

УДК 547.241

РАЗВИТИЕ ХИМИИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
В РАБОТАХ КАЗАНСКОЙ ШКОЛЫ ФОСФОРОРГАНИКОВ

A. N. Пудовик и И. М. Аладжева

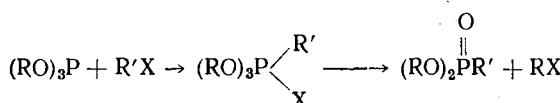
Среди различных типов элементоорганических соединений, привлекающих в настоящее время внимание химиков, важное место занимают фосфорорганические соединения. Являясь весьма интересными в теоретическом отношении, фосфорорганические соединения представляют в то же время значительный практический интерес. Они нашли широкое применение в различных областях народного хозяйства в качестве лекарственных препаратов, инсектицидов и фунгицидов, пластификаторов и стабилизаторов, поверхностноактивных соединений, экстрагентов, катализаторов, мономеров для синтеза фосфорорганических огнестойких полимерных материалов, присадок к смазочным маслам, добавок, придающих негорючесть тканям, синтетическим смолам и т. д.

Большие возможности практического использования привели к бурному развитию химии фосфорорганических соединений в последние два десятилетия. С помощью ранее известных и вновь открытых синтетических методов было получено большое количество новых органических производных фосфора, широко изучены вопросы реакционной способности различных классов фосфорорганических соединений, получены интересные результаты в области структуры этих соединений и механизма их реакций.

Важная роль в развитии химии фосфорорганических соединений принадлежит Казанской школе химиков-фосфороргаников, созданной и вот уже более полувека возглавляемой Александром Ерминингельдовичем Арбузовым. В настоящем обзоре мы не ставили своей целью описать все исследования, выполненные казанскими химиками в области фосфорорганических соединений (этих работ насчитывается более 700), а стремились проследить развитие основных научных направлений Казанской школы, касающихся изучения превращений эфиров и некоторых других производных трехвалентного фосфора в соединения пятивалентного фосфора, реакций присоединения фосфорорганических соединений с подвижным атомом водорода к соединениям с кратными связями, исследований тонкой структуры фосфорорганических соединений физическими и физико-химическими методами, синтеза фосфорсодержащих инсектицидов и физиологически активных соединений, получения фосфорсодержащих мономеров и полимеров на их основе. Для более полного представления о современном состоянии этих областей химии фосфорорганических соединений нами привлечены также некоторые наиболее важные и интересные исследования, выполненные вне Казанской школы советскими и зарубежными учеными.

В 1903—1905 гг. А. Е. Арбузов, занимаясь изучением строения фосфористой кислоты и ее органических производных, впервые выделил в чистом виде полные эфиры фосфористой кислоты и показал возможность превращения их в соответствующие эфиры алкилфосфиновых кислот при

действии галоидных алкилов¹. Эта замечательная реакция, получившая название арбузовской перегруппировки, впоследствии стала важнейшим методом синтеза разнообразных эфиров фосфиновых кислот и окисей третичных фосфинов; она была подробно изучена А. Е. Арбузовым с учениками и рядом других исследователей. А. Е. Арбузов рассматривал перегруппировку эфиров фосфористой кислоты при действии галоидных алкилов как двухстадийный процесс. На первой стадии происходит образование неустойчивого продукта присоединения, который далее распадается с выделением галоидного алкила и эфира алкилфосфиновой кислоты.



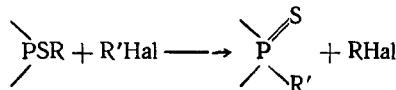
Позднее было показано², что наряду с эфирами фосфористой кислоты в реакцию способны вступать эфиры фенил- и дифенилфосфинистых кислот. Скорость изомеризации значительно увеличивается по мере замещения алcoxильных групп в эфире фосфористой кислоты на фенильные радикалы. Для эфиров фосфористой кислоты скорость изомеризации снижается в ряду: $CH_3O > C_2H_5O > C_3H_7O >$ изо- C_4H_9O .

Легче всего арбузовская перегруппировка протекает с иодистыми алкилами, наименее активны — хлористые.

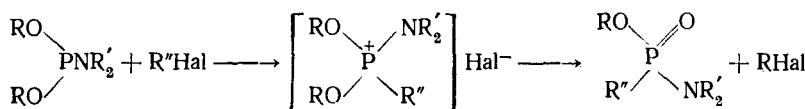
Приведенные выше работы, изложенные в магистерской и докторской диссертациях А. Е. Арбузова, явились основой для дальнейших обширных исследований в области превращений эфиров кислот трехвалентного фосфора в соединения пятивалентного фосфора. Одним из интересных и важных вопросов является влияние строения фосфорсодержащей компоненты и галоидного алкила на скорость и характер протекания реакции Арбузова.

Успешное осуществление синтеза эфиров алкил- и диалкилфосфинистых кислот Б. А. Арбузовым с Ризположенским³ и Разумовым⁴ позволило изучить их перегруппировку в соответствующие эфиры диалкилфосфиновых кислот и окиси третичных фосфинов. Значительное повышение скорости перегруппировки при замене алcoxигруппы на алкильную может быть объяснено положительным индукционным эффектом алкильных групп⁴.

Перегруппировка для тиоэфиров кислот трехвалентного фосфора, впервые описанная А. Е. Арбузовым на примере тиоэфиров дифенилфосфинистой кислоты:

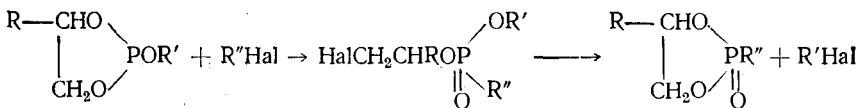


часто осложняется образованием побочных продуктов^{2, 5, 6}. В случае тритиофосфитов вместо арбузовской перегруппировки протекает реакция замещения. Оуществлена перегруппировка для амидоэфиров фосфористой кислоты⁷:



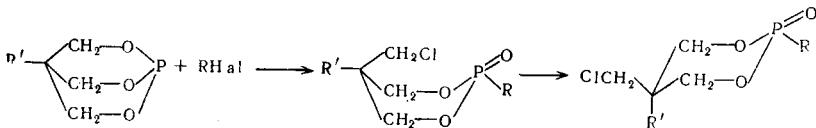
Интересным объектом для изучения реакции Арбузова оказались циклические эфиры фосфористой кислоты, синтезированные А. Е. Арбу-

зовым, Ризположенским, Зороастровой и Разумовой. Строение конечных продуктов перегруппировки зависит от величины цикла, числа и природы заместителей в нем^{5,8}. С раскрытием цикла протекает реакция арбузовской перегруппировки у эфиров этиленгликоль- и 1,2-пропиленгликоль-фосфористых кислот, содержащих пятичленные циклы. Ациклический продукт перегруппировки может превращаться в циклический при дальнейшем нагревании.

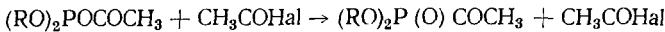
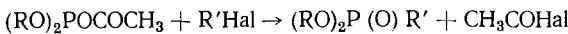


В случае эфиров тетраметиленгликоль-, метоксиметиленгликