior resulta que el efecto de los sustituyentes, lo mismo que otras influencias que crean competencia puede inclinar la balanza entre efectos opuestos de manera distinta según la posición del anillo de que se trate (77).

Así pues el derivado difenilo puede obtenerse de la reacción de  $(NPCl_2)_3$  con benceno hirviendo en presencia de cloruro de aluminio (61,238,240). Un tiempo prolongado de reacción (6 semanas) se requie-

ren antes de que cantidades substanciales del tetrafenil derivado geminal se forme (205). Y aún mayor tiempo toma, el obtener el hexaferrocenilciclotrifosfaceno, incluso para obtenerlo se necesita un autoclave (205). Los derivados Bistolil, bisxilil, tetrakisxilil y p-clorofenil pueden prepararse por técnicas similares (238).

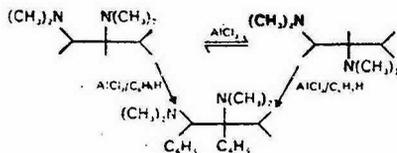
Los Arilfosfacenos no pudieron obtenerse por técnicas similares de la reacción del  $(NPCl_2)_3$  con mesitileno, durenó, bifenilo, naf taleno, furano o tiofeno (238). Parece ser que la descomposición del compuesto aromático se cataliza por la presencia de  $AlCl_3$ . Un comportamiento similar ha sido observado en reacciones de Friedel y Crafts con tricloruro de boro (242).

Inútiles intentos por preparar cloroalquilfosfacenos por el método de Friedel-Crafts fueron reportados (243). El  $(NPCl_2)_4$  en las reacciones de Friedel-Crafts no da compuestos puros y su aislamiento por hidrólisis es difícil (238).

Al aplicar la técnica de fenilación se obtienen estos resultados interesantes. Consideremos sólo un ejemplo: el de los cis y trans-bisdimetilaminotetraclorociclotrifosfazatrienos no geminales,  $N_3P_3Cl_4 \left( N(CH_3)_2 \right)_2$ . La fenilación de estos compuestos en los átomos de cloro no geminales procede con rapidez, por lo menos en comparación con el hexacloruro (77). Se ha postulado anteriormente que un grupo fenilo ligado a un átomo de fósforo facilitaría la separación -

del Segundo átomo de cloro por efecto del reactivo electrofílico. Según esto, debería esperarse que este efecto fuera aún más evidente cuando esté presente un grupo con mayor capacidad para hacer liberar electrones, como es el dimetilamino. Más inesperada es la isomerización que se ha observado; tanto el "cis" como el "trans" disdimetilamino derivado dan por fenilación el mismo bisdimetilamino difenildicloro derivado,  $N_3P_3(C_6H_5)_2 \left( N(CH_3)_2 \right)_2 Cl_2$ , en los que los dos átomos de fósforo que soportan los grupos dimetilamino se han fenilado (244,245). Ver esquema III

Prescindiendo del isómero de partida, el producto es el mismo, con los dos grupos dimetilamino en el mismo lado del anillo. Es evidente que actúa un potente efecto orientador, puesto que no se detectaron ni trazas del "trans". Se tiene por tanto un ejemplo de una



Esquema III

reacción que ha producido, en el caso de un isómero, una isomeriza--

ción cis-trans estereoespecífica, que anteriormente había dado lugar a la asignación errónea de una estructura (165).

La fenilación del fenilpentafluorociclotrifosfaceno y del difeniltetraclorociclotrifosfaceno no geminal en la presencia de benceno hirviendo, cloruro de aluminio y  $\text{Et}_3\text{N}$ , toma lugar geminalmente en los grupos fenilos ya presentes (246).

El  $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$  reacciona con  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{NEt}_3$  en Benceno para dar 2,2,4,4-tetracloro-6-fenil-t-(2,2,2-trifenilfosfacenil)ciclotrifosfaceno (ver fig. Xb) (351).

Cualquier mecanismo postulado para estas reacciones debe tomar en cuenta la gran tendencia por una sustitución geminal que tendrá el grupo fenilo ó dimetilamino ya presentes en la molécula. Debe también explicarse por qué la subsecuente arilación es fuertemente retardada cuando dos o cuatro fenilos están presentes. Un mecanismo posible es que la arilación es precedida por una ionización del halógeno del fósforo bajo la influencia de cloruro de aluminio y que el centro catiónico ataca luego la molécula aromática (ver esquema IV) (12).

Esquema IV



La separación del ión haluro IVa sería facilitado por los grupos donadores de electrones tales como el fenilo o el grupo dimetilamino en el mismo átomo de fósforo, y la sustitución geminal ocurriría. La gran lentitud de la reacción cuando dos o 4 grupos fenilo ya están presentes puede ser debido al hecho de que el par libre de electrones del nitrógeno están ahora más capacitados para neutralizar en parte la carga positiva al fósforo. (12).

Como se ve, el mecanismo de estas reacciones está muy discutido. Se ha sugerido también que el  $(NPCl_2)_3$  forma un complejo ternario con el  $AlCl_3$  y el benceno (247). Y se ha observado un complejo binario con cloruro de aluminio en solución de  $CS_2$  (61). Es posible que el intermediario activo sea similar a aquél que envuelve la acilación (248). El hidrógeno en un hidrocarburo aromático puede ser reemplazado por medio de un complejo que envuelva un casi-ión fosfonio cuya reactividad puede ser reducida inter o intramolecularmente por el par libre de electrones del nitrógeno. (10,11).

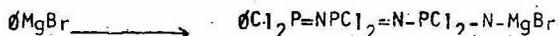
### C).- Reactivos Organometálicos

#### a).- Reacciones de Grignard:

Las primeras reacciones del  $(NPCl_2)_3$  con reactivos organometálicos fueron infructuosas (171,13) pero en 1925, Rosset obtuvo una pequeña cantidad del  $(NP\theta_2)_6$  de la reacción del  $C_6H_5MgBr$  (bromuro de fe

nil magnesio) con  $(NPCl_2)_3$  (198,199).

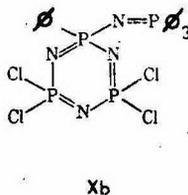
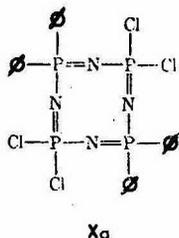
La reacción fue repetidamente insatisfactoria (212, 249) teniendo dichos trabajos poco éxito (77). Lo más común era que se perdiese la mayor parte del fosfaceno empleado. Después de varios años de estudio se llegó a la conclusión de que en la reacción de preparación de los derivados fenilados de los fosfacenos por medio de reactivos de Grignard, que la reacción principal no era una simple sustitución del halógeno del halogenofosfaceno por el fenilo del Grignard (12,77,250). En lugar de esto, el reemplazamiento del primer átomo de cloro por un fenilo es acompañado por el rompimiento del anillo de fosfaceno para dar:  $\emptyset C_1_2P = N-PCl_2 = N-PCl_2-NMgBr$   $(NPCl_2)_3 +$



El resto de los átomos de cloro, es luego reemplazado por grupos fenilo para dar  $\emptyset_3P = NP\emptyset_2 = NP\emptyset_2 = NMgBr$  el cual es el producto principal de la reacción y sólo un 5% se obtiene de  $(NP\emptyset_2)_3$  que resulta de la ciclización de un precursor fenilado anterior (61,250).

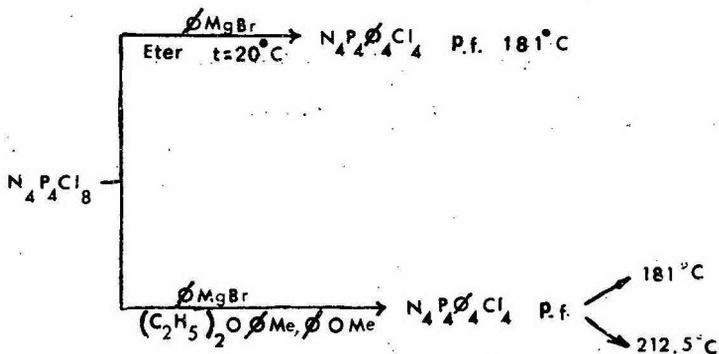
Una reacción similar de rompimiento-reciclización del anillo se cree toma lugar cuando el  $(NPCl_2)_4$ , reacciona con  $\emptyset MgBr$  en éter hirviendo (251). Los productos incluyen  $(NP\emptyset_2)_4$ , fenilfosfacenos, y  $(NP\emptyset_4C_1_4)$  (Xa) y el ciclotrifosfaceno (Xb) (12,77).

El compuesto Xb, puede también obtenerse a partir del derivado halogenado con  $\emptyset MgBr$  (77,252) o a partir de  $(NPCl_2)_4$  con  $\emptyset MgBr$  (77, 254).

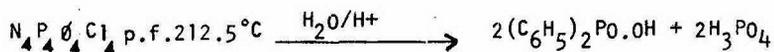


La reacción del  $\phi\text{MgBr}$  con  $(\text{NPCl}_2)_4$  da dos octafenilderivados junto con dos tetrafenilcloroderivados  $\text{N}_4\text{P}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}_4$  (253). (ver esquema V).

## Esquema V

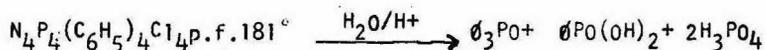


Uno de estos dos se sometió a degradación hidrolítica dando -- ácido difenilfosfínico y ácido fosfórico:



comprobandose así la posición geminal de los grupos fenilo, si bien no se pudo deducir de estos resultados la posición relativa de los dos átomos de fósforo fenilados. Por analogía, se atribuyó estructura geminal al otro isómero, y a partir de esta base y de la solubilidad de ciertas sales metálicas de los derivados parcialmente hidrolizados se les asignaron estructuras.

Sin embargo en otro estudio para la misma reacción anterior (254); el derivado de p.f. 181° dió por hidrólisis óxido de trifenilfosfina, ácido fenilfosfónico y ácido fosfórico:

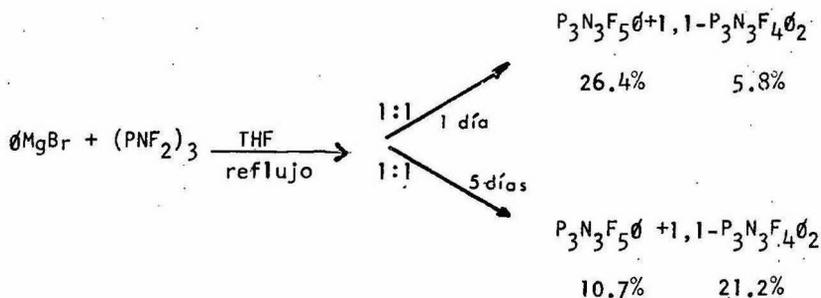


Estos productos de degradación eran incompatibles con la estructura propuesta anteriormente; en realidad eran incompatibles con un anillo octagonal. Por lo que se demostró (254) que este compuesto particular era el resultado de una contracción del anillo (Xb).

Todos estos resultados se pueden racionalizar aplicando el doble carácter electrófilico y nucleofílico de los reactivos de Grignard y en especial la gran afinidad del magnesio por el nitrógeno. No hay duda de que la contracción del anillo se debe a una reacción que abre el anillo octogonal, seguida de otra de cierre cíclico. Al otro isómero ( $\text{N}_4\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_4$ ), aunque basado en un anillo octogonal con grupos fenilo geminales, es probable que también se le asignara una estructura incorrecta. De acuerdo a los datos actuales es más proba-

ble que sea un isómero de posición (77).

Se han obtenido el  $P_3N_3F_5\theta$  y  $P_3N_3F_4\theta_2$  geminal de la reacción del  $\theta MgBr$  y el  $(PNF_2)_3$  en THF con distintos rendimientos, (255).



El difenil Magnesio reacciona con los clorofosfacenos para dar una mezcla de derivados cíclicos y lineales (256).

Es bien conocido que la sustitución de uno o los tres átomos de cloro del  $PCl_3$  por reactivos organometálicos es relativamente fácil y que las dificultades se presentan al tratar el diderivado. La protección de uno de las tres posiciones por un grupo dimetilamino y la reacción con un reactivo organometálico, seguido de la sustitución del grupo dimetilamino con cloruro de hidrógeno bajo condiciones cuidadosamente controladas da dialquilclorofosfina  $H_2PCl$  (257). Esta reacción fue aplicada al 2,4,6-tricloro-2,4,6-trisdimetilaminociclo--trifosfaceno, cuya configuración ya ha sido establecida (85,86), obteniéndose así el derivado  $N_3P_3Me_3(NMe_2)_3$  que con una reacción de Grignard,  $HCl$  (g) anh. en xileno y en reflujo se obtuvo el 2,4,6-tricloro

2,4,6-trimetilciclotrifosfaceno, que es sólido (258).

b).- Reacciones con Reactivos Organolitio.

Una gran variedad de compuestos organolitio reaccionan con el  $(\text{NPCl}_2)_3$ . La reacción de éste con n-butillitio toma lugar a  $-30^\circ$  obteniéndose sólidos y aceites viscosos de puntos de fusión indefinidos.- El peso molecular varía de 1000 a 3500 y el grado de butilación n-Bu:P de aproximadamente 1:1 a 2:1. Todos estos productos son solubles en benceno y algunos en éter de petróleo. (10).

El  $(\text{NPCl}_2)_3$  con  $\phi\text{Li}$  se obtiene solo una pequeña parte de producto sustituido y fenilado (61); en cambio el  $(\text{NPF}_2)_3$  si reacciona para dar mono, tri, tetra y pentafenilfluorociclotrifosfacenos (259, 246, 260, 261). Asi como otros arilderivados con otros organolitiocompuestos (266). El m- y p-tolillitio reacciona con el  $(\text{NPF}_2)_3$  para dar los correspondientes monoaril-derivados (260).

Con el fenillitio, no parece ser claro su marcada preferencia por los reemplazamientos geminales, no-geminales, cis o trans; y el grado de sustitución es controlado por la proporción molar de los reactantes (246, 261). Sin embargo la bisarilación favorece el derivado cis no geminal; lo que se ha sugerido, sea una consecuencia de un efecto cislabilizador por el átomo de fluor de la unidad  $\text{PF}_2$  (246).

El  $\text{MeLi}$  reacciona con  $(\text{NPF}_2)_3$  por un camino predominantemente geminal (262,263,264). Con el tetrámero, la sustitución de los ocho

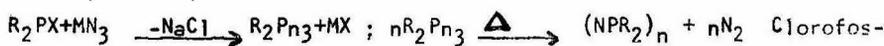
cloros solo se realiza en un 70%, pero una reacción de adición competitiva con  $(NPF_2)_5$  reduce el rendimiento de  $(NPM_e)_5$  y detiene la conversión del  $(NPF_2)_3$  a derivados con más de dos grupos de metilo.

El n-BuLi también reacciona con  $(NPF_2)_{3,4}$  para dar productos - principalmente monosustituídos (265).

El  $(NPF_2)_3$  reacciona con  $\theta-C\equiv C-Li$  por un mecanismo predominantemente geminal para dar  $N_3P_3F_5C\equiv C\theta$  el cual con  $Co_2(CO)_8$  da un complejo  $Co_2(CO)_6(N_3P_3F_5C\equiv C\theta)$  (267).

#### D).- Síntesis de Fosfacenos a partir de azidas de Sodio trivalentes.

La preparación de Fosfaceno tanto cíclicos como lineales por este método representa el avance más significativo como proceso de -- síntesis, desde el descubrimiento del método amonolítico. Derivados - del fósforo que son inestables a altas temperaturas de reacción ó a - la acción de cloruro de hidrógeno o amoniaco líquido, pueden ser pre- parados tratando un compuesto de fósforo trivalente con una azida metá - lica para dar azidofosfina, la cual no se aísla usualmente y la poli- merización ocurre al calentarla. Es probable que esta reacción envuel - va un mecanismo por el cual el grupo azido es atacado por el par li- bre de electrones del fósforo nucleofílico el cual se vuelve pentava- lente (206,207).

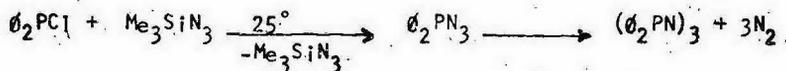


fina (M=Na ó Li).

Las azido fosfinas pueden ser detonadores violentos y deben -- ser manejados con el cuidado apropiado (12). Por ejemplo la bis(tri-- fluorometil)azidofosfina,  $(CF_3)_2 PN_3$ , formada del  $(CF_3)_2 PCl$  y azida -- de Litio detona aún a temperatura de nitrógeno líquido (208). Sin em-- bargo la descomposición lenta de este material a  $50-60^\circ(37mm)$  da un -- polímero de composición  $[NP(CF_3)_2]_n$ .

En otros casos, el aislamiento de la azida fosfina es incesa-- ria, ya que la adición de azida de sodio a la clorofosfina a elevadas -- temperaturas, descompone el intermediario que se forme. Por este cami -- no el PBr, puede convertirse a  $(NPBr_2)_n$  (206).

La fenildiclorofosfina  $\phi PCl_2$  da  $[NP(Cl)\phi]_n$  (206), la difenil-- clorofosfina  $\phi_2 PCl$  da  $(NP\phi_2)_4$  (206, y una mezcla de  $\phi_2 PCl$  y  $\phi PCl_2$  da el tetrámero no-geminal  $N_4P_4Cl_2\phi_6$  (269). La  $\phi_2 PCl$  reacciona con tri -- metilsililazida para dar  $(NP\phi_2)_3$  (270).



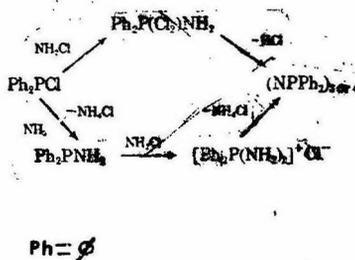
#### E).- Reacciones Varias:

Clorociclofosfacenos en películas delgadas no reaccionan duran -- te 40Hrs. de irradiación con luz ultravioleta de arco de mercurio, -- sin embargo en presencia de hidrocarburos usados como solventes, pare -- ce existir alguna reacción (271). No se obtuvieron los compuestos pu -- ros, pero el análisis de los productos indicó, que algunos átomos de-

cloro habiéndose reemplazados por residuos de hidrocarburo. Es probable que la reacción proceda de un mecanismo de radicales libres. Los autores sugieren que los anillos de fosfacenos no cambiaron.

También se observó reacción con el solvente durante un estudio de polimerización de clorofosfaceno en benceno, tolueno, xileno y hexano (272). Los productos parecen ser similares a los mencionados antes, pero sugieren los autores que la sustitución va acompañada por el rompimiento del anillo de fosfaceno. En la ausencia de oxígeno no se observó reacción. Los autores postulan un mecanismo vía radicales libres.

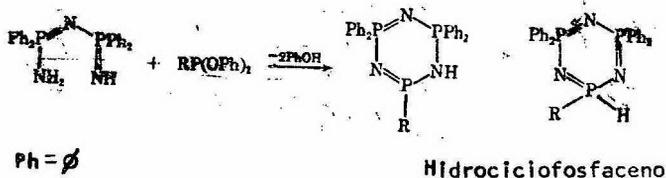
La Cloroamina ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ) o cloroamina y amoníaco reacciona con difenilclorofosfina para dar fenilciclofosfacenos (273,274,275). Dos mecanismos diferentes pueden proponerse dependiendo de la ausencia o presencia de amoníaco (12). Cuando se usa con amoníaco, una mezcla de --



cloraminas y amoníaco es burbujeada a través de una solución de difenilclorofosfina en *s*-tetracloroetano.

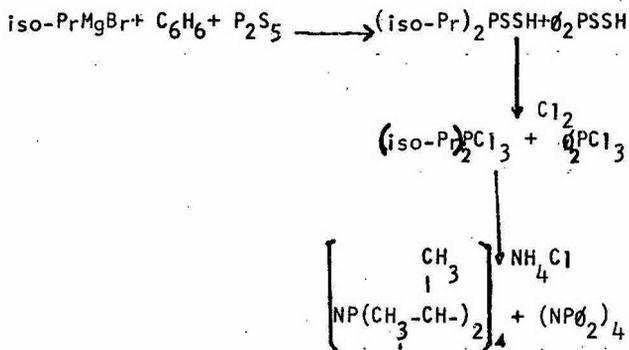
El cloruro de dimetildiaminofosfonio  $\left[ \text{Me}_2\text{P}(\text{NH}_2)_2 \right]^+\text{Cl}^-$  puede ser pirolizado a  $200^\circ$  para eliminar  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y forma poli(dimetilfosfaceno),  $(\text{NPMe}_2)_n$ , con un grado de polimerización es de  $\approx 120$  unidades de monómero (276).

El fosfaceno lineal  $\text{NH}_2-\text{P}\phi_2=\text{N}-\text{P}\phi_2=\text{NH}$  reacciona con una fosfinita  $\text{RP}(\text{O}\phi)_2$  de acuerdo a la ecuación: (277)



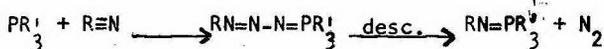
El fosfaceno lineal anterior también reacciona con tris (dimetilamino)fosfina para dar hidrofosfaceno (278). El compuesto  $\left[ \phi(\text{H}_2\text{N})\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{P}(\text{NH}_2)\phi \right] \text{Cl}$  reacciona con el  $\text{PCl}_5$  a  $80-140^\circ$  para dar  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\phi_4$  de p.f.  $142-3^\circ$  (279).

La obtención de octaisopropilciclotetrafosfaceno y de octafenilciclotetrafosfaceno ha sido reportada a través de una secuencia de reacciones. Partiendo de bromuro de isopropilmagnesio, benceno y pentasulfuro de fósforo (281):



#### F).- Los Monofosfacenos.

Fueron descubiertos en 1920 por Staudinger y sus colaboradores (198,199,282,283). Son formados por la reacción de fosfinas terciarias y azidas alquílicas, arílicas, que al reaccionar, forman fosfacidas inestables  $\text{RN}=\text{N}-\text{N}=\text{PR}'_3$  que descomponen a fosfacenos  $\text{RN}=\text{PR}'_3$ :



La reacción es más vigorosa en la formación de los alquil que en los arilfosfacenos (282,283,148). Estudios de cinética, indicaron una reacción de segundo orden, para una serie de azidas fenil para-sustituidas. Los grupos que quitan electrones como el  $-\text{NO}_2$ , incrementa velocidad de la reacción, mientras que grupos que los ceden como el  $-\text{NMe}_2$  decrecen la velocidad de la reacción (284). La facilidad de eliminación de  $\text{N}_2$  es función pues de la naturaleza de R (284-290).

Las fosfinas terciarias y el ácido hidrazoico (282), cloramina

(291-294); o el ácido hidroxilamino-0 sulfónico (291,295) dan compuestos de adición de fosfacenos considerados como sales de aminofosfonio  $\left[ R^1R^2NPR_3 \right]^+ X^-$ . Los fosfacenos libres se obtienen al tratar dichas sales con amoníaco (296), sodamida en amoníaco líquido (282,292-297,-300), o con hidruro de magnesio (293).

La reacción de los trifenildihalogenofosforanos con aminas aromáticas primarias en la presencia de piridina dan sales de aminofosfonio, pero en la presencia de  $Et_3N$  se han obtenido Monofosfacenos --- (298,299).



Reacciones similares con diaminas aromáticas dan bisfosfacenos (10).

La reacción de trifenildihalogenofosforanos ( $\phi_3PX_2$ ) con amoníaco, aminas alifáticas primarias, hidracina y fenilhidracina dan sales de aminofosfonio, aún en la presencia de  $Et_3N$  (299).

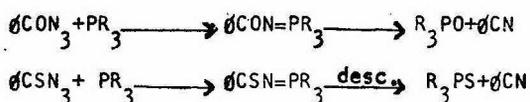
Las sales de aminofosfonio se preparan de los fosfacenos, por la adición de haluros de hidrógeno (87,292,301,299,282,302), o con haluros de alquilo. La descomposición a alquilofosfacenos y haluros de alquilo sucede cuando se calientan las sales (83,299).

La basicidad de los fosfacenos decrece con los sustituyentes del nitrógeno: alquilo > arilo > acilo. Las sales de aminofosfonio solubles, por ej: cloruros, pueden convertirse a sales poco solubles. Por ej: picratos y percloratos.

El compuesto  $(H_2NP\theta_3)OSO_3H$  se ha convertido por medio de metanol a ebullición al ester metílico  $(H_2NP\theta_3)OSO_3Me$ , y por medio del cloruro de benzoilo al 1-benzoilfosfaceno,  $\theta CON=P\theta_3$  (295).

La fosfinas tericarias calentadas con NO-dibenzoilhidroxilamina,  $\theta CONHOCO\theta$ , también dan 1-benzoilfosfacenos,  $\theta CON=PR_3$  (302).

Los monofosfacenos en los cuales están unidos el hidrógeno, -- grupos laquilo o arilo al nitrógeno son térmicamente estables y pueden usarse con ellos, la destilación o la sublimación. Los monofosfacenos en los cuales, grupos arilo están unidos al nitrógeno, descomponen por calentamiento a óxidos de fosfinas y nitrilos orgánicos. Los derivados tioacilos no se pudieron aislar, debido a que ocurre descomposición con el desprendimiento de  $H_2S$  (83,293,294).

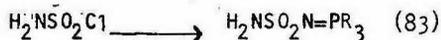
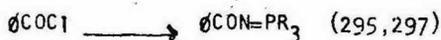
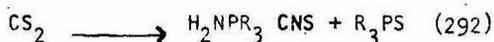
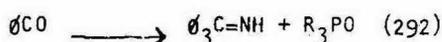
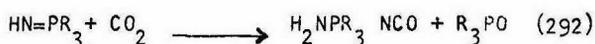
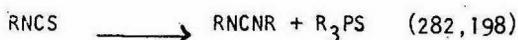
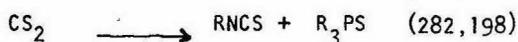
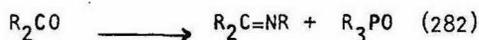
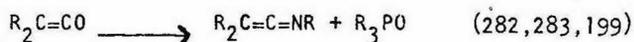
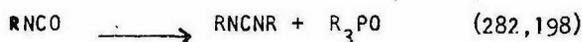
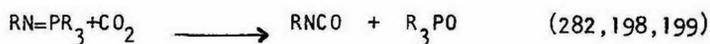


Los monofosfacenos se hidrolizan a óxidos de fosfinas y derivados amino (297,284,299,282,198).

Las sales se comportan de manera similar, pero son más estables normalmente (83,295,294) e incrementan su estabilidad a la hidrólisis, si el fósforo contiene un sustituyente arilo más que un alquilo (10). La estabilidad decrece en orden de sustituyentes del nitrógeno acilo > arilo > alquilo (10).

Los monofosfacenos reaccionan rápidamente con dobles enlaces -

acumulativos del tipo de dióxido de carbono e isocianatos, pero lo hacen menos rápidamente con dobles enlaces aislados o conjugados, donde se necesitan altas temperaturas. También reaccionan con los haluros de ácido



Los compuestos  $\text{RN}:\text{PX}_3$  (donde  $\text{R}=\text{FSO}_2, \text{ClSO}_2, \text{ClSO}$  ó  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5$ ;  $\text{X}=\text{F}$  ó  $\text{Cl}$ ) reaccionan con  $\text{Me}_3\text{SiR}'$  (donde  $\text{R}'=\text{NMe}_2$  ó  $\text{NCS}$ ) para dar  $\text{RN}:\text{PX}_n\text{R}'_{3-n}$  (siendo  $n=2$  ó  $1$ ) con rendimientos de 12-17% para  $\text{R}'=\text{NCS}$  y 60-90% para  $\text{R}'=\text{NMe}_2$

$$\text{RN}:\text{PX}_3\text{SiR}' \longrightarrow \text{RN}:\text{PX}_n\text{R}'_{3-n} \quad (303)$$

$RN=PX_3$  (donde  $R=MeSO_2, ClSO_2, P_3N_3F_5$ ;  $X=Cl$  ó  $F$ ) reaccionan con  $MeOH$  ó  $EtOH$ , para dar O-Alquil ésteres  $RN=PX_2OR'$  ( $R' = Me, Et$ ) que después con la adición de  $Et_2O$  para dar N-alquilésteres  $RN(R')P(O)X_2$ . En cambio para los compuestos  $P_3N_3F_5N=PX_3$  con doble enlace en la cadena lateral no se observaron rearrreglos, ya que según parece el  $P_3N_3F_5$  estabiliza dicha cadena. (304).

De la hidrólisis, alcoholisis y reacciones de rompimiento Si-N la reactividad decrece en la serie:  $-N=PF_2Cl > -N=PF_3 > -N=PCl_3 > -N=PF_2NMe_2, -N=PCl_2NMe_2 > ClSO_2N=PX_3 > FSO_2N=PX_3$  (304).

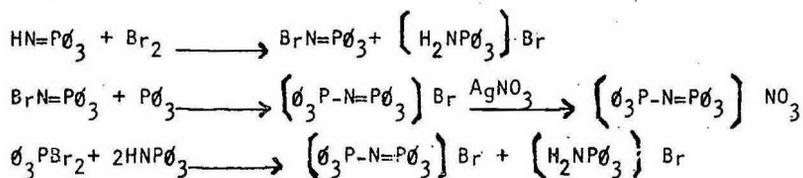
La reacción de la trifenilfosfina con el ácido p-azidobenzoico da el fosfaceno  $P-HOCOC_6H_4N=P\phi_3$  y una poliamida con fosfaceno al final de la cadena, la cual se forma también por la pirólisis del fosfaceno (299).

El uso de monofosfacenos en la introducción de grupos de amina primarios a compuestos orgánicos ha sido aplicado a la síntesis de aminoácidos (83,284).

El 2,2,2-trifenilfosfaceno fué convertido por los halógenos a una mezcla conteniendo el 1-halogenofosfaceno  $XN=P\phi_3$ , el cual reacciona con trifenilfosfina para dar una sal tipo bromuro, estable al ácido hirviendo y que descompone lentamente el álcali hirviendo.

La reacción con  $AgNO_3$  dió el correspondiente nitrato (10). Se

ha sugerido que los compuestos  $NP_2X_7$  ( $X=Cl, Br$ ) deben tener estructuras análogas, y la gran estabilidad a la hidrólisis del complejo catión fue atribuida a una estructura de resonancia. El mismo compuesto ha sido obtenido de la reacción de trifenildibromofosforano ( $\phi_3PBr_2$ ) y 2,2,2-trifenilfosfaceno:



Productos similares, se han obtenido de las reacciones de los 1-halogenofosfacenos con trifenilarsina y sulfuros de alquilo (83,301).

Un número de fosfacenos donde la unidad N-P es parte de una estructura orgánica cíclica se han preparado (305).

Para una información más detallada sobre monofosfacenos puede consultarse Allcock, H.R. "Phosphorus-Nitrogen Compounds". (100).

IX.- Derivados de Fosfacenos Conteniendo Enlaces Nitrógeno Fósforo extracíclicos.

A).-- Amonólisis:

La amonólisis del  $(NPCl_2)_3$  fué investigada por Stokes, quien aisló el derivado diamino  $N_3P_3Cl_4(NH_2)_2$  (13,14); el análogo bromuro también ha sido reportado  $N_3P_3Br_4(NH_2)_2$  (247).

Pequeñas cantidades del primero se han aislado de la reacción del  $NH_3$  (g) con  $PCl_5$  en solución de  $CCl_4$  (175).

Así pues por la acción directa del amoníaco sobre los halogenofosfacenos se forman estos derivados de enlaces N-P exteriores -- que son productos sólidos blancos (14,15,29,35,39,43,85,175,247,306, 307,308,309,310).

El patrón de sustitución para el reemplazamiento del cloro -- por el  $NH_3$  es geminal en el caso de  $(NPCl_2)_3$  (311,312), y no-geminal para el caso del  $(NPCl_2)_4$  (313). Así el amoníaco reacciona con  $(NPCl_2)_3$  bajo condiciones suaves para dar bis y hexaquisaminofosfacenos  $N_3P_3Cl_4(NH_2)_2$  y  $[NP(NH_2)_2]_3$  (29,35,308)

El  $(NPCl_2)_4$  da derivados bis, tetrakis, octakis con el amoníaco. Los derivados totalmente amonolizados se disuelven en agua -- y descomponen en solución (12).

Los productos de los halogenociclofosfacenos con el amoníaco, son productos de gran estabilidad térmica y química. (314); son in-

solubles en la mayoría de los solventes orgánicos excepto en ácido acético glacial en el cual existe una pequeña reacción (308,315).

Se han obtenido amidas fosfonitrílicas cíclicas (316), a partir de los halogenuros cíclicos de fosfacenos de fórmula general  $(PN(OAr)_x X_y)_n$  ( $x+y=2$ ;  $n=3-17$ ;  $Ar=arilo$ ;  $X=Cl, Br, F$ ). Al tratarlos con amoníaco o una amina primaria obteniéndose así los derivados  $(PN(OAr)_x(NH_2)_y)_n$ .

La amonólisis del  $N_3P_3O_2Cl_4$  da un derivado diamino,  $N_3P_3O_2Cl_2(NH_2)_2$  y un tetraderivado  $N_3P_3O_2(NH_2)_4$ , del cual existen en dos diferentes modificaciones cristalinas de diferente punto de fusión (10). La total amonólisis es lenta y un compuesto polimérico mezclado con  $NH_4Cl$  se aisló como intermediario (240).

La basicidad de los amonofosfacenos es comparable con la de las aminas que le dieron origen, y se forman compuestos de adición con una molécula de cloruro de hidrógeno aún en la presencia de amoníaco (214,215,309,315).

La adición de más de una molécula de cloruro de hidrógeno a la molécula, aparece cuando se agrega un exceso de ácido (62,214).

Se debería esperar que dichas sales regeneraran el aminofosfaceno del que provenían, al tratarlas con amoníaco, o aminas primarias, secundarias o terciarias pero estas sustancias poliméricas se comportarían diferente con cada base (10).

El aducto  $N_3P_3(NH_2)_6.HCl$  se formó al tratar el  $(NPCl_2)_3$  con amoníaco líquido en un autoclave, usando dioxano como solvente (este solvente aumenta la velocidad de la reacción) (309). Este mismo aducto se formó al hacer reaccionar  $N_3P_3(NH_2)_6$  con cloruro de amonio: --  

$$N_3P_3(NH_2)_6 + 6NH_4Cl \rightleftharpoons N_3P_3(NH_2)_6.HCl + 5NH_4Cl + NH_3$$
 este aducto es soluble en agua pero insoluble en solventes orgánicos (309).

El polímero  $(NPCl_2)_2$  con amoníaco induce a ligaduras cruzadas de las cadenas de fosfacenos, mientras que con  $(C_2H_5)_2NH$ ,  $CH_3\emptyset NH$  ó con  $\emptyset_2NH$  no existe sustitución (318).

El  $(NPF_2)_3$  reacciona con el amoníaco, para dar pentafluoraminociclotrifosfaceno  $P_3N_3F_5NH_2$  de p.f. 59.5 y p.eb. 154° (319). Y el  $(NPF_2)_4$  lo hace para dar el  $P_4N_4F_7NH_2$  (320). El  $(NPBr_2)_3$  reacciona con  $NH_3$  en  $Et_2O$  para dar el diamino derivado  $N_3P_3Br_4(NH_2)_2$  (321).

#### B).- Aminólisis.

Dentro de la química de los halogenofosfacenos, es quizá la aminólisis la reacción más estudiada. Los primeros experimentos fueron descritos por Hoffman (322,323) y Couldridge (171). Luego se continuó la investigación (28,324,325) y se observó que la aminólisis completa es difícil para aminas que tienen sustituyentes grandes (326).

Patrones de sustitución para el reemplazamiento de halógeno en el --

$(NPCl_2)_{3,4}$  por las Aminas:

Amina	Fosfaceno	Patrón de Sustitución	Referencia
$CH_3NH_2$	$(NPCl_2)_3$	geminal y no geminal	311,312
$C_2H_5NH_2$	$(NPCl_2)_3$	no-geminal	329
$1-C_3H_7NH_2$	$(NPCl_2)_3$	geminal y no-geminal	330
tert- $C_4H_9NH_2$	$(NPCl_2)_3$	geminal	331
$C_6H_5NH_2$	$(NPCl_2)_3$	geminal	332,333,398
$C_6H_5NH_2$	$(NPCl_2)_4$	no-geminal (frans)	268
$(CH_3)_2NH$	$(NPCl_2)_3$	Princ. no-geminal	334,379
$(C_2H_5)_2NH$	$(NPCl_2)_n$	no-geminal	335
$C_6H_{11}N(CH_3)H$	$(NPCl_2)_4$	no-geminal (B-trans)	336
$C_5H_{10}NH$	$(NPCl_2)_3$	princ.no-geminal	337
$OC_4H_8NH$	$(NPCl_2)_3$	no-geminal	338-340
$C_2H_4NH$	$(NPCl_2)_3$	geminal	344,345
$(CH_3)_2NH$	$(NPCl_2)_4$	geminal y no-geminal	380
$C_4H_8NH$	$(NPCl_2)_3$	princ. no-geminal	341-343

Una gran cantidad de aminas primarias y secundarias reaccionan con el  $(NPCl_2)$  para dar los aminofosfacenos  $N_3P_3Cl_{6-n}(NR_2)_n$  ( $n=1-4,6$ ) (86,307).

En 1961 Kropacheva reportó los piperidínofosfacenos  $N_3P_3Cl_{6-n}(NC_5H_{10})_n$  ( $n=1-6$ ).

Las aminas primarias con grupos alquilo sin ramificación dan productos totalmente aminolizados a temperaturas cercanas a la del ambiente, y las aminas primarias con grupos alquilo ramificadas dan productos parcialmente aminolizados bajo las mismas condiciones de reacción (10). Y se necesitan mayores temperaturas para lograr un completo reemplazamiento. En éter en reflujo, la isopropilamina y t-butilamina dan rendimientos excelentes de tetraminoderivados (10) (La total sustitución ocurre solo bajo presión a 140-180° en benceno a ebullición (353)). El hexaisopropilaminociclotrifosfaceno se obtuvo al calentar en tubo cerrado a 120° el diclorotetraisopropilaminociclotrifosfaceno con exceso de la amina. En cambio el tetra-t-butilamino derivado con exceso de la amina correspondiente no reacciona aún en las mismas condiciones, pero sí es colocado con metilamina da el tetrakis-t-butilaminobismetilaminociclotrifosfaceno. Lo que indica la importancia de efectos estéricos en este tipo de reacción. Estos efectos se ven aún más pronunciados con las aminas secundarias. Así, temperaturas de 60-80° son necesarias para una reacción completa con dimetilamina y piperidina, pero reacciones en tubo cerrado, no siempre producen derivados de fosfacenos totalmente sustituidos de aminas mayores. (86).

Los clorofosfacenos reaccionan con ésteres de aminoácidos para dar aminofosfacenos sustituidos (346,362). Así el  $(\text{NPCl}_2)_3$  reacciona con  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ ,  $\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ , para dar los derivados monosustituidos (377).

El usar solventes adecuados (éter o hidrocarburos por ejemplo) puede también ayudar al grado de sustitución que convenga; así se puede obtener el pentacloroalquilaminociclotrifosfaceno, etc. (350)

Estudios de cinética indican que la reacción de la sustitución del primer átomo de cloro del  $(\text{NPCl}_2)_4$  por la dietilamina indican que la reacción es de 100 a 1000 veces más rápida, que en el caso del  $(\text{NPCl}_2)_3$ . lo que afirma de nuevo la importancia de los efectos estéricos (347,352).

Los clorhidratos del hexaaminociclotrifosfaceno se forman en la presencia de un exceso de la aminaalquímica primaria correspondiente (215); por el contrario con los octaaminociclotetrafosfacenos nunca pueden aislarse sus clorhidratos (11).

Las reacciones del clorociclotetrafosfaceno y cantidades estequiométricas insuficientes de la dimetilamina, dietilamina, isopropilamina, t-butilamina etc. conducen a una sustitución parcial de los cloros (84, 65, 338,354-357,349).

La basicidad de los aminofosfacenos sustituidos es comparable a la de las aminas libres (358, 214, 359).

En la reacción de los halogenofosfacenos con las aminas; un -- exceso de éstas funciona como aceptor del haluro de hidrógeno que se desprenden.

Con anilina y anilinas sustituidas usando solamente condiciones suaves, se han obtenido tanto productos parciales como totalmente -- sustituidos (21,62,268,332,360,361).

La dimetil amina reacciona con  $(NPCl_2)_3$  para dar mono (350, -- 363,364), bis (363, 327, 334), tris (363,334), tetrakis (334,365) y -- hexakis (dimetilamino) (334) derivados. Pero la obtención de éste último necesita exceso de la amina en xileno a ebullición (86). La dietilamina forma derivados análogos (350,353); en cambio la di-sec-butilamina es casi inerte con el  $(NPCl_2)_3$ , aún después de tratamiento -- drástico (353). Como ya se mencionó, los efectos estéricos pueden ser los responsables, aunque la fuerte tendencia a ceder electrones al -- fósforo de la unidad amino puede también retardar el ataque por un segundo nucleófilo (12). La difenilamina y N-metil-anilina se comportan de una manera similar (360).

La sustitución de  $(NPCl_2)_4$  por la dimetilamina a  $-78^\circ C$  da ---- compuestos no-geminalmente sustituidos  $P_4N_4Cl_n(NMe)_{8-n}$  ( $n=2-6$ ) (379, -- 386). Aunque bajo otras condiciones se han obtenido tanto derivados -- geminales como los no-geminales (380).

Cuando el  $P_4N_4Cl_8$  y  $P_4N_4Br_8$  reaccionan con 2,4 ó 6 moles de --

$\text{Me}_2\text{NH}$  la cromatografía en capa fina revela 5 isómeros de  $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_6$  ---  $(\text{NMe}_2)_2$ , también el  $\text{P}_4\text{H}_4\text{Cl}_7\text{NMe}_2$  y el  $\text{P}_4\text{N}_4\text{Br}_6(\text{NMe}_2)_2$ . (385).

El  $(\text{NPCl}_2)_3$  reacciona con la fenilhidrazida ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ ) a  $20^\circ$  en éter para dar el bis-trans-derivado no-geminal (381), el cual reacciona con la dimetilamina para dar  $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NMe})_4(\text{NHNH}\text{C}_6\text{H}_5)_2$  de p.f.  $166-7^\circ$  -- (381). El  $\text{C}_6\text{X}_2\text{P}_4\text{N}_4$  (donde  $\text{X}=\text{NH}_2, \text{NHMe}, \text{NMe}_2, \text{NEt}_2$ ) se obtuvo al hacer -- reaccionar el  $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{P}_4\text{N}_4$  con la amina correspondiente en  $\text{CHCl}_3$  (382).

La 2-fenilpirrolidona reacciona con el  $(\text{NPCl}_2)_3$  a  $-10^\circ\text{C}$  en presencia de  $\text{ETN}_3$  para dar los mono, bis, tris y tetrakis derivados. Una mayor sustitución no puede realizarse, aún en condiciones más drásticas (384).

El  $(\text{NPCl}_2)_4$  reacciona con  $\text{EtNH}_2$ ,  $\text{PrNH}_2$ ,  $\text{iso-PrNH}_2$  en: a) clorhidrato de amina y sol  $\text{KOH}$ ; b) en  $\text{Et}_2\text{O}$  y agua; y c) en  $\text{Et}_2\text{O}$  seco. - Para dar mono y bis derivados (386).

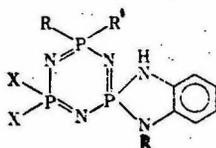
El  $(\text{NPCl}_2)_3$  reacciona con la  $\text{EtNH}_2$  en éter, benceno o cloroforo para dar  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_{6-n}(\text{NHEt})_n$  ( $n=1$  (388), 2 (2 isómeros), 3, 4, 6), -  $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHEt})_6\cdot\text{HCl}$  y  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{NHEt})_3(\text{OEt})$ . (387). Los compuestos  $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NMe}_2)_{6-n}(\text{NHEt})_n$  ( $n=1, 2$  (2 isómeros), 3 (2 isómeros), 4 (3 isómeros), 5) - se prepararon de  $(\text{NPCl}_2)_3$  con  $\text{Me}_2\text{NH}_6$  de  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_{6-n}(\text{NMe}_2)_n$  con  $\text{EtNH}_2$  - (387).

El  $(\text{NPCl}_2)_3$  reacciona con  $\text{NH}_2\text{Bu}$  para dar el monoamino derivado (388). con la n-dodecilamina, n-octadecilamina, n-decilamina, - --

n-hexadecilamina, n-nonilamina, n-undecilamina, n-tridecilamina, n-tetradecilamina, metilheptilamina, n-octilamina, todos ellos de fórmula general  $P_3N_3Cl_5(NHR)$  (389).

El  $(NPF_2)_3$  reacciona con  $MeNH_2$ , el derivado aminodi y tri-disustituidos (390).

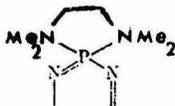
La o-aminoacetoanilida ( $o-H_2HC_6H_4NHAc$ ), reacciona en THF en presencia de  $Et_3N$  con:  $N_3P_3Cl_4RR'$  ( $R=Cl, \emptyset$ ;  $R'=O\emptyset, \emptyset, Cl$ ) (391). Estos productos que contienen grupos  $PClNHC_6H_4NHAc$  reaccionan a  $T > 120^\circ C$  con eliminación del 50% de  $HCl$ , especialmente en la presencia de aminas terciarias. La ciclización intramolecular resultante es un proceso de cinética de 1er. orden con energía de activación de 5.8 Kcal/mol - - (110-30°). Los productos de ciclización pierden  $CO$  a  $300^\circ C$  para dar:



$X = Cl$

( 391 )

La N,N, dimetiletilendiamina reacciona con ciclofosfacenos --  $(NPCl_2)_{3,4}$  y  $(NPF_2)_{3,4}$  para dar imidazolidinas halofosfonitrilicas: - (392)

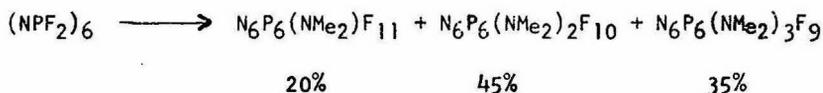
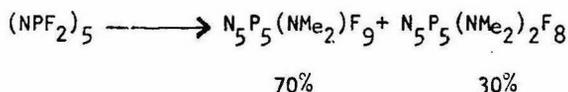
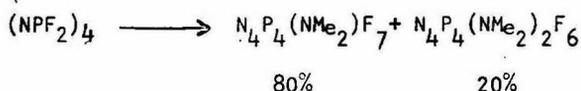


Aunque no consideradas exactamente como reacciones de am



QUIMICA

sis, los aminofosfacenos pueden también obtenerse a partir del dimetilaminotrimetilsilano  $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$  al reaccionar en cantidades equimoleculares, para dar: (394), con  $(\text{NPF}_2)_n$  ( $n=3-6$ ) en cantidades equimoleculares, para dar (394):



Estos mismos fluorocilofosfacenos se hicieron reaccionar con 2 equivalentes anhidros de  $\text{Me}_2\text{NH}$  en  $\text{Et}_2\text{O}$  a  $0^\circ\text{C}$ , dando los mismos compuestos anteriores y además al  $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NMe}_2)_2\text{F}_4$ . El espectro de RMN de los derivados di- y más altamente sustituidos, prueban que la sustitución sucesiva de los grupos  $\text{NMe}_2$  toma lugar no-geminalmente. (393,394).

A partir de dichos aminoderivados se pueden obtener los correspondientes cloruros y bromuros con  $\text{HCl}_{\text{liq}}$  ó  $\text{HBr}$  a  $25^\circ$  con rendimientos casi cuantitativos, de fórmula general:  $\text{N}_n\text{P}_n\text{F}_{2n-1}\text{X}$  (donde  $\text{X}=\text{Cl}$  ó  $\text{Br}$ - y  $n=3-6$ ) (393,394).

Los ( $\gamma$ -aminopropil)etoxi(trietilsiloxi)silanos  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}--(\text{OEt})_{3-n}(\text{OSiEt}_3)_n$  ( $n=1,2,3$ ) reaccionan con el  $(\text{NPCl}_2)_3$  en benceno pa

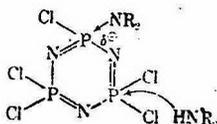
ra dar  $(PN)_3Cl_3 NH(CH_2)_3 Si(OEt)_{3-n} (OSiEt)_n$  ( $n=1,2,3$ ) (395).

El  $(NPF_2)_3$  reacciona con  $(Me_3Si)_2NH$  y  $PCl_5$  para dar cadenas laterales de fosfacenos.

$N_3P_3F_5R$  ( $R=N:PX_2NHSiMe_3, N:PX_2N:PCl_3, N:PX_2N:PCl_2NHSiMe_3$  ó  $N:PX_2N:PCl_2N:PCl_3$ , donde  $X=Cl$  ó  $F$ ) (396).

La piperidina reacciona con  $(NPCl_2)_3$  para dar los mono, bis-, tris, tetrakis y hexaderivados (86,337,383). La piperidina y la pirrolidina dan todos los derivados desde el mono hasta el derivado hexasustituido, bajo condiciones relativamente suaves (338,345,367). La etilenimina reacciona para dar todos los grados de sustitución (344, 345,367).

Tres factores parecen influenciar el patrón de la aminólisis: El primero, es la capacidad de un sustituyente fuertemente electronegativo para generar una carga parcial en el fósforo y así dirigir a un segundo nucleófilo a la posición no geminal;

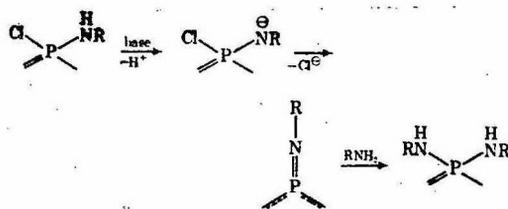


Tal mecanismo explicaría la preferencia no-geminal de la dimetilamina (334), dietilamina (335), N-metilnilina (337), piperidina -

(337,383), morfolina (338-340) y pirrolidina (341-343).

Segundo: el efecto estérico por sustituyentes abultados que estén ya presentes, los cuales inhiben el ataque al átomo de fósforo e inducen a un patrón de sustitución no-geminal. Los grupos amino abultados, tales como el dimetilamino, dietilamino, N-metilnilino ó piperidino, se esperaba que se comporten de esta manera.

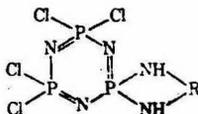
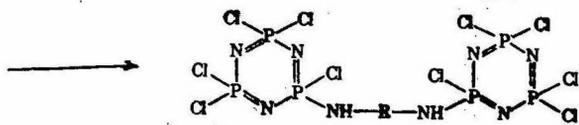
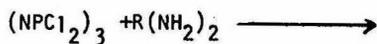
Tercero: La sustitución geminal por la terbutilamina ó por el amoníaco, puede considerarse como una consecuencia de la pérdida de un protón del grupo amino sustituyente y la formación de un intermediario imino (311,331).

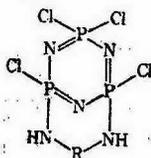


El enlace de Hidrógeno entre la amina que entra y el grupo sustituyente amino primario pudiera también favorecer la sustitución geminal (12). El mecanismo geminal seguido por la etilenimina es difícil de explicar en términos de lo explicado anteriormente.

Un análisis del mecanismo de la aminólisis en términos de la formación de isómeros cis ó trans no-geminales es un problema complejo, particularmente ya que los aminoclorociclofosfacenos pueden dar isomerización cis-trans en la presencia de clorhidratos de aminas -- (366).

La reacción de clorociclofosfacenos con diaminas puede originar la copulación de dos o más anillos de fosfacenos: ("A", "B", "C")

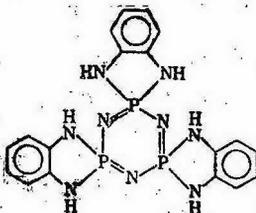




"C"

Las reacciones de copulación ocurren con diaminas meta y para-aromáticas; 4,4' diamino bifenil, 1,5-pentametilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1,8-octametilendiamina, y 4,4' -diaminodiclohexilmetano (368,369).

La O-Fenilendiamina forma derivados spirocíclicos (370, tales como:



Lo mismo que la tiorrea y la N,N'-dimetiletilendiamina (372).

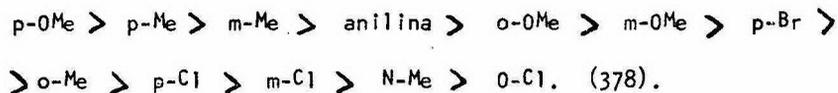
En cambio la etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina dan productos del tipo de "C" (354,371).

Aunque existe cierta ambigüedad sobre este punto. Un mecanismo

bimolecular sincrónico ( $SN_2$ ) para la aminólisis es consistente con muchos de los hechos experimentales. Un estudio de la cinética de la reacción entre la n-propilamina y  $(NPF_2)_{3,4}$ ,  $(NPCl_2)_{3,4}$  y  $(NPBr_2)_{3,4}$  en acetonitrilo a  $25^\circ$  indicó el paso determinante de la velocidad de la reacción, era de 2do. orden (347, 348). Y que dichas velocidades son más rápidas en el caso del tetrámero que en el del trímero (349). Una mezcla de cinéticas de 2do y 3er orden se observaron para el reemplazamiento del primer cloro del  $(NPCl_2)_3$  por la piperidina (374). Sin embargo, un número de experimentos son difíciles de explicar en términos de un simple proceso  $SN_2$ . Por ejemplo, los resultados de reacciones de competencia entre la anilina y etanol con  $(NPCl_2)_3$  sugiere un carácter  $SN_1$  a la reacción (375); Más aún la velocidad de la reacción de la n-propilamina con  $(NPX_2)_{3,4}$  varía con el ligando en el orden  $X-Br > Cl > F$ , (348), ya que es el orden opuesto a lo esperado en base de la magnitud de la carga positiva en el fósforo. Recientemente, estudios de cinética, han sugerido que la aminólisis de los clorociclofosfacenos por la metilamina ó dimetilamina envuelve primero la formación de un complejo de adición clorofosfaceno-amina, que luego descompone con la pérdida de  $HCl$ . (376).

La sustitución nucleofílica del  $(NPCl_2)_3$  con anilinas procede como una reacción de sustitución de tipo  $SN_2$ , siendo la velocidad de la reacción paralela con la basicidad de las aminas. (378).

Las Ctes. de velocidad de reacción aparentes calculadas por los R-derivados de la anilina, son, en el siguiente orden:



C).- Reacciones con Aminas Terciarias.

La sugerencia de que los clorofosfacenos reaccionan con la base terciarias para formar compuestos de fórmula  $\text{NPX}_2 \cdot 2\text{NR}_3$ , parecia poco probable (243,399). Sin embargo el  $(\text{NPCl}_2)_3$  reacciona con  $\text{Me}_3\text{N}$  dando cloruro de trimetilamonio y una mezcla de dimetilaminocloro-derivados,  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_{6-n} \left[ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \right]_n$  (243).

Recientemente también se ha descubierto una nueva e interesante reacción del clorurocianúrico con las dialcoholanilinas (400) y compuestos relacionados en que estas arilaminas actúan como nucleófilos ambivalentes neutros. Se ha observado que mientras el cloruro cianúrico  $\text{N}_3\text{C}_3\text{Cl}_3$  con la N,N-dimetilanilina da sólo productos sustituidos en el nitrógeno, el  $(\text{NPCl}_2)_3$  con la misma amina da sólo 90% de productos sustituidos en el nitrógeno y 10% de sustituidos en el carbono. Mientras que con este fosfaceno la sustitución en el carbono es más acentuada que con el cloruro-cianúrico, la sustitución en el nitrógeno de la amina es todavía predominante (77).

No se ha observado reacción del  $(\text{NPCl}_2)_3$  con la piridina ó --

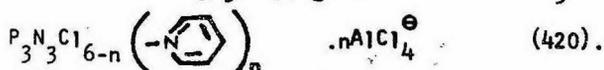
trietilamina, o entre la trimetilamina y el  $(NPF_2)_3$  (10). Sin embargo se ha reportado la formación de un tinte rojo cristalino a partir de  $(NPCl_2)_3$  y piridina y anilina, dicha reacción envuelve la abertura del anillo de piridina (247).

Se ha desarrollado un esquema de reacción, que envuelve la formación de un complejo donador-aceptor, donde la piridina es el donador de electrones D, y el  $(NPCl_2)_3$  es el aceptor A:

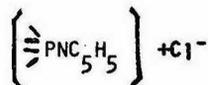


Se sugirió en base de los datos de titulaciones electroquímicas en MeCn con 2.5mM  $HClO_4$  de las soluciones de 2.5mM de piridina mezclada con  $(NPCl_2)_3$  en la relación de (1a(9)):1. En todos los casos el pKa del sistema  $(NPCl_2)_3$ -Piridina es el mismo que el pKa de la piridina (419).

El  $(NPCl_2)_3$  en  $Et_2O$ , piridina y  $AlCl_3$  da:



Las reacciones nucleofílicas de aminas terciarias con derivados de  $(NPCl_2)_3$  dieron un intermediario:



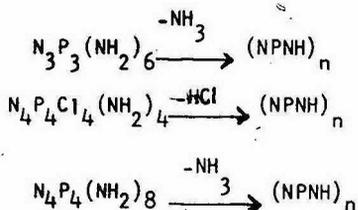
D).- Fosfams (Imino-nitruros de Fósforo).

Los fosfams son sólidos blandos-grisáceos insolubles, formados

de la reacción del  $PCl_5$  con  $NH_3$  (4,5,7,172,205). de fórmula general  $(NPNH)_n$ .

Productos similares se han formado de la reacción de  $NH_3$  ó  $NH_4Cl$  con  $(NPCl_2)_3$  fundido (38,171), o a partir de  $NH_3$  líquido con clorofosfacenos seguido por la descomposición térmica de las amidas resultantes (44, 175,308,315,401). Esta reacción no es reversible -- (402). Compuestos similares se obtienen por la descomposición térmica del tetra-aminotetraclorofosfaceno ó octa-aminociclotetrafosface no (29). Los fosfams también se obtienen por la descomposición térmica del  $\left[PN(NH_2)_2\right]_3$  entre 92-245°C (403).

Estas reacciones se han estudiado con detalle. El análisis -- térmico diferencial y termogravimétrico de la pirólisis del  $\left[PN(NH_2)_2\right]_3$  y  $\left[PN(NH_2)_2\right]_4$  para dar fosfams, muestra que el camino de la reacción y la estabilidad térmica depende marcadamente del material del crisol de pirólisis (315).



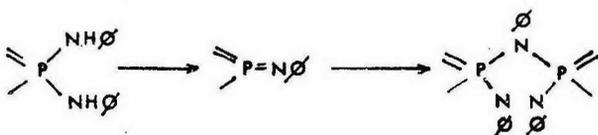
Steger (404), sugiere que los grupos  $P=N-P$  y  $P-NH-P$  se suceden en un orden de espacios irregulares (308,404,405,406,407).

A diferencia de los ciclofosfacenos, los fosfams obtenidos de-

la pirólisis de los diferentes aminofosfacenos, no presentan un espectro de IR definido. Los ciclotetrafosfacenos tienen densidades mayores que sus homólogos ciclotrifosfacenos, y dichas mediciones de densidad, dan un método para distinguir entre los fosfams; lo cual sugiere que las estructuras de anillo de seis y ocho miembros se conserva bajo determinadas condiciones (315).

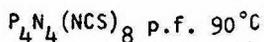
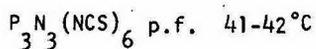
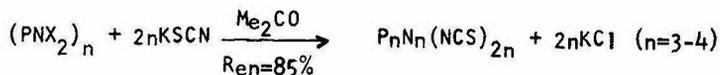
Una mayor descomposición térmica de los fosfams da sucesivamente  $(N_5P_3)_x$  y  $(NP)_x$  (35,41,397). El primero ha sido obtenido calentando  $N_3P_3Cl_4(NH_2)_2$  (38,397).

Se han preparado fosfams conteniendo grupos fenilo, por la descomposición térmica de los anilínofosfacenos (63,322). Los productos iniciales son ligeramente solubles en nitrobenceno y nitrometano, pero se ha concluido que la polimerización se incrementa al calentarlos posteriormente, ya que los productos finales insolubles se formaron sin una posterior pérdida de peso. La reacción con anilina en tubo cerrado, regresó a los materiales reaccionantes sin cambio en el tamaño del anillo (62,315,402).

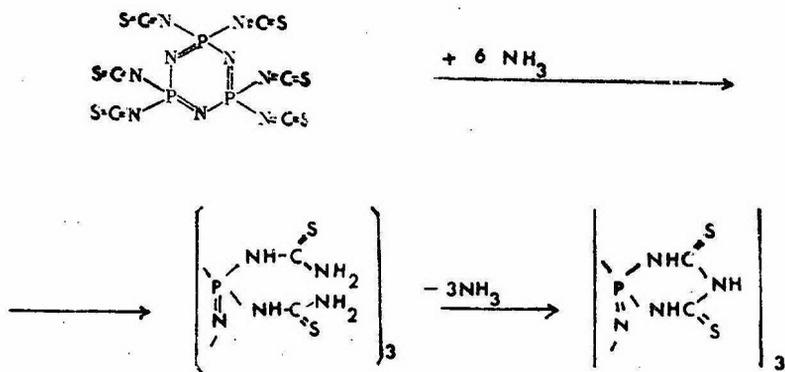


## E).- Isotiocianatos Fosfonitrílicos.

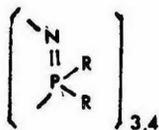
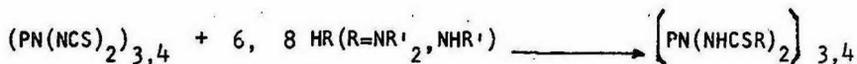
Se obtienen por la reacción de los clorociclofosfacenos con -  
KCNS en solución de acetona a presión y durante un largo tiempo de -  
reflujo (408-413).



El  $N_3P_3Cl_4$  y el  $N_3P_3(OCH_2C_3F_7)_4Cl_2$  tienen reacciones se-  
mejantes (414,415). Los isotiocianatos de los fosfacenos reaccionan-  
con el amoníaco para dar tiocarbamidas derivados, los cuales se ci-  
clizan por desaminación



Los Isotiocianatos reaccionan con aminas primarias para obtener los aminoderivados



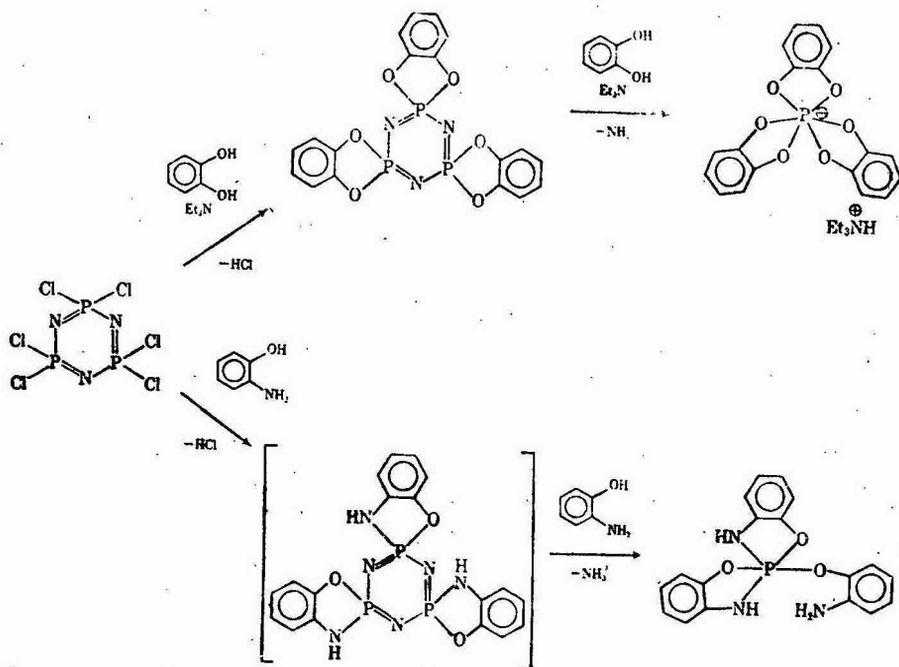
F).- Azido Derivados.

El  $(\text{NPCl}_2)_3$  reacciona con azida de sodio en acetona para formar el hexakis (azido) ciclotrifosfaceno  $\left[ \text{NP}(\text{N}_3)_2 \right]_3$  el cual es un violento detonador (416), el 1,5-dicloro-hexafenilciclotetrafosfaceno da cis- y trans-bis-azido derivados con azida de litio (417,421) en acetone nitrilo hirviendo dando así una reacción de rearme. Y el  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5$  da la azida correspondiente con  $\text{LiN}_3$ ,  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{N}_3$  el cual se usa como un agente productor de  $\text{N}_2$  a altas temperaturas, tiene un p.f.  $153.55.5^\circ$  (de  $\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}$ ) (418).

El 1,5-bis(azido) hexafenilciclotetrafosfaceno reacciona con la trifenilfosfina  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  para dar el  $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_6$   $(\text{N}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2$  (421).

G).- Otras Reacciones con aminas.

El  $(\text{NPCl}_2)_3$  reacciona con el catecol y aminas terciarias ó con o-aminofenol para dar fosforanos (422-425) según el esquema VI en una reacción de degradación del anillo de fosfaceno.



Esquema VI

Esta degradación ocurre siempre y cuando el anillo exocíclico sea menor de 6 miembros (12).

X).- Derivados de los Fosfacenos Conteniendo Enlaces Fósforo Oxígeno

A).- Hidrólisis de los Ciclofosfacenos.

Los Halociclofosfacenos tales como el  $(NPF_2)_{3,4}$ ,  $(NPCl_2)_{3,4}$  y  $(NPBr_2)_{3,4}$  se hidrolizan bastante rápido en medio homogéneo ácido o básico. -- Los productos de reacción son el ácido correspondiente (HCl, HF ó HBr) o la sal, los hidroxifosfacenos tales como  $[NP(OH)_2]_3$  ó 4, los ciclofosfazanos (imidofosfatos, sugeridos por Stokes (15)) y por último fosfatos y amoníaco (16,28,125,161,426,427). En sistemas heterogéneos la hidrólisis puede ser muy lenta.

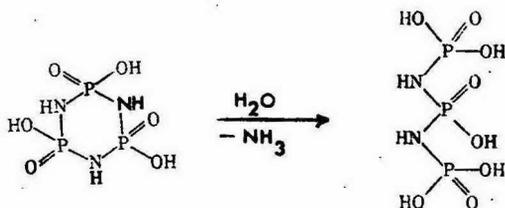
El  $(NPCl_2)_3$  se hidroliza en medio etéreo con KOH durante 60 hrs. de agitación según reporta Nielsen (440, 444). La hidrólisis -- del  $(NPCl_2)_3$  ha sido examinada con detalle (13-16,28,426-429,440). - El paso inicial es el reemplazamiento de los cloros por grupos hidroxilo, para formar el hidroxiciclotrifosfaceno  $[NP(OH)_2]_3$  el cual en medio ácido, tiene la migración de un protón para dar el ac. trimetafosfimidico que es un ciclotrifosfazano (28,322,441-43)



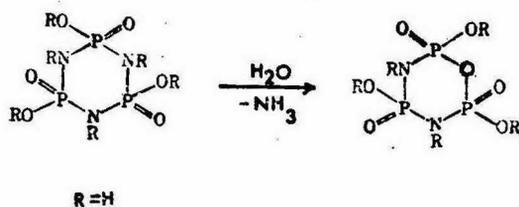
R=H

ac. trimetafosfimidico.  
(ciclotrifosfazano)

La subsecuente hidrólisis de este último puede tener dos alternativas. La primera, ocurre el rompimiento del anillo para dar un fosfazano de cadena abierta.



En medio ácido éste es un proceso lento comparado con una segunda alternativa, la cual envuelve el reemplazamiento de grupos NH- por puentes de oxígeno en el anillo (429-433).

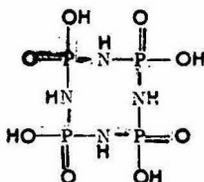


Ambos procesos por último dan ácido fosfórico y amoníaco. Aunque el  $(\text{NPCl}_2)_4$ , se hidroliza más aprisa que el trímico, el producto de hidrólisis inicial  $[\text{NP}(\text{OH})_2]_4$  es considerablemente más estable a la subsecuente hidrólisis que el  $[\text{NP}(\text{OH})_2]_3$ .

El  $(NPF_2)_3$  se hidroliza menos rápidamente que el  $(NPCl_2)_3$  en NaOH metanólico (161,444).

Los Organofosfacenos son generalmente más estables a la hidrólisis que los halofosfacenos. Cuando tanto los grupos fenilo como los cloro, están unidos al mismo anillo, el grupo cloro se quita primero en medio básico. La hidrólisis del  $N_3P_3Cl_5$  y del  $N_4P_4Cl_2O_6$  no geminal en mezclas de agua-piridina dan los hidroxiciclofosfacenos  $N_3P_3(OH)_5$  y  $N_4P_4(OH)_2O_6$  (269,434).

Los Octahalogenociclotetrafosfacenos se hidrolizan más rápidamente que los hexahalogenociclotrifosfacenos (16,161,449). Stokes preparó sales conteniendo 2,4 y en el caso de la plata, ocho átomos de metales. El hidroxioxofosfazano:



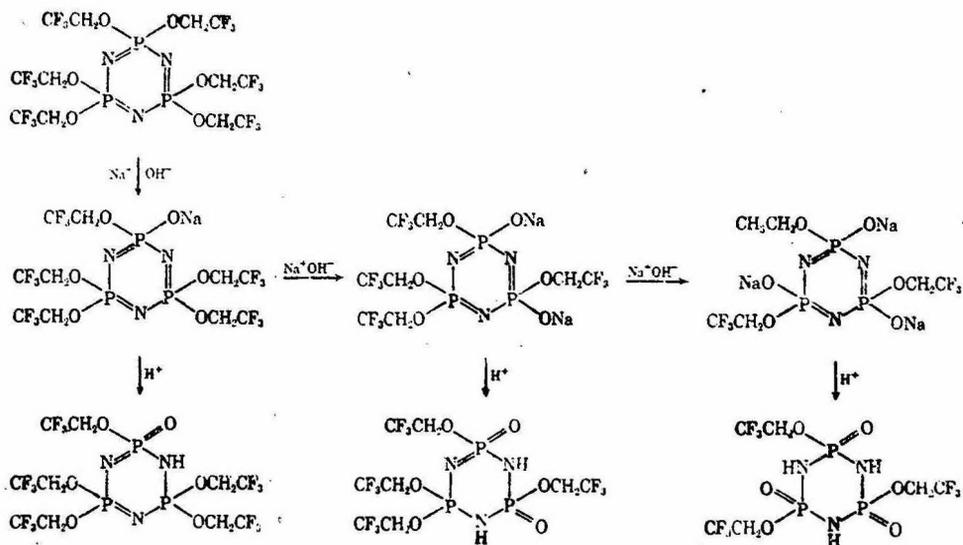
Se ha obtenido con dos moléculas de agua al acidificar el ---  $(NPCl_2)_4$  (16,36,407,451) cuya agua de cristalización la pierde con dificultad (16,37). Su espectro de IR muestra enlaces de hidrógeno. El dihidrato ácido es isomorfo con las sales dipotásicas, di-rúbdica diamónica, y se le ha propuesto una estructura iónica conteniendo ---- iones  $H^+O$  (451). La hidrólisis del  $(NPCl_2)_n$  ( $n=5, 6, 7$ ) han sido tam-

bién investigados (18).

El comportamiento hidrolítico de los fosfacenos fluoroalcoxi--- sustituidos en medio básico, han sido examinados tanto por análisis--- del producto como por técnicas de cinética (435,436).

Compuestos estudiados incluyen  $\left\{ \text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2 \right\}_{3,4}$ ,  $\left\{ \text{NP}(\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2 \right\}_3$  y  $\left\{ \text{NP}(\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_7)_2 \right\}_{3,4}$ . Los pasos iniciales en la reacción de hidrólisis envuelven el rompimiento de los grupos fluoroalcoxi del fósforo como moléculas de fluoroalcohol y con la introducción de unidades de ONa en su lugar. La hidrólisis del  $\left\{ \text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2 \right\}_3$  procede por vía no-geminal (ver esquema VII), y cada una de las sales de oxofosfacenato de sodio formadas pueden convertirse al apropiado fosfazano al tratarlos con ácido. (ver esquema VII)

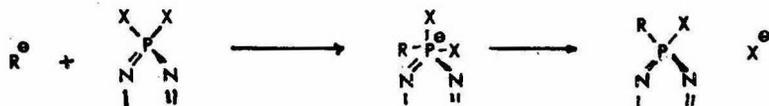
Esquema VII



La sustitución del primer grupo fluoroalcoxi, se encontró que es de 1er. orden tanto en el fosfaceno como en la concentración del ión hidróxido, con la reactividad de los fosfacenos decreciendo en el orden :

$(\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2)_4 > (\text{NP}(\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2)_3 > (\text{NP}(\text{OCH}_2\text{-C}_3\text{F}_7)_2)_4 >$   
 $> (\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2)_3 > (\text{NP}(\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_7)_2)_3$ . Los tetrámeros cíclicos --  
 son más reactivos que los trímeros cíclicos y los trifluoroetoxi derivados son ligeramente más reactivos que los heptafluorobutoxi derivados. Las entropías de activación sugieren que los tetrámeros cíclicos reaccionan más aprisa que los trímeros, ya sea debido a su gran flexibilidad durante su acercamiento a su estado de transición o debido a los diferentes parámetros de activación.

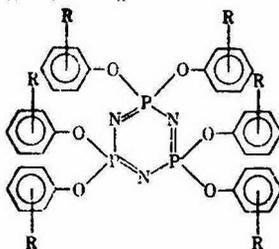
Experimentos con  $\text{H}_2\text{O}$  conformaron que hay rompimientos de enlaces P-OR durante la hidrólisis, más que del enlace PO-R, y que un mecanismo de tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$  es consistente con los datos:



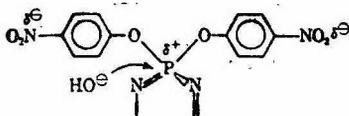
El comportamiento hidrolítico de los ariloxiciclofosfacenos en medio básico ha sido también estudiado (437,438). Los grupos ariloxi son desprendidos del fósforo y reemplazados por unidades de OH ó de  $\text{ONa}$ . Sin embargo, las velocidades de hidrólisis dependen marcadamente de la naturaleza del sustituyente ariloxi. Los Fenoxi o p-metilfenoxi

fosfacenos son extremadamente resistentes a la hidrólisis.

Para compuestos de estructura:

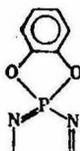


la velocidad de hidrólisis del primer grupo ariloxi con la introducción de un grupo OH, en 25% en volumen en diglima acuosa, varía con los sustituyentes R en el orden  $R = \text{p-NO}_2 \gg \text{m-NO}_2 \gg \text{o-NO}_2 \gg \text{H} \gg \text{p-Me}$  con las constantes de velocidad específica variando el rango de  $5.16 \times 10^{-1}$  a  $6.93 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ . Este comportamiento es consistente con un mecanismo tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$  en el cual la atracción de electrones por R facilita el ataque por el  $\text{OH}^-$  en el fósforo.



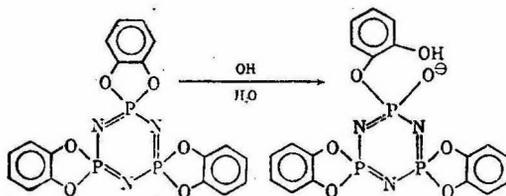
De nuevo experimentos con  $\text{H}_2\text{O}$  <sup>18</sup> confirman que es el enlace P-O-- el que se rompe y no el O-C. Los valores de entropía de activación para esta reacción son muy negativos (-16 a -40 eu), y esto se considera que son evidencia a favor del estado de transición petacoordinado. La sustitución de un segundo grupo ariloxi del anillo de fosfaceno es un paso muy lento, se presume que es debido a la presencia de la unidad P-O-N<sub>2</sub><sup>+</sup> en medio básico.

La presencia de un anillo exocíclico en 5 miembros en el fósforo como:

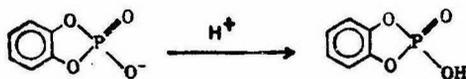


le da una gran susceptibilidad a la hidrólisis del fosfaceno (435, -- 437, 438). Así el compuesto  $N_3P_3O_6$  se hidroliza casi inmediatamente en un medio orgánico-acuoso básico. Aún en medio neutro la reacción es muy rápida.

El mecanismo parece envolver un prerompimiento de un enlace -- P-O para formar un intermediario inestable, que nunca se ha aislado:

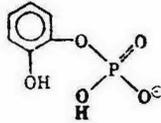


pero en un medio que tenga un bajo contenido de agua (diglima acuosa- 2% en vol.), se puede aislar el fosfato cíclico:

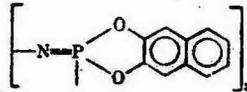


fosfatocíclico.

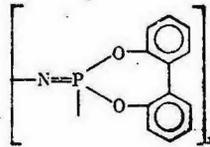
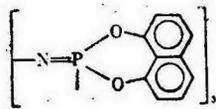
que después de la acidificación se puede obtener su ácido libre. Sin embargo, en un medio que tenga altas concentraciones de agua (diglimal acuosa 25% en vol.), se aísla el fosfato de cadena abierta:



Parece claro que la rápida cte de hidrólisis del  $N_3P_3O_6\theta_3$  es una consecuencia de la liberación de la tensión del anillo exocíclico. Así el compuesto:

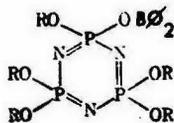


se comporta de una manera similar (435,437,438), pero los compuestos:



son resistentes a la hidrólisis. El paso inicial de la hidrólisis del  $N_3P_3O_6\theta_3$  parece ser un ataque tipo  $SN_2$  por el ión  $OH^-$  en el átomo de fósforo.

El pentabutoxidifenilboroxiciclotrifosfazatrieno:

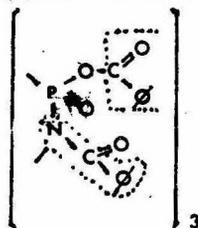


R = Bu

no se hidroliza, ni en agua hirviendo; debido a impedimento estérico (439).

La hidrólisis de ciclotrifosfacenos  $N_3P_3(OAr)_6$  (donde Ar= o- $NO_2C_6H_4$  o p- $NO_2C_6H_4$ ) en medio básico para dar los correspondientes  $N_3P_3(OAr)_5 ONa$  es más rápida que cuando Ar=p-tolil (438).

El  $(NPCl_2)_3$  reacciona violentamente con sales de ácidos carboxílicos (445,508,509), así por ejemplo el benzoato de sodio reacciona en el primer paso para dar:



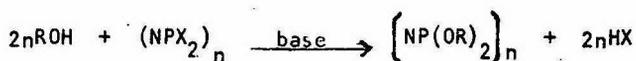
que con otra molécula de  $\text{O}=\text{C}-\text{ONa}$  para dar benzonitrilo  $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ ,  $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$  y trimetafosfato de sodio.

#### B).- Esteres de los Fosfacenos.-

Los Compuestos derivados de los halogenofosfacenos por el reemplazamiento de halógeno por grupos  $-OR$  son considerados como los esteres de los ácidos hidroxifosfacenos hipotéticos. Este reemplazamiento se lleva a cabo por la reacción de un alóxido metálico o de un alcohol en la presencia de un haluro aceptor.

Las reacciones son descritas por las ecuaciones:





Las reacciones son aplicables a los trimeros cíclicos, tetrameros, pentámeros, especies cíclicas mayores, y polímeros de muy alto peso molecular. La mayoría de las reacciones reportadas han usado clorofosfacenos como sustratos, aunque los fluoro y bromofosfacenos reaccionan similarmente.

El alcoholato o fenolato de sodio reacciona con el halofosfaceno en un solvente inerte tal como el éter o tetrahidrofurano, se remueve el cloruro de sodio, y el producto es aislado de la solución. Al mismo tiempo, una amina terciaria, tal como la  $\text{Et}_3\text{N}$  ó piridina, se usa junto con el alcohol, fenol, o mercaptano para generar el anión nucleofílico, y el clorhidrato de la amina precipita de la solución. El carbonato de sodio ha sido también usado como una base.

Técnicas como éstas permiten una gran variedad de sustituyentes diferentes que pueden unirse al anillo del fosfaceno. El enorme alcance de este tipo de reacción ha sido detallada en otras obras -- (10,11,99,100,452,453).

#### a).- Esteres Alifáticos y Aromaticos.

Los esterés de fosfacenos cíclicos no se pudieron aislar durante las primeras investigaciones cuando se hicieron reaccionar los alcoholes y los fenoles con los clorofosfacenos en 1938, poco después -

Dishon fue el primer en tener éxito en la preparación de los esteres-metflicos y n-butflicos de los fosfacenos. Los preparó a partir de metóxido de litio y de n-butano-piridina respectivamente y los purificó por medio de destilación al vacfo, sin embargo el rendimiento del ester metflico se redujo, porque parte se convirtió a un residuo indestilable. Se intentó la preparación del ester alflico, pero el producto se descompuso rápidamente a un aceite viscoso (453). Sin embargo la preparación de este compuesto del alcóxido de sodio y calentando el cloruro de fosfonitrilo con alcohol alflico se publicó aunque no fueron dadas las constantes físicas (454).

El ester  $\left[ \text{NP}(\text{OR})_2 \right]_3$   $\text{R}=\text{Et}$ , se preparó del etóxido de sodio con el  $(\text{NPCl}_2)_3$  (455). Aunque se obtuvieron análisis satisfactorios, es posible que el producto, el cual cambió de un aceite viscoso a un sólido gelatinoso y descompuso a  $120^\circ\text{C}$  para formar éter etflico, contuviera impurezas las cuales catalizaban la descomposición térmica.

Esta reacción fué investigada de nuevo, y el éster, se pudo aislar por destilación al vacfo; es insoluble en agua, pero el compuesto descrito anteriormente fue separado de un compuesto insoluble  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2 (\text{OEt})_4$ , por extracción con éter.

Los esteres alquflicos  $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OR})_6$  (donde  $\text{R}=\text{Et}$ , n-Pr, n-Bu) y  $\text{N}_4\text{P}_4(\text{OR})_8$  (donde  $\text{R}=\text{Me}$ , Et, n-Pr, n-Bu) se preparan de la reacción del alcohol correspondiente con el clorociclofosfaceno deseado en la presencia de piridina. El ester metflico de  $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OR})_6$  ( $\text{R}=\text{Me}$ ), se des

compuso al quitar el exceso de solvente, posiblemente debido a un ataque nucleofílico de la piridina en el carbón (456).

El mono-metoxipentaclorociclotrifosfaceno  $N_3P_3Cl_5OMe$  se ha preparado de la reacción del metóxido de sodio con  $(NPCl_2)_3$ , lo mismo -- que el ester metílico  $N_3P_3OR$  ( $R=Et$ ) (453,456); y un ester fluoro-alquilmetilénico de alta estabilidad térmica (458).

El  $(NPCl_2)_3$  reacciona con  $BuONa$  en THF a  $-78^\circ C$  para dar  $(PN)_3Cl_{6-n}(OBu)_n$  ( $n=4-5$ ) (469). También se han reportado los derivados -- ( $n=1,2,3$  y  $6$ ) (470). La velocidad de esta reacción disminuye conforme aumenta la cantidad de Cl sustituidos por grupos  $OBu$  (471). Los derivados  $n=5$  y  $6$  pueden también obtenerse de la reacción del  $(NPCl_2)_3$  con  $n$ -butanol en la presencia de piridina (470).

También se han preparado los derivados del alcohol bencílico-  $P_3N_3(OCH_2\phi)_nCl_{6-n}$  ( $n=1-6$ ) (472,473). Los cuales con  $n > 2$  muestran estructuras de tipo geminal (472).

El  $\phi_3N_3(OCH_2\phi)_6$  a  $200^\circ C$  presenta productos de rearrreglo térmico: cuando  $n=1-5$  se presentan productos aceitosos (473) a la misma temperatura.

El  $P_3N_3Cl_4(NPCl_3)_2$  geminal reacciona con  $R-OH$  ( $R=Bu, IsoBu, MeOCH_2CH_2, ClCH_2CH_2, Iso-C_8H_{17}$ ) en benceno y en la presencia de trietilamina para dar el correspondiente  $P_3N_3OR [NP(OR)_2OH]$  (474). Este mismo clorofosfaceno reacciona con Ariloxidos de sodio  $ArONa$  ( $Ar=\phi$ ; y fenilos sustituidos;  $p-Br, p-I, p-Cl, p-Me, o-\phi, o-Br, o-Cl$  ó  $m-Me$ )

en THF para dar los ariloxiderivados correspondientes (475).

El  $(\text{NPCl}_2)_3$  reacciona con  $\text{HOCH}_2\text{SiMe}_2$  en presencia de piridina da el mono derivado, que tratado con  $\text{BuOH}$  da  $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OBu})_5\text{OCH}_2\text{SiMe}_2$  (477).

Compuestos del tipo de  $\text{Y}(\text{CF}_2)_x\text{CH}_2\text{OH}$  ( $\text{Y}=\text{H}$  o  $\text{F}$ ;  $x=1-20$ ) reaccionan con clorociclofosfacenos para dar fluoroalquilciclofosfacenos- $\text{N}_n\text{P}_n[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_x\text{Y}]$  (463,478).

El  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NH})_2$  geminal reacciona con  $\text{NaOCH}_2\text{CF}_3$  y con  $\text{NaOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$  para dar el ester tetra-sustituido correspondiente (398).

Los polimeros de clorofosfacenos, como por ejemplo  $\text{H}(\text{NPCl}_2)_{11}\text{Cl}$  reaccionan con  $\text{MeONa}$  para dar el correspondiente ester. Sin embargo - la reacción con t-butóxido de sodio da isobuteno y la sal de sodio de un ácido polimérico (125).

Se han investigado clorofosfacenos poliméricos con grados de polimerización ca.200 que con etanol, alcohol isopentílico, y 2-etilhexanol dan un reemplazamiento casi completo del cloro a temperatura ambiente en la presencia de piridina. El alcóxido de sodio da productos que contienen una mayor proporción de cloro, sin embargo los productos obtenidos por ambos métodos son deficientes en grupos alcoxilo, se presume contienen grupos  $\text{P}=\text{O}$  además de los grupos  $\text{P}(\text{OR})_2$ .

El fenol reacciona en Etanol con  $\text{NaOEt}$  y  $(\text{NPCl}_2)_3$  para dar ---  $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OEt})_6$  y  $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OEt})_6$ , el primero de éstos también se puede obte--

ner de fenol, sodio y  $(NPCl_2)_3$  en Xileno con un 38% de rendimiento -- (458,459). Este ester es líquido y se conserva así durante un amplio rango de temperatura (458). Además un estudio de irradiación mostró que es más estable que el ester metílico (458).

Los esteres fenólicos  $P_3N_3(OR)_nCl_{6-n}$  ( $n=3,4$  y  $5$ ;  $R=0$ ) se obtuvieron de la reacción del fenol, sodio y  $(NPCl_2)_3$  en Isopropanol a -- temperatura menor de  $40^\circ$  (460), el ester anterior  $n=4$  puede obtenerse también a partir del ester  $n=3$  y  $NaOH$  (460). Si el  $(NPCl_2)_3$  se hace reaccionar primero con  $AlCl_3$  y luego con  $OH^-$  y sodio se obtiene el ester  $n=2$  (460).

También se han preparado  $N_3P_3O_2Cl_2(OH)_2$ ,  $N_3P_3Cl_5OH$  de los correspondientes arilóxidos metálicos y clorofosfacenos (456).

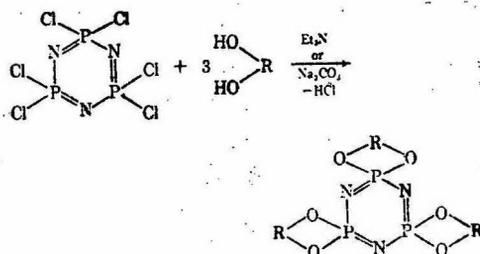
Los Hidroquinona reacciona con  $(NPCl_2)_3$  en acetona (476). Una mol de  $(NPCl_2)_3$  reacciona con 2 a 3 moles de 2,6-dimetil-p-cresol a  $130^\circ$  para dar un producto con no más de 4 átomos de cloro sustituidos -- ya que ocasionaría la rotura del anillo del fosfaceno en N-P (504).

El  $(NPF_2)_3$  reacciona con  $NaX$  ( $X=OMe$ ,  $OEt$ ,  $OH$ ) para dar el correspondiente fluorofosfaceno monosustituido (263).

El  $(NPCl_2)_3$  no reacciona a menos de  $180^\circ$  con fenoles difuncionales tales como el 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano, resorcinol, ó hidroquinona, ya sea fundidos o en solución (461), sin embargo a temperaturas  $\geq 200^\circ$  en nitrobenceno y en solución de ditolil metano se lleva a cabo una reacción (461).

También reacciona el 2,2-bis(p-hidroxifenil) propano con  $(NPCl_2)_3$  a temperaturas mayores de  $100^\circ C$  en m-xileno pero con la presencia de piridina o quinoleína (461).

Otros ariloxifosfacenos spirocíclicos pueden sintetizarse por la interacción de clorociclofosfacenos con catecol (422), 2,3-dihidro xinaftaleno (370), 1,8-dihidro xinaftaleno (462), 2,2'-dihidro xibifenil o (370), de acuerdo a la ecuación:



Otros spirofosfacenos alifáticos pueden también prepararse por rutas similares (463, 464, 467). Muchas de las sustituciones que suceden con el  $(NPCl_2)_3$ , son aplicables a los tetrámeros cíclicos e incluso -- hasta con poli(diclorofosfaceno) (468). Una excepción notable es la -- reacción del  $(NPCl_2)_4$  ó  $(NPCl_2)_n$  con 0-dihidro xibenceno, ya que el ariloxifosfaceno correspondiente no se forma y ocurre una degradación del esqueleto del ciclofosfaceno (422, 462) (ver esquema VI).

Así pues otra gran cantidad de grupos alcoxi (106, 479, 481, - 485), fluoroalcoxi (463, 486-488), metilfenoxi, trifluorometilfenoxi, metoxifenoxi, halogenofenoxi y nitrofenoxi (426, 479, 483, 486, 489, -

490, 493) pueden incorporarse.

El patrón de reemplazamiento de los halógenos en el  $(NPCl_2)_3$  - por los iones trifluoroetóxido o butóxido parece ser no-geminal (494, 495).

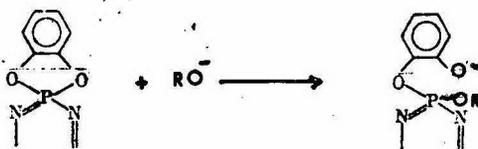
Los grupos fenoxi o bromofenoxi se introducen no geminalmente (490, 491, 492, 496, 497). Y existe evidencia que la inversión de la configuración probablemente no ocurre durante el ataque del fenóxido --- (490).

Las reacciones de sustitución de este tipo proceden vía un ataque nucleofílico por el grupo  $RO^-$  en el fósforo, por un mecanismo de tipo  $SN_2$ . La sustitución del Cl del  $(NPCl_2)_3$  por alcóxidos ó o.m y p-xilen glicoles en dioxano es de segundo orden (498). El patrón de reemplazamiento no-geminal para el ataque del fenóxido puede ser una consecuencia del impedimento estérico de los grupos fenoxi ya presentes. Aunque grupos amino ( $NH_2$ ) y dimetilamino, aparentemente no retardan notablemente el reemplazamiento por el ión alcóxido en el mismo átomo de fósforo (499).

En una reacción de Metátesis los ligandos orgánicos del hexakis (p-nitrofenoxi)ciclotrifosfaceno:  $N_3P_3(OONO_2)_6$  son reemplazados por amiones orgánicos. Al reaccionar con trifluoroetóxido de sodio para dar el hexakis(trifluoroetoxi)ciclotrifosfaceno:  $N_3P_3(OCH_2CF_3)_6$  con rendimientos del 70% (12,459). Ocurren desplazamientos similares en--

tre los nitrofenoxifosfacenos y fenóxido o etóxido de sodio.

Se ha observado que una gran variedad de nucleófilos tales como el ión alcóxido reaccionan con tris(o-fenilenodioxi)ciclotrifosfaceno rompiendo un enlace P-O-C por fósforo (12). (algunas aminas --- reaccionan de manera similar (12)).



La alquilación de la sal de plata de un fosfazano:  $N_3H_3P_3(O_2Ag)_3$  con yoduro de Etilo da al ester N-alquílico del fosfazano (454):



Este mismo compuesto se obtiene también del rearrreglo térmico - a  $200^\circ$  del ester del fosfaceno  $N_3P_3(OEt)_6$ . El ester  $N_4Et_4P_4(O_2Et)_4$  - se prepara también por rearrreglo térmico (10). Y la sal de plata  $N_4H_4P_4(O_2Ag)_4$ , con Ioduro de etilo da un aceite, el cual no es exactamente el ester del fosfazano ya que posiblemente se trate de una mezcla de isómeros (454).

#### b).- Propiedades de los Esteres.

Los esteres son generalmente insolubles en agua y moderadamente estables a la hidrólisis. El ester  $N_3P_3(OEt)_6$  forma un compuesto de adición con tres moléculas de cloruro de Hidrógeno; una de éstas -

La pierde si es expuesto en un desecador por 48 hrs. Este ester con  $\text{HCl}_2\text{N}$ , hirviendo, da cloruro de etilamonio y ácido fosfórico. Si se trata -- con  $\text{NaOH}_6\text{N}$  da un sólido amorfo para el cual se ha propuesto una estructura de cadena abierta (454).

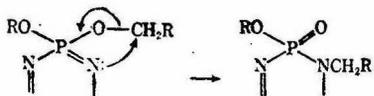
Los esteres alquílicos de los fosfacenos sufren un rearrreglo - térmico para dar los N-alquílofosfazanos al calentarlos a  $200^\circ\text{C}$  de -- 1-6hrs. (506,507); el ester bencílico  $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_6$  se rearrregla para dar  $\text{N}_3\text{P}_3(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{O}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$  a temperatura menor de  $160^\circ$ ; otros esteres sin embargo, como el fenílico  $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_6$  son estables a  $300^\circ\text{C}$  aún por tiempos prolongados. El rearrreglo también ha sido observado para esteres con radicales =Me, Et, iso-Pr., en los tri y tetra ciclofosfacenos. Los haluros de alquilo son catalizadores para estos rearrreglos (506) y los grupos alquílicos de los catalizadores pueden unirse a - los átomos de N del fosfazano.

Los átomos Alifáticos de carbón de grupos P-O-C- son a menudo susceptibles a un ataque nucleofílico, y se ha sugerido que los nitrógenos del anillo actúan como nucleófilos inter ó intramoleculares (501).

Los esteres alquílicos de los fosfacenos, que contienen átomos de carbono  $\alpha$  reactivos descomponen rápidamente (453), posiblemente mediante un rearrreglo de este tipo, o por polimerización de los grupos alílicos.

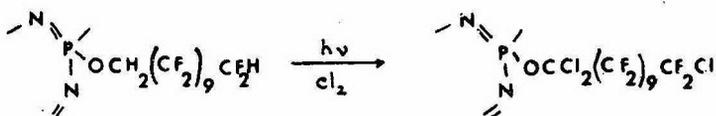
Es de gran interés la alta estabilidad térmica de los ésteres-fluoroalquílicos, ya que compuestos que contienen átomos de carbono  $\alpha$  adyacentes a grupos poderosamente electronegativos, debería esperarse de ellos un rearrreglo más rápido que aquellos que no están fluorinados. Sin embargo su estabilidad térmica es mayor que la de los ésteres fenílicos (457).

En los ésteres con grupos fenoxi o trifluoroetoxi el rearrreglo no toma lugar cuando estos grupos son los ligandos en el ciclofosfaceno original. Esto sugiere que el rearrreglo toma lugar por el ataque de un átomo de nitrógeno del esqueleto del fosfaceno en el átomo de carbono  $\alpha$  del grupo alcoxi:



Se presume que el retiro de los electrones por el grupo trifluoroetoxi, lo cual reduce la eficacia de el par de electrones libres del nitrógeno y esto inhibe al ataque nucleofílico por ese átomo. Lo que explica su resistencia al rearrreglo (12).

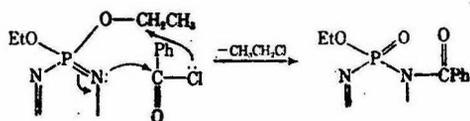
La sustitución de los hidrógenos unidos a átomos de carbono  $\alpha$  y  $\omega$  ocurre la influencia de la luz UV (502).



Los Alioxiciclofosfacenos tales como  $\left[ \text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2 \right]_{3,4}$  --- pueden brominarse en solución de benceno (485).

Los alcoxifosfacenos  $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OR})_6$  reaccionan con clorosilanos --  $\text{R}_3\text{SiCl}$  para dar  $\text{RCl}$  y  $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OR})_{6-n}(\text{OSiR}'_3)_n$ . Esta reacción envuelve el rompimiento heterolítico del enlace Si-halógeno y luego el ataque electrofílico del catión Si sobre el átomo de Oxígeno de los alcoxíciclofosfacenos (503). La reacción de una mol. de  $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OEt})_6$  con --  $\text{R}_3\text{SiCl}$  parece ser de 1er. orden probablemente debido a la lenta disociación de un complejo intermediario (503).

Los alcoxifosfacenos, tal como el  $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OEt})_6$  reaccionan con cloruro de benzoilo en caliente para dar cloruro de etilo, fosfatos de etilo, y trifenil-S-triacina (504). El mecanismo de reacción parece ser el ataque nucleofílico por un átomo de nitrógeno del anillo cíclofosfaceno en el carbonilo del cloruro de benzoilo:



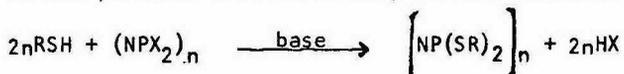
Una de las evidencias a favor de éste mecanismo es la observación de que el N-etilciclofosfazano  $P_3N_3Et_3(O_2Et)_3$  no aparece en esta reacción. La subsecuente inserción del oxígeno del carbonilo en el esqueleto del fosfaceno, causa la eliminación de benzonitrilo, el --- cual trimeriza a trifenil-S-triacina (504).

El Hexakis (p-nitrofenoxi)ciclotrifosfaceno  $[NP(OC_6H_4NO_2-p)_2]_3$  se reduce catalíticamente sobre Ni-Roney en solución de anilina para dar los aminofenoxiderivados:  $[NP(OC_6H_4NH_2-p)_2]_3$  (515). Este compuesto reacciona con fósgeno para dar p-isocianatofenoxilfosfaceno, y puede convertirse el carbamato con metanol o 1-butanol (511).

XI.- Compuestos que contienen Enlaces P-S.

A).- Tioesteres.

Los Halogenofosfacenos reaccionan con tioalcoholes como la piridina para dar tioesteres en presencia de bases:



Al igual que en los esterres de enlaces P-OR, los trímeros cíclicos, tetrámeros, pentámeros, especies cíclicas mayores y polímeros de muy alto peso molecular pueden llevar reacciones de este tipo. O bien por reacción de mercapturos de sodio con halofosfacenos (500,511, 512) en distintos solventes (THF, Et<sub>2</sub>O, Dioxano).

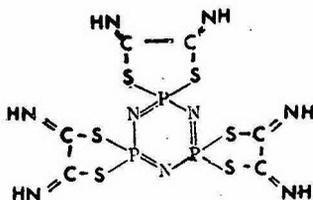
La reacción de Mercapturos de sodio en éter da compuestos de fórmulas N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(SR)<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(SR')<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>(SR')<sub>6</sub>, N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>(SR)<sub>2</sub> y N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>(SR')<sub>4</sub> (donde R=alquilo, R'=Ariilo) (511).

El (NPF<sub>2</sub>)<sub>3</sub> reacciona con NaSEt para dar P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(SEt)<sub>n</sub>F<sub>6-n</sub> (n=1-5) en éter o dioxano (512).

Al igual que los esterres, los tioesteres se obtienen por un ataque nucleofílico del grupo RS<sup>-</sup>, posiblemente por un mecanismo S<sub>N</sub>2 (12). El reemplazamiento geminal característico de los grupos fenilitio se ha atribuido a la alta polarizabilidad de la unidad RS-P-Cl, comparada con la Cl-P-Cl (500). El (NPF<sub>2</sub>)<sub>3</sub> reacciona con NaX (X=SMe, SØ) para dar el fluorofosfaceno monosustituído (263).

El (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> reacciona con SC(NH<sub>2</sub>) a 100° en (CHCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (514), -

para dar el tiomido derivado:



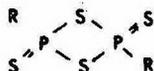
Los  $(NPCl_2)_{3-4}$  reaccionan con  $H_2S$  para dar  $[NP(SH)_2]_{3,4}$  respectivamente (510). La titulación potenciométrica indica que el trimero se disocia en solución acuosa para dar 3 protones simultáneamente. Los productos exhiben comportamiento tautomérico:



Su hidrólisis da  $H_2S$ , ácido fosfórico y amoníaco. La velocidad de la hidrólisis es mucho mayor en solución ácida que en básica, y el tetrámero es mucho más resistente que el trimero (510).

El fosfaceno de cadena abierta:  $HN:P\emptyset_2N: P\emptyset_2NH_2$  reacciona -

con



(donde  $(R=p-MeOC_6H_4NH)$   
 $R = S\emptyset$ )

en benceno para dar el ciclofosfaceno (513).



## XII.- CONCLUSION

Este trabajo no pretende dar una reseña absolutamente exhaustiva de la bibliografía existente sobre el tema, sino dar una idea general de los grandes avances que sobre la química de los compuestos fosfonitrílicos hayan podido realizarse, ayudándose para esto, de la mayor cantidad de Bibliografía que pudo recopilarse para dicho objeto.

Debe señalarse que se excluyeron deliberadamente temas tales como: Estructura, Espectroscopia, Polímeros, Usos, así como un análisis profundo de las diversas teorías de enlace de los fosfacenos, por considerarse que dichos temas pueden y deben ser objeto de revisiones especiales que por su amplitud no pudieron ser incluidas en el presente trabajo, el cual se desarrolla principalmente con el análisis de todos los tipos de reacciones relacionadas con los fosfacenos.

Por último se espera que el presente trabajo sea de utilidad a todas aquellas personas que se dediquen al estudio o investigación de este vasto campo de la química inorgánica.

- 1.- Rose, H., Ann. Chem. 11, 131 (1834).
- 2.- Liebeg, J., Ann. Chem. 11, 139 (1834).
- 3.- Idem. 12, 139 (1834).
- 4.- Gerhardt, C., Ann. Chim. phys. 18, 188 (1846).
- 5.- Idem. Compt. rend., 22, 858 (1846).
- 6.- Laurent A., Compt. rend. 31, 349 (1850)
- 7.- Gladstone, J. H. y Holmes, J. D., J. Chem. Soc. 17, 225 (1864).
- 8.- Idem. Ann Chim. phys. 3, 465 (1864).
- 9.- Wichelhaus, H., Ber 3, 163 (1870).
- 10.- Shaw, R. A., Fitzsimmons, B. N y Smith, B. C., Chem. Rev. 62, 247 (1962).
- 11.- Yvernault, T y Casteignau, G., Bull. Soc. Chim. France 4, 1469-93 (1966).
- 12.- Allcock, G. R., Chem. Rev. 72, (4) 315 ) (1972).
- 13.- Stokes, H. N., Am. Chem. J. 17, 275 (1895).
- 14.- Idem. Ber., 28, 437 (1895).
- 15.- Idem. Am. Chem J. 18, 629 (1896).
- 16.- Stokes, H. N., Am. Chem J. 18, 780 (1896).
- 17.- Idem. 19, 782 (1897).
- 18.- Idem. 20, 740 (1898).
- 19.- Idem. Z. Anorg. Chem. 19, 36 (1899).
- 20.- Beson, A., Compt. rend., 111, 972 (1890).
- 21.- Idem. 114, 1479 (1892).

- 22.- Shmitz-Dumont, O., *Angew. Chem.*, 52, 498 (1939).
- 23.- Schmitz-Dumont, O., *Z. Elektrochem*; 45, 651 (1939).
- 24.- Staudinger, H y Hause, E., *Helv. Chim. Acta.* 4, 861 (1921).
- 25.- Idem. 4, 887 (1921).
- 26.- Idem y Meyer, J. *Helv. Chim. Acta.* 2, 635 (1919).
- 27.- Idem. *Ber.*, 53, 72 (1920).
- 28.- Shenk, R., y Römer, G., *Ber* 57B, 1343 (1924).
- 29.- De Fiequelmont, A.M., *Compt. Rend.*, 200, 1045 (1935).
- 30.- Idem 202, 423 (1936).
- 31.- Idem. 202, 848 (1936).
- 32.- Idem 204, 689 (1937).
- 33.- Idem 204, 867 (1937).
- 34.- Idem. *Rubber Chem. Tech*; 10, 1081 (1937); *C.A.* 31, 8219 (1937).
- 35.- Idem. *Ann. Chim.*, 12, 169 (1939).
- 36.- Idem. Magat, M., y Ochs, L., *Compt. rend*; 208, 1900 (1939).
- 37.- Idem. *Compt. rend*; 211, 590 (1940).
- 38.- Moureu, H., y De Fiequelmont, A.M., *Compt. rend* 198, 1417 (1934).
- 39.- Idem. 213, 306 (1941).
- 40.- Moureu, H., y Rocquet, P., *Compt. rend* 197, 1643 (1933).
- 41.- Idem. 198, 1691 (1934).
- 42.- Idem, 201, 144 (1935).
- 43.- Moureu, H., y Rocquet, P., *Bull, soc. chim.* 3, 821 (1936).

- 44.- Idem. 3, 829 (1936).
- 45.- Moureu, H., y Rocquet, P., Bull, soc.chim, 3, 1801 (1936).
- 46.- Moureu, H., Rosen, B., y Wetroff, G., Compt. Rend. 209, 207 (1939).
- 47.- Moureu, H., Sue, P., y Magat, M., "Contribution a l'Etude de la Structure Moleculaire", Desoer, Liege (1948).
- 48.- Moureu, H., y Wetroff, G., Compt, rend., 204, 51 (1937).
- 49.- Moureu, H., y Wetroff, G., Bull, soc.Chim, 4, 918 (1937).
- 50.- Idem. 4, 1293 (1937).
- 51.- Idem. Compt, rend 207, 915 (1938).
- 52.- Idem. French Patent 832, 826 (1940) C.A.33, 2664 (1939).
- 53.- Idem. Compt, rend., 210, 436 (1940).
- 54.- Wetroff, G., Compt, rend., 208, 580 (1939).
- 55.- Schmitz-Dumont, O., Angew, Chem. 50, 415 (1937).
- 56.- Idem. y Braschös, A., Z. anorg. Chem., 243, 113 (1939).
- 57.- Idem. y Külkens, H., Z. anor. Chem., 238, 189 (1938).
- 58.- Idem. y Walter, M., Z. anorg. Chem., 298, 193 (1959).
- 59.- Bode, H., Z. anorg, Chem., 252, 113 (1943).
- 60.- Idem. Angew, chem., 60, 67 (1948).
- 61.- Idem. y Bach, H., Ber. 75B, 215 (1942).
- 62.- Idem, Bütow, K., y Lienau, G., Ber, 81, 547 (1948).
- 63.- Idem. y Clausen H, Z. anorg, Chem., 258, 99 (1949).
- 64.- Idem. y Thamer, R., Ber, 76B, 121 (1943).

- 65.- Jaeger, F.M., y Beintema, J., Proc. Acad. Sci. Amsterdam 35, 756 (1932).
- 66.- Ketelaar, J.A.A., Chem. Weekblad., 37, 334 (1940).
- 67.- Idem. y de Vries, T.A., Rev. trav. chim., 58, 1081). (1939).
- 68.- Brockway, L.O. y Bright, W.M., J. Am. Chem. Soc., 65, 1551 (1943).
- 69.- Schomaker, V., ver Yost, D.M., y Russell, H., "Systematic Inorganic Chemistry", Oxford University Press, NY, NY. (1946). p. 110.
- 70.- Audrieth, L.F., Steinman, R., y Toy, A.D.F. chem. Revs., 32, 109 (1943).
- 71.- Paddock, N.L. y Searle, H.T. Adv. Inorg. Chem. & Radiochem 1, 347 (1959).
- 72.- Haber, C.P., Chem. Soc. Spec. Publ., 15, 115 (1961).
- 73.- Gribova, I.A. y Ban-yuan, U., Russ. Chem. Rev., 30, 1 (1961).
- 74.- Schmulbach, C.D., Progr. Inorg. Chem. 4, 275 (1962).
- 75.- Paddock, N.L., Quart. Rev., Chem. Soc. 18, 168 (1964).
- 76.- Shaw, R.A., Keat, R., y Hewlett, C., Prep. Inorg. React. 2, 1 (1965).
- 77.- Idem. Endeavour 27, (101) 74-80 (1968).
- 78.- Audrieth, L.F., Steinman, R., y Toy, A.D.F., Chem. Revs. 32, 99 -- (1943).
- 79.- Pascal, P., Nouveau Traité de Chimie minérale, Masson, Paris, 1956, T.X., p. 882.
- 80.- Shaw, R.A., New Scientist 8, 1603 (1960).
- 81.- Idem. Soc. Chem. Ind. Monograph 13, 24 (1961).
- 82.- Lozac'H, N., Projet des règles de nomenclature pour la chimie organique, Bull. Soc. Chim. 1, 79 (1957).

- 83.- Appel, R. y Hauss, A.Z. Anorg. Chem. 311, 290 (1961).
- 84.- Becke-Goehring, M. y John, K. Angew. Chem. 70, 657 (1958).
- 85.- Idem y Fluck, E., Z. Anorg. Chem. 302, 103 (1959).
- 86.- Ray, S.K. y Shaw, R.A. J. Chem. Soc. 872 (1961).
- 87.- Craig, D.P., Chem. Ind (Londres) 3, (1958).
- 88.- Craig, D.P., Chem. Soc. Spec. Publ., 12, 343 (1958).
- 89.- Idem y Paddock, N.L., Nature (Londres) 181, 1052. (1958).
- 90.- Idem., Theoret. Org. Chem., Pap. Kekulé Symp. 20 (1959).
- 91.- Craig, D.P., J. Chem. Soc. 997 (1959).
- 92.- Craig, D.P. y Paddock, N.L. Idem. 4118 (1962).
- 93.- Craig, D.P. y Mitchell, K.A.R. Idem. 4628 (1962).
- 94.- Mitchell, K.A.R. J. Chem. Soc. A, 2683 (1968).
- 95.- Dewar, M.J.S. Lucken, E.A.C. y Whitehead, M.A., J. Chem. Soc. 2423 (1960).
- 96.- Mitchell, K.A.R. Chem. Rev. 69, 157 (1969).
- 97.- Brown, D.A. y Mc. Cormack, C.G. J. Chem. Soc. 5385 (1964).
- 98.- Cruickshank, D.W.J., Idem. 5486 (1961).
- 99.- Allcock, H.R. "Heteroatom Ring Systems and Polymers" Academic - Press, New York, N.Y. (1967).
- 100.- Idem. "Phosphorus-Nitrogen Compounds", Academic Press, New York, N.Y. (1972).
- 101.- Das, S.K. y otros. Chem. Commun. 2, 33 (1966).
- 102.- Brion, C.E., Oldfield, D.J. y Paddock, N.L. Chem. Commun. 226 (1966).

- 103.- Shaw, R.A. Rec. Chem. Progr. 28, 243 (1967).
- 104.- Paciorek, K.L., Inorg. Chem. 3 [1] 96-100 (1964).
- 105.- Specker, H., Z. anorg. Allg. Chem. 263, 133 (1953).
- 106.- Yokoyama, M., J. Chem. Soc. Japan. 81, 158 (1960).
- 107.- Hooker, Chemical Corp. Belg 621, 384 (1962).
- 108.- Goehring, M y Heinke, J.Z. anorg. Allg. Chem. 278, 53 (1955).
- 109.- Glemser, O. y Wyszomirski, E. Naturwissenschaften 48, 25 (1961).
- 110.- M. Becke-Goehring, Brit. 840, 347 (1960).
- 111.- Nielsen, M.L. y Granford, G., Inorg. Synthesis 6, 94 (1960).
- 112.- Glushkova, M.A. y otros. Zh. Neorg. Khim. 10 [8], 1943-5 (1965).
- 113.- Herring, D.L. y Douglas, C.M., Inorg. Chem. 3, 428 (1964).
- 114.- Scott, E.S. y Audrieth, L.F. J. Chem. Ed. 31, 168 (1954).
- 115.- Steinman, R. y otros, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2377 (1942).
- 116.- Lund, L.G. y otros. J. Chem. Soc. 2542 (1960).
- 117.- Brit. 905, 314, 903, 515 (1962); Brit. 1, 011, 237 y 101, 375. - (1966).
- 118.- Albright y Wilson Mfg. Ltd. Australian Pat. 230, 487, y 233, 600 (1958).
- 119.- French. Pat. 1.331,078 (1965).
- 120.- U.S. Pat. 2,872,283 (1959).
- 121.- Canadian Patent 614, 267, (1961).
- 122.- U.S. Patent. 3,118,799 (1961).
- 123.- Brit. Pat. 774, 694 (1957) y U.S. Pat. 2,782,133. (1957).

- 124.- Gimblett, F.G.R., Chem. Ind. (Londres) 365 (1958).
- 125.- M. Becke-Goehring y Kock, K., Chem. Ber 92, 1188 (1959).
- 126.- M. Becke-Goehring y Fluck, E., Angew. Chemical. 74, 382 (1962).
- 127.- Yokoyama, M., J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Sect. 80, 1189 (1959).
- 128.- M. Becke-Goehring y Lehr, W., E. Anorg. Allg. Chem. 327, 128 (1964).
- 129.- Saito, H. y Kajiwara, M., J. Chem. Soc. Jap., Ind. Chem. Sect. 66, 618 (1963).
- 130.- Kobayashi, W. idem. 69, 618 (1966).
- 131.- Idem. 87, 135 (1966).
- 132.- Idem. 70, 628 (1967).
- 133.- Zhivukhin, S.M. Zh. Neorg. Khim., 6, 2414 (1961).
- 134.- Zhivukhin, S.M. y otros., Russ. J. Inorg. Chem. 10, 178. (1965).
- 135.- Glushkova, M.A. y otros., 10, 1060 (1965).
- 136.- Emsley, J. y Udy, P.B., Chem. Commun 633 (1967).
- 137.- Idem., J. Chem. Soc. A 3025 (1970).
- 138.- Idem., 768 (1971).
- 139.- Wunsch, G. y otros, Chem.-Ztg., Chem. App. 94, 832 (1970).
- 140.- Brenner, K.S., J. Chromatogr. 57, 131 (1971).
- 141.- Goehring, M., Angew. Chem. 73, 246 (1961).
- 142.- John, K. y Moeller, T., J. Inorg. Nucl. Chem. 22, 199 (1961).
- 143.- Coxon, G.E. y Sowerby, D.B., J. Chem. Soc. 1966 (1967).
- 144.- Rice, R.G. y otros, Inorg. Nucl. Chem. 5, 190 (1958).
- 145.- Bean, N.E. y Shaw, R.A., Chemistry & Industry 1189 (1960).

- 146.- Coxon, G.E. y otros, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 2 (8) 215-17 (1966).
- 147.- Steger, E. y Stahlberg, R., *Z. Naturforsch.* 17 B 780 (1962).
- 148.- De Santis, P. y otros., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 469-72 (1962).
- 149.- Lange, B. y Krüger, B., *Chem. Ber.*, 65, 1253 (1932).
- 150.- Bode, H. y Clausen, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 265 229 (1951).
- 151.- Schmitz, O.-Dumont, y Kulkens, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 238, 189 (1938).
- 152.- Rätz, R.F.W. U.S. Pat. 29 80495.
- 153.- Schmitz-Dupont, O. y Walter, H., *Z. Anorg. Chem.* 258, 193 (1959).
- 154.- Seel, F. y Langer, J., *Angew. Chem.* 68 461 (1956).
- 155.- Chepmann, A.C. y otros. *J. Chem. Soc.* 1759 (1961).
- 156.- Idem. 254 (1960).
- 157.- MaO, T.J. y otros, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 1020 (1959).
- 158.- Searle, H.F., *Brit.* 895,963.
- 159.- Nitzsche, S. Schmidt, E. y Wick, M. U.S. 2990419 (1962) *Chem. Abstr.* 24103d (1962).
- 160.- Haber, C.P. y Uenishi, R.K., *Ind Engng. Chem.* 3, 323 (1958).
- 161.- Seel, F. y Lang, J., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 295, 316 (1958).
- 162.- Moeller, T., John, K. y Tsang, F., *Chemistry & Industry* 347 (1961).
- 163.- Rätz, R.F.W. y Grundmann, C.J. U.S. 2,858,306 (1958).
- 164.- Chapman, A.C. y Carroll, D.F., *J. Chem. Soc.* 5005 (1963).
- 165.- Ford, C.T. y otros. *Inorg. Chem.* 3(2) 177-82 (1964).

- 166.- Emsley, J. y Paddock, N.L., J. Che. Soc. A {11} 2590-4 (1968).
- 167.- U.S. Pat. 2,975,028 (1961).
- 168.- Ciapetta, E.G., Can. Patent. 460, 232 (1949).
- 169.- Lipkin, D. U.S. 2,109,490. (1938).
- 170.- Ford, C.T. y otros., Inorg. Chem 4, {6} 890 (1965).
- 171.- Couldridge, W., J. Chem. Soc. 53, 398 (1888).
- 172.- Gladstone, J. H., J. Chem. Soc. 3, 135 (1851).
- 173.- Renaud, P., Ann. Chim. 3, 443 (1935).
- 174.- Tesi, G. y Audrieth, L.F. Gazz. Chim. Ital. 90, 1543 (1960).
- 175.- Beson, A. y Rosset., G. Compt. rend. 146, 1149 (1908).
- 176.- Becke-Goehring, M., Chem. Soc. Special Publ. 12, 297 (1958).
- 177.- Goehring, M. y otros., Naturforsch; 9b, 678 (1954).
- 178.- Shaw, R.A. y Biddlestone, M., J. Chem. Soc. A {17} 2715-20 (1971).
- 179.- Parrod, J. y Pornin, R., Compt. Rend. 260 {5} 1438-9 (1965).
- 180.- Biddlestone, M. y otros., J. Chem. Soc. D {7} 320 (1969).
- 181.- Sonobe, K., Kogyo Kagaku Zasshi 70 {12} 2305-8 (1967).
- 182.- Levin, B.U. y otros., IZV. Akad-Nauk SSSR, Neorg. Mater. 4 {11} 1947-51 (1968).
- 183.- Chivers, T. y Paddock, N.L., J. Chem. Soc. A {11} 1687-9 (1969).
- 184.- Binder, H., Z. Anorg. All. Chem. 383 {2} 130-5 (1971).
- 185.- Kobayashi, E., Bull. Chem. Soc. Jap. 44 {8} 2280 (1971).
- 186.- Buslaev, Yu.A. y otros. Zh. Neorg. Khim 15 {12} 3241-4 (1970).

- 187.- Steger, E. y Bachmann, G., Z.Chem. 10 {8} 306-7 (1970).
- 188.- Pitina, M.R. y otros., Z.Obshch.Khim. 37 {9} 2076-80 (1967).
- 189.- Slawisch, A. y Pietschmann, J., Z.Naturforsch. B. 25 {3} 321 (1970)
- 190.- Roesky, H.W. y Wiezer, H., Chem. Ber 106 {1} 280-7 (1973).
- 191.- Rosini, G. y otros., J. Org.Chem. 38 {5} 1060-1 (1973).
- 192.- Gitel, P.O. y otros., Zh.Obschch.Khim. 41 {6} 1409 (1971).
- 193.- Gryzlova, G.K. y Stepanov., B.I., Zh.Org. Khim. Z. {3} 619-21 (1971).
- 194.- Graham, J.C. y Marr, D.H., Can.J.Chem. 59 {23} 3857-60 (1972).
- 195.- Levin, B.V. y otros., Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg Mater 3 {3} 506 (1967).
- 196.- Kuznetsov, N.T., Idem. 2 {12} 2258-3 (1966).
- 197.- Idem. 3 {3} 587-8 (1967).
- 198.- Rosset, H., Bull.Soc.Chim. 37, 518 (1925).
- 199.- Rosset, H., Compt. Rend. 180, 750 (1925).
- 200.- Kireev, V.V. y otros. Tr. Mosk,Khim-Tekhnol Inst. {66} 157-9 -- (1970).
- 201.- Jenkins, R.W. y Lanoux, S., J. Inorg. Nucl. Chem. 32 {7} 2543-4 (1970).
- 202.- Radosavljevic, S.D y Sasic, J.S. Glas.Hem.Drus. Beograd 36 {5-6} 179-87 (1971).
- 203.- Zhivukhin, S.M. y otros. U.S.S.R. 254,511 (1970).
- 204.- Shaw, R.A. y Stratton C., Chemistry & Industry 52 (1959).
- 205.- Shaw, R.A y Wells, F.B.G., Chemistry & Industry 1189 (1960).
- 206.- Herring, D.L; Chemistry & Industry 717 (1960).

- 207.- Idem. J. Org. Chem. 27 (1962).
- 208.- Tesi, G., Haber, C.P. y Douglas, C.M., Proc. Chem. Soc. 219 (1960)
- 209.- Tesi, G. y Douglas, C.M., J. Am. Chem. Soc. 84, 549 (1962).
- 210.- Schmutzler, R.Z. Naturforsch B, 19 1101 (1964).
- 211.- Haber, C.P. y otros., J. Am. Chem. Soc. 80, 2116 (1958).
- 212.- Korshak, V.V. y otros., Vysokomol. Soedineniya 2, 377 (1960).
- 213.- Van Wazer, J.R. "Phosphorus and its Compounds"  
Interscience Publishers, Inc. p. 71 New York N.Y. (1958).
- 214.- Feakins, D. y otros. Chemistry & Industry 510 (1962).
- 215.- Ray, S.K. y Shaw, R.A., Chemistry & Industry 1173 (1961).
- 216.- Shaw, R.A. y Stratton, C., J. Chem. Soc. 5004-9 (1962).
- 217.- Humiec, F.S. y Bezman, I.I., J. Am. Chem. Soc. 83, 2210 (1961).
- 218.- Bilbo, A. J. Z. Naturforsch 15B, 330 (1960).
- 219.- Searle, H.T., Proc. Chem. Soc. 7 (1959).
- 220.- Grushkin, B., Sanchez, M.G. y Rice, R.G. Inorg. Chem. 3, 623 (1964).
- 221.- Moeller, T y Nannelli, P., Idem, 2 659 (1963).
- 222.- Nannelli, P y Moeller, T. idem. 2 896 (1963).
- 223.- Schmidpeter, A. y otros., Z. Naturforsch. B 24, 799 (1969).
- 224.- Cotton, F.A. y Shaver, A., Inorg. Chem. 10, 2362 (1971).
- 225.- Prons, V.N. y otros., J. Gen. Chem. USSR 40, 2108 (1970).
- 226.- Nannelli, P. y otros., Inorg. Syn. 11, 201+5 (1968).
- 227.- W.R. Grace & CO., Brit. 1,031,170 (1966).

- 228.- Rice, R.G., U.S. 3,234,273.
- 229.- Brit. 1,023,415.
- 230.- Brit. 1,016,467.
- 231.- Brit. 1,026,369.
- 232.- Frazier, S.E. y Sisler, H.H. Inorg. Chem. 5, (5) 925-8 (1966).
- 233.- Prons, V.N. y otros. Zh. Obshch. Khim. 41 (2) 482-3 (1971).
- 234.- Bezman, I.I. y Samlley, J.H. Chem. Ind (Londres) 839 (1960).
- 235.- Goehring, M. U.S. Gout. Resp. Rep. AD 642-394 (1965).
- 236.- Tesi, G. y Douglas, C.M. U.S. Pat. 3,065,266 (1962).
- 237.- Magnelli, D.D. y otros. Inorg. Chem. 5, 457 (1966).
- 238.- Acock, K.G., Shaw, R.A. y Wells, F.B.G. J. Chem. Soc. 121 (1964).
- 239.-
- 240.- Becke-Goehring, M. y John, K.Z. anorg. Chem. 304, 126 (1960).
- 241.- Thomas, C.A. "Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry" A.C.S. Monograph Series.- Reinhold Publ. Corp. p. 712. New York. N.Y. (1941).
- 242.- Muetterties, E.L., J. Am. Chem. Soc. 81, 2597 (1959).
- 243.- Burg, A.B y Caron, A.P., J. Am. Chem. Soc. 81, 836 (1959).
- 244.- Bezman, I.I y Ford, C.T., Chem. Ind. (Londres) 163 (1963).
- 245.- Das, S.K., Shaw, R.A. y Smith, B.C., Resultados sin publicar.
- 246.- Allen, C.W. y otros Inorg. Chem. 7, 2183 (1968).
- 247.- Grimme, W., Disertación. Westfälische Wilhelms Universität, Münster en Westfalen, 1926.
- 248.- Baddeley, G., Quart. Revs. 8, 355 (1954).

- 249.- Romain, R. y otros., J.Chim.Phys. 56, 659 (1959).
- 250.- Biddlestone, M. y Shaw, R.A., J. Chem. Soc. A. 178 (1969).
- 251.- Idem. **[10]** 1750-7 (1970).
- 252.- Feldt, M.K. y Moeller, T., J. Inorg. Nucl.Chem. 30, 2351 (1968).
- 253.- Bode, G. y Thamer, R. Ber.dt.Chem.Ges., 76B, 121 (1943).
- 254.- Biddlestone, M. y Shaw, R.A. Chem. Commun., 205. (1965).
- 255.- Allen, C.W. J. Chem.Soc. **[3]** 152 (1970).
- 256.- Biddlestone, M. y Shaw, R.A. J. Inorg. Nucl. Chem. 2715 (1971).
- 257.- Burg, A.B. y Slota, P.J., J.Am. Chem.Soc. 80, 1107 (1958).
- 258.- Tesi, G. y Slota, P.J. Proc.Chem.Soc. 404 (1960).
- 259.- Woehler, F. y Liebig, J., Liebig's Ann. 11, 139 (1834).
- 260.- Moeller, T. y Tsang, F. Chem. Ind. (Londres) 361 (1962).
- 261.- Allen, C.W. y Moeller, T. Inorg. Chem. 7, 2177 (1968).
- 262.- Paddock, N.L. y otros. Can.J. Chem. 49, 164 (1971).
- 263.- Niecke, E., Thamm, H. y Glemser, Q. Z.Naturforsch. B 26 **[4]** 366-7 (1971).
- 264.- Ranganathan, T.N. y otros., Inorg. Chem. 12 **[2]** 316-23 (1973).
- 265.- Moeller, T y otros., Inorg. Nucl. Chem. Letters 1, 49 (1965).
- 266.- Allen, C.W. y Moeller, T., Inorg. Syn 12, 293 (1970).
- 267.- Chivers, T. Inorg. Nucl.Chem.Lett. 2 **[9]** 8 27-31 (1971).
- 268.- John, K., y Moeller, T. J.Am.Chem.Soc. 82, 2647 (1960).
- 269.- Herring, D.L. y Douglas, C.M., Inorg.Chem. 4, 1012 (1965).
- 270.- Kratzer, R.H. y Paciorek, K.L. Inorg. Chem. 4, 1717 (1965).

- 271.- Dishon, B.R y Nishberg, Y., J. Polymer Sci, 4,75 (1949).
- 272.- Patat, F. y Kollinsky, F., Makromol. Chem., 6, 292 (1951).
- 273.- Sisler, H.H. y otros. Inorg.Chem., 1, 84 (1962).
- 274.- Gibson, I.T. y Sisler, H.H. idem. 4, 273 (1965).
- 275.- Grace W.R & CO. Ger.Pat. 1,189,077 (1965).
- 276.- Sisler, H.H. y otros. Inorg. Chem. 5, 326 (1966).
- 277.- Schmidpeter, A. y Eberling, J., Angew.Chem.Int.Ed. Engl., 7, 209 (1968).
- 278.- Berman, M. y Van Wazer, J.R., Inorg.Chem. 11,209 (1972).
- 279.- Herring, D.L. y Douglas, S.M. U.S. 3,454,634.
- 280.- Prons, V.N. y otros. Zh.Obshch.Khim 41 [12] 2629-34 (1971).
- 281.- Yokoyama, M. y otros. Kogyo Kagaku Zasshi 68 [1] 185-91 (1965).
- 282.- Staudinger, H. y Hauser, E., Helv.Chim. Acta 4, 861 (1921).
- 283.- Idem. 4 887 (1921).
- 284.- Horner, L. y Gross, A., Ann. 591, 117 (1965).
- 285.- Albright y Wilson, Ltd., Belg 638,101 (1964).
- 286.- Gravitova, I.V., Zh.Vses.Khim.Obschestvaím. D.I. Mendeleeva 10 [1] 111 (1965).
- 287.- Fernández, H.G. "Los heterocíclicos en la Química Mineral" Herman, Paris (1964).
- 288.- Shevchenko, V.I. y otros., Zh.Obshch.Khim. 35 [8] 1488 (1965).
- 289.- Idem. 35 [8] 1487 (1965).
- 290.- Bott, K., Angew.Chem. 77 [15] 683 (1965).

- 291.- Appel, R., *Angew. Chem.* 71, 374 (1959).
- 292.- Idem. y Hauss, A., *Ber.* 93, 405 (1960).
- 293.- Sisler, H.H. y otros., *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1819 (1961).
- 294.- Idem. 81 2982 (1959).
- 295.- Appel, R., Büchner, W. y Guth, E., *Ann.* 618, 53 (1958).
- 296.- Appel, R. y Guth, E., *Z. Naturforsch.* 15b, 57 (1960).
- 297.- Appel, R. y Hauss, A., *Angew. Chem.* 71, 626 (1959).
- 298.- Horner, L. y Hoffmann, H., *Angew. Chem.* 68, 473 (1956).
- 299.- Horner, L. y Oediger, H. *Ann.* 627, 142 (1959).
- 300.- Walker, C.C. y Shecter, H., *Tetrahedron Letters* 20, 1447 (1965).
- 301.- Appel, R. y otros., *Z. Naturforsch.* 16b, 405 (1961).
- 302.- Wasserman, H.H. y Koch, R.C. *Chemistry & Industry* 1014 (1956).
- 303.- Roesky, H.W. y Boewing, W.G., *Chem. Ber.* 103 [7] 2281-7 (1970).
- 304.- Idem. *Z. Anorg. All. Chem.* 386 [2] 209-14 (1971).
- 305.- Dewar, M.J.S. y Kubba, V.P., *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5685 (1960).
- 306.- Berickiser, *Ger.* 1,015,777 (1957).
- 307.- Ray, S.K. y Shaw, R.A., *Chemistry & Industry* 53 (1959).
- 308.- Sowerby, D.B. y Audrieth, L.F. *Ber.*, 94, 2670 (1961).
- 309.- Kobayashi, E., *Nippon Kagaku Kaishi* [1] 38-43 (1972).
- 310.- Wende, A. y Joel, D., *Plaste Kautschuk* 13 [2] 99-100 (1966).
- 311.- Feistel, G. R. y Meiler, T. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 20, 273 (1967).
- 312.- Lehr, W., *Anorg. Allg. Chem.* 350, 18 (1967).

- 313.- Idem. y Pietschmann, J., Chem Ztg. 94, 362 (1970).
- 314.- Pat. Francesa 1157097 (1958).
- 315.- Miller, M. C. y Shaw, R. A., J. Chem. Soc. 3233 (1963).
- 316.- Albright y Wilson Fr. 1343907.
- 317.-
- 318.- Allcock, H. R. y Kugel, R. L. Inorg. Chem. 5 (10), 1716-18 (1966).
- 319.- Roesky, H. W. y Niecke, E., Inorg. Nucl. Chem. Lett. 4 (8) 463-5 (1970).
- 320.- Roesky, H.W. y Goose-Boowing, W., Idem 6 (10) 781-3 (1970).
- 321.- Dieck, R. L. y Moeller, T. J. Inorg. Nucl. Chem. 35 (3) 737-41 (1973).
- 322.- Hofmann, A. W. Ber. 3, 264 (1870).
- 323.- Idem. 17, 1909 (1884).
- 324.- Schenk, R., Ber. 60 B, 160 (1927).
- 325.- Yokoyama, M. J. Chem. Soc. Japan 81, 1453 (1960).
- 326.- Steinman, R. Tesis, Universidad de Illinois (1942).
- 327.- Becke-Goehring, M. John, K. y Fruck E. Z. Anorg. Allg. Chem. 302 103 (1959).
- 328.- Lehr, W. Z. Anorg. Allg. Chem. 352, 27 (1967).
- 329.- Keat, R. y Shaw, R. A., Angew Chem. Int. Ed. Engl. 7 212 (1968).
- 330.- Das, S. K. y otros, J. Chem. Soc. A 1677 (1966).
- 331.- Idem. 5032 (1965).
- 332.- Lederle, H. y otros, Inorg. Chem. 5, 1818 (1966).

- 333.- Desai, V. B. y otros, J. Chem. Soc. A. 1977 (1969); 2023 (1970)
- 334.- Keat, R. y Shaw, R. A., J. Chem. Soc. 2215 (1965).
- 335.- Allock, H. R. y Mack, D. F. resultados sin publicar (1968).
- 336.- Berlin, A. J. y otros., Inorg. Chem. Z, 589 (1968).
- 337.- Keat, R. y Shaw, R. A., J. Chem. Soc. A 908 (1966).
- 338.- Kropacheva, A. A. y Mukhina, L. E., J. Gen. Chem. USSR 32, 512  
(1962)
- 339.- Idem. 33, 669 (1963).
- 340.- Mukhina, L. E. y Kropacheva, A. A., Idem 38, 314 (1968).
- 341.- Kropacheva, W. M. Idem 32, 645 (1962).
- 342.- Idem. 33, 1036 (1963).
- 343.- Idem 35, 1978 (1965).
- 344.- Kobayashi, Y. y otros, Inorg. Chem., 2 212 (1963)
- 345.- Ottmann, G y otros., Idem. 3, 753 (1964).
- 346.- Kropacheva, A. A. y otros., Zhur. Obschch. Khim. 31, 1036 (1961).
- 347.- Capon, B. y otros., Proc. Chem. Soc. 390 (1962).
- 348.- Moeller, T. y Kokalis, S. G., J. Inorg. Nucl. Chem. 25, (11) 1397  
(1963).
- 349.- Ray, S. K., Shaw, R. A. y Smith, B. C., J. Chem. Soc. 3233-6  
(1963).
- 350.- Moeller, T. y Lanoux, S., Inorg. Chem. 2 (5) 1061-3 (1963).
- 351.- Desai, V. B., Shaw, R.A., Smith, B.C. Angew. Chem. Int. Ed. --  
Engl. Z (11) 887 (1968).

- 352.- Bailey, J. V. y Parker, R. E. Chem. and Ind. 1823-4 (1962).
- 353.- Ray, S. K. y Shaw, R. A. J. Chem. Soc. 872 (1961).
- 354.- Kripacheva, A. A. y Kashnikova, W. M., Zh. Obshch.Khim 32, --  
652 (1962).
- 355.- Keat, R. y otros., Proc. Chem. Soc. 137 (1964).
- 356.- Goehring, M. B. y Boppel, B.Z. anorg. Allg. Chem. 322, 239-47  
(1963).
- 357.- Kropacheva, A. A. y Kashnikova, M. N., Zh. Obshch. Khim. 33 , -  
(3), 1046 (1963).
- 358.- Goehring, M. B. y John, K. Z. Anorg. Allg. Chem. 304, 126 (1960)
- 359.- Feakins, D. y otros., Chem. and Ind. 164-5 (1963).
- 360.- Allcock, H. R. y Kugel, R. L. Inorg. Chem. 5, 1716 (1966).
- 361.- Mc.Bee, E.T. y otros., U.S. Gout.Resp.Rep. AD 209, 666 (1958).
- 362.- Kropacheva, A.A. y otros., J. Gen. Chem. USSR, 34 532 (1964).
- 363.- Koopman, H. y otros., Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 84, 341 (1965).
- 364.- Goldschmidt, J.M.E. y Weiss, J.,J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 2023 -  
(1964).
- 365.- Green, B. y Sowerby, D. F., J. Inorg.Nucl. Chem. 33, 3687 (1971)
- 366.- Keat, R. y Shaw, R. A., J. Chem. Soc. 4067 (1965).
- 367.- Rätz, R. y otros, Inorg. Chem. 3 757 (1964).
- 368.- Goehring, M. B. y Neubaver, D., Patente Alemana 1,143027 (1963).
- 369.- Yokoyama, M. y Konya, S. J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. 68 2444 -  
(1965).

- 370.- Allcock, H. R. y Kugel, R. L. Inorg. Chem. 5, 1016 (1966).
- 371.- Cardillo, B. y otros., Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. -  
Mat. Natur., Rend., 35 328 (1963). 37, 194 (1964).
- 372.- Babaeva, A. V. y Derbisher, G. V., Russ. J. Inorg. Chem. 10 156  
(1965).
- 373.- Chivers, T. y Hedgeland, R., Inorg. Nucl. Chem. Lett Z 767 (1971)
- 374.- Capon, B. y otros. J. Chem.Soc. 4059 (1965).
- 375.- Bailey, J. V. y Parker, R. E. Chem. Ind. (Londres) 1823 (1962)
- 376.- Goldschmidt., J.M.E. y Licht.E.J. Chem. Soc. A. 2429 (1971). --  
Dalton Trans., 728, 732 (1972).
- 377.- Kripacheva, A.A. y Kashnikova, N.M. Khim.Org. Soedin. Fosfora -  
Akad.Nauk. SSSR, Otd.Obshch.Tekh.Khim. 186-8 (1967).
- 378.- Yokoyama, M. Y Cho. H. Koyakuin Daigaku Kenkyu Hokoku 15, 22-32  
(1964).
- 379.- Millington, D. y Sowerby, D.B. J. Chem. Soc. (18) 2035-40 (1972).
- 380.- Wendel, L. Naturwissenschaften 56 (4) 314 (1969).
- 381.- Pitina, M. R. y otros. Zh. Obsh,Khim. 39 (6) 1216-19 (1969).
- 382.- Bilbo, A. J. y otros Inorg.Chem. Z (12) 2670-2 (1968).
- 383.- Kropacheva. A.A. y Mokhina, L.E. Khim.Geterotsi Kl. Soedin. (1)  
162-4 (1969) (Ruso).
- 384.- Kropacheva, A.A. y Kashnikova, N. M. Khim. Org. Soedin. Fosfora.  
Akad. Nauk. SSSR. Otd. Otd. Obschch. Tekh. Khim. 188-90 (1967)  
(Ruso).

- 385.- Sahlberg, R. y Steger, E. J. *Inorg. Nucl. Chem* 30 (3) 737-40 - (1968).
- 386.- Mattogno, G. y Monaci, A. *Ric.Sci.Rend. Sez.A.* 8 (5) 1139-43 (1965).
- 387.- Das, R.N. y otros., *J. Chem.Soc., Dalton Trans.* (7) 709-15 (1973)
- 388.- Koopman, H. y Daams, J. *U.S.* (3,351, 456).
- 389.- Belg. 660,454 (May & Baker, L.T.D.)
- 390.- Glemser, O., Niecke, E. y Thamm, H., *Z.Naturforsch B* 25 (7) - 754-5 (1970).
- 391.- Telegin, G.E. y otros, *Dokl.Akad.Naud.SSSR.* 206, (5) 1137-9 -- (1972).
- 392.- Chivers, T., Oakley, R.T. y Paddock, N. L. *J. Chem. Soc.A.* (13) 2324-9 (1970).
- 393.- Chivers, T., Oakley, R. T. y Paddock, N.L. *J.Chem.Soc. A.* (13) 2324-9 (1970).
- 394.- Chivers, T. y Paddock, N.L. *J. Chem.Soc. D* (7) 337 (1969).
- 395.- Volkova, L.M., *Izv.Akad.Naud.SSSR. Ser. Khim.* (3) 578-21 (1972).
- 396.- Roesky, H.W. y otros. *Chem. Ber.* 104 (2) 653-60 (1971).
- 397.- Nicolaev, A.T. y otros, *Zh. Obschch. Khim* 41 (5) 1028-32 (1971).
- 398.- Lederle, H. F. y otros., *Inorg.Chem.* 5 (10) 1818-20 (1966).
- 399.- Konneny, J.O. y Dovyias, C.M., *J. Polymer.Sci.* 36 195 (1959).
400. Galesworthy, R. C. y otros., *J. Chem. Soc.* 1507 (1962).

- 401.- Audrieth, L.F. y Sowerby, D.F., *Chemistry & Industry* 748 (1959).
- 402.- Steinman, R. Tesis, Universidad de Illinois (1942).
- 403.- Azhikina, Yu.V. y otros., *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Neorg. Mater* 4 -- (10) 1711-15 (1968) (Ruso).
- 404.- Steger, E., *Ber.* 94 266 (1961).
- 405.- Idem. "Mitteil. Bl.d.Chem.Ges. i.d. DDR" Sonderheft 41 (1957).
- 406.- Idem. *Angew. Chem.* 69, 145 (1957).
- 407.- Steger, E. y Lunkwitz, K. *Naturwiss* 48, 552 (1961).
- 408.- Tesi, G. y otros., *J. Am. Chem. Soc.* (82) 528 (1960).
- 409.- Otto, R.J.A. y Audrieth, L.F., *J. Am. Chem. Soc.* (80) 3575 (1958).
- 410.- Hoffman, R.E. *Brit.* 89, 3285 (1962).
- 411.- Idem 893988 (1962).
- 412.- Audrieth, L.F. y Otto, R.J.A. *U.S.* 3,044,846 (1963).
- 413.- Moeller, T. y Dieck, R.L., S. y n. *Inorg. Metal. Org. Chem.* 2, 19 (1972).
- 414.- Audrieth; L.F. y otros., *WADC Tech. Rep.*, (111) 58-61 (1960).
- 415.- Rätz, R.F.W. *Patente U.S.* 3,074,989 (1963).
- 416.- Grundman, C. y Rätz, R., *Z. Naturforsch.* B 10, 116 (1955).
- 417.- Sharts, C.M. y otros, *Inorg. Chem.* 5, 2140 (1966).
- 418.- Idem. *U.S. Pat.* 3,347,876.
- 419.- Zeleneva, T.P., *Tr. Mosk Khim.-Tekhnol Inst.* (66), 147-9 (1970).
- 420.- Stepanov, B.I. y Migachev, G.I., *Zh. Obshch. Khim.* 36 (8) 1447-51 (1966).

- 421.- Sharts, C.M. y otros, Inorg. Chem. 4, 1538 (1965).
- 422.- Allcock, H.R., J.Amer.Chem. Soc. 86, 2591 (1964).
- 423.- Idem. 85, 4050, (1963).
- 424.- Allcock, H.R. y Kugel, R.L., Chem.Commun. 1606 (1968).
- 425.- Idem J.Amer.Chem.Soc. 91, 5452 (1969).
- 426.- Yokoyama, M. y otros., Kogyo Kagaku Zasshi 66 , 422 (1963).
- 427.- Beson, A. y Rosset, G., Compt. Rend. 143, 37 (1906).
- 428.- Stepanov, B.I. y Migachev, G.I., Zavod. Lab. 32 414 (1966).
- 429.- Einsele, U., Melland Textilber, 3 299 (1969).
- 430.- Narath, A. y otros., J. Amer. Chem.Soc. 78, 4493 (1956).
- 431.- Quimby, O.T. y otros, Idem, 82, 1099 (1960).
- 432.- Pollard, F. H. y otros. J. Chromatogr. 9, 493 (1962).
- 433.- Idem. 11 534 (1963).
- 434.- Schmulbach, C. D. y Miller, V.R. Inorg. Chem. 5, 162 (1966).
- 435.- Allcock, H.R. y Walsh, E.J., J.Amer. Chem.Soc. 91, 3102 (1969).
- 436.- Idem. 94, 119 (1972).
- 437.- Idem. 94 , 4538 (1972).
- 438.- Idem. Chem. Commun, 580 (1970).
- 439.- Deryabin, A.V. y otros., Tr. Mosk. Khim. Tekhnol. Inst. (66) -  
160-2 (1970).
- 440.- Nielsen, M. L., Inorg. Syn. 6 79 (1960).
- 441.- Corbridge, D.E.C. y Lower, E. J. , J.Chem.Soc. 4555 (1954).

- 442.- Steger, L. Z. Anorg. Allg. Chem. 277, 203-33 (1954).
- 443.- Ray, S.K. y otros., Nature 196, 372 (1962).
- 444.- Nielsen, M.L. U.S. 3,018,167 (1962).
- 445.- Burg, A.B. y Slota, P.J., J. Amer. Chem. Soc. 80, 1107 (1958).
- 446.- Bezman I.I. y Reed, W.R.J. Amer. Chem. Soc. 82, 2167 (1960).
- 447.- Narath y otros., J. Amer. Chem. Soc. 78, 4493 (1956).
- 448.- Shaw, R. A., Chem & Ind. 412-16 (1959).
- 449.- Denny, K. y Lanoux, S.J. Inorg Nucl. Chem. 31, 1531 (1969).
- 450.- Herzog, A.H. y Nielsen, M. L.; Anal. Chem. 30, 1940 (1958).
- 451.- Corbridge, D.E.C., Acta. Cryst., 6 104 (1953).
- 452.- Schmulbach, C.D., Progr. Inorg. Chem. 4, 275 (1962).
- 453.- Dischon, B.R., J. Am. Chem. Soc. 71, 2251 (1949).
- 454.- Yokogama, M. y Kamada, F., Kogakuin Daigaku Kendyu Hokoku Z, 62 (1959).
- 455.- Rätz, R. y Hess, M., Ber., 84, 889 (1951).
- 456.- Fitzsimmons, B.W. y Shaw, R.A., Chemistry & Industry 109 (1961).
- 457.- Rätz, R.F.W. y Grundmann, C.J., Pat. U.S. 2,876,247 (1959).
- 458.- Jozseh, N. y otros., Period. Polytech., Chem. Eng. 10, (4) 451-9 (1966).
- 459.- Allcock, H.R., Kugel, R.L. y Walsh, E.J. J. Chem. Soc. D. (20) - 1283-4 (1970).
- 460.- United States Ruber, Co. U.S. 6,608,987.

- 461.- Zhivukhim, S.M. y otros., Zh. Prikl. Khim. 39, (1) 234-7 (1966).
- 462.- Allcock, H.R. y Walsh, E.J., Inorg Chem. 10 1643 (1971).
- 463.- Rätz, R.J. Amer.Chem.Soc. 84, 551 (1962).
- 464.- Chang. M.S. y Matuszko, J., Chem. Ind. (Londres) 410 (1962).
- 465.- Pornin, R. Bull, Soc. Chem. Fr., 2681 (1966).
- 466.- Matuszko, L. J. y Chang. M.S., J. Org.Chem. 31, 2004 (1966).
- 467.- Wende, A. y Joel, D., Z. Chem. 3 467 (1963).
- 468.- Allcock. H.R. y otros., Inorg. Chem. 5, 1709 (1966).
- 469.- Sartaniya, V.G. y otros Zh. Obshch.Khim. 43 (3) 681 (1973).
- 470.- Zeleneva, T.P. y Stepanov, B.I. Tr. Mosk. Khim.Tkhnol. Inst. (70) 133-5 (1972).
- 471.- Sorokin, M.F. y Latov, V.K. Kinetika i Katalic 2 (1) 42-8 (1966)
- 472.- Kajiwara, M. y Saito, H. Kogyo Kagaku Zasshi 74 (4) 619-23 (1971).
- 473.- Idem 74 (12) 2583-5 (1971).
- 474.- Volodin, A.A. y otros., Zh Obshch. Khim. 42, (7) 1503-6 (1972).
- 475.- Idem. 42, (7) 1506-8 (1972).
- 476.- Kajiwara, M. y Saito, H., Kogyo Kagaku Zasshi 73 (9) 1947-53 (1970).
- 477.- Kireev, V.V. y otros., Zh. Obshch. Khim. 41 (4) 792-7 (1971).
- 478.- Brit, 1, 104, 471.
- 479.- Fitzsimmons, B.W. y Sahw, R.A., J. Chem.Soc. 1735 (1964).
- 480.- Allen, G. y otros., Chem. Ind. 1032 (1965).

- 481.- Fitzsimmons, B. W. y otros., J. Chem.Soc. A 679 (1967).
- 482.- Zhivukhin, S.M. y otros., J. Inorg. Chem. 10, 901 (1965).
- 483.- Allcock, H.R. y Kugel, R.L., J. Amer.Chem. Soc. 87, 4216 (1965)
- 484.- Fitzsimmons, B.W. y Shaw, R.A. Inorg. S y n 8, 77 (1966).
- 485.- Hamalainen, C. y otros., Text. Res. J. 26, 145 (1956).
- 486.- Lederle, H. y otros, J.Chem. Eng. Data 11, 221 (1966).
- 487.- Lenton, M.V. y Lewis, B., J. Chem. Soc. A 665 (1966).
- 488.- Rose, S. o H., J. Polym, Sci., Part B. 837 (1968).
- 489.- Allcock, H.R. y Best, R.J. Can.J.Chem. 42, 447 (1964).
- 490.- Mc.Bee, E.T., Inorg. Chem. 5 450 (1966).
- 491.- Dell, D. y otros., J. Chem. Soc. A 1680 (1966).
- 492.- Tolstoguzov. V. B. y otros., J. Inorg. Chem. 10, 382 (1965).
- 493.- Ford, C.T., Inorg. Chem. 5, 531 (1966).
- 494.- Mc.Bee., E.T. y otros., U.S. Govt. Res.Rep. AD 254,982 (1966).
- 495.- Sorokin, M.F. y Latov, V.K. Zh.Obshch. Khim. 35, 1471 (1965).
- 496.- Dell, D. y otros., J. Chem. Soc. 4070 (1965).
- 497.- Ford, C.T. y otros., Inorg.Chem. 4, (1965).
- 498.- Kajiwara, M y Saito, H.; Kogyo Kagaku Zassh., 74, (11) 2324-8 (1971).
- 499.- Pitina, M.R. y Shvetsov-Shilovskii, N.I., J.Gen.Chem.USSR. 36
- 500.- Carroll, A.P. y Shaw, R.A. J.Chem.Soc. A 914 (1966).
- 501.- Fitzsimmons, B.W. y Shaw, R.A., Proc. Chem.Soc., 258 (1961).

- 502.- Rätz, R.F.W. y Grindmann, G.J. Pat.U.S. 2,876,248 (1959).
- 503.- Belykh, S.I. y otros., ZhObshch.Khim. 39 (4) 799-806 (1969).
- 504.- Kajiwara, M. y Saito, H., Kogyo Kagaku Zasshi; 68 (7) 1210-14 (1965).
- 505.- Fitzsimmons, B.W. y otros., J.Chem.Soc. 4799 (1965).
- 506.- Idem 7432 (1965).
- 507.- Idem. 4459 (1964).
- 508.- Bezman, I.I. Reed, W.R- J.Amer.Chem. Soc. 82, 2167 (1960).
- 509.- Yokoyama, M. Kogyo Kagaku Zasshi, 66, 609 (1963).
- 510.- Janik, B. y Rzeszutko, W., Obshch. Khim. 41 (12) 2635-8 (1971).
- 511.- Carrol, A.P. y Shaw, R.A., Chem. & Ind. 4908-9 (1962)
- 512.- Niecke, E. y otros., Z. Naturforsch 24 (9) 1187-8 (1969).
- 513.- Schmidpeter, A. y Schindler, N. Ger. 1,916 844.
- 514.- Janik, B. y otros, Zh. Obshch. Khim. 36, (8) 1444-7 (1966).
- 515.- Ottman, G. y otros., Inorg.Chem. 6 394 (1967).
- 516.- Stepanova, G.P., Stepanov. B-Z. Org. Khim. 2 (5) 1013-17 (1971)
- 517.- Ray, S.K. Shaw, R.A. y Smith, B.C. Nature (Londres) 196, 372 -- (1962).
- 518.- Das, K.C. y otros., Experimento 25, 1238 (1969).
- 519.- Stepanov, B.I. y Migachev, G.I. J.Gen.Chem. 35, 2245 (1965).
- 520.- Zhivukhin, S. M.- y Kireev, V.V., Russ. J. Inorg.Chem. 9 1439 (1964).

- 521.- Migachev, G.I. y Stepanov, B.I. Idem. 11, 929 (1966).
- 522.- Lappert, M. F. y Srivostava G. J. Chem.Soc. 210 (1966).
- 523.- Coxon, G.E. y Soweby, d.B. J. Chem.Soc. A 3012 (1969).
- 524.- Jenkins, R.W. y Lanoux, S. J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (7) 2424-30 (1970).
- 525.- Emsley, J. y Paddock, N. L. J. Chem.Soc. A. 2590 (1968).
- 526.- Moeller, T. y Tsong, F., Inorg. S y n 9, 78 (1967).
- 527.- Schmutzler, R. Inorg. S y n 9, 75 (1967).
- 528.- Green, B. y Sowerby, D.B. J. Chem.Soc. A. 987 (1970).
- 529.- Allen, G. y otros. Chem. Ind. 952 (1963).
- 530.- Green, B. y Sowerby, D.B., Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 989 (1969).
- 531.- Idem. J.Chem.Soc. D (12) 628. (1969).
- 532.- Clare, P. y otros, J.Chem.Soc., Chem.Commun (6) 324-5 (1972).
- 533.- Chapman, A.C. y otros., J. Chem. Soc. 1768 (1961).
- 534.- Feakins, D. y otros., J. Chem. Soc. 4464 (1964).
- 535.- Idem. A 196 (1969).
- 536.- Steger, E. y Klemm, D.J. Inorg. Nucl.Chem. 29 1812 (1967).
- 537.- Moeller, T. y Kokalis, S.G. J. Inorg. Nucl.Chem. 25, 875 (1963)
- 538.- Mao, T.J. y otros, J.Am.Chem.Soc. 81, 1020 (1959).
- 539.- Feakins, D. y otros, J.Chem.Soc. A. 2468 (1969).
- 540.- Trotter, J. y Whitlow, S. H., J. Chem.Soc. 455 (1970).
- 541.- Marsh W.C. y otros., Chem.Commun 1190 (1970).

- 542.- Derbisher, G.V. y Babaeva, A.V. Russ.J. Inorg. Chem. 10, 1194 (1965).
- 543.- Buslaev, U.A. y otros., Zh. Neorg.Khim. 14, 3245 (1969).
- 544.- Janik, B. y otros. Zh.Anal.Khim. 22, 930 (1967).
- 545.- Dyson, J. y Paddock, N.L. Chem.Commun 191 (1966).
- 546.- Hota, N.K. y Harris, R.O., Chem Commun, 407 (1972).
- 547.- Allen, G. y otros., Chem. Ind. (Londres), 1832 (1964).
- 548.- Rapko, J. W. y Feistel, G.R., Inorg.Chem. 1401 (1970).
- 549.- Das, S.K. y otros., J.Chem.Soc. A 616 (1970).
- 550.- Allcock, H.R. y Ostrowski, P.C. Resultados sin publicar (1968).
- 551.- Das, S.K. y otros. J.Chem.Ind. (Londres) 866 (1963).
- 552.- Allcock, H.R. y Siegel, L.A. J. Amer. Chem.Soc. 86, 5140 (1964)
- 553.- Siegel, L.A. y Van den Hende, J.H., J.Chem. Soc. A. 817 (1967)
- 554.- Allcock, H.R. y Siegel, L.A. Patente U.S. 3356768 (1967).
- 555.- Goldup, A. y Westaway, M.T., Patente, U.S. 3,472,762 (1969).
- 556.- Idem. 3,499,944 (1970).
- 557.- Haresnape, J.M., Patente, U.S. 3,504,047 (1970).
- 558.- Schulbach, C.D. y Derderian, C., J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 1395 (1963).
- 559.- Whitaker, R.D. y Guida, W.C. J. Inorg. Nucl.Chem. 31, 875 (1969).
- 560.- Whitaker, R.D. y otros., J. Inorg. Nucl.Chem. 30 2921 (1968).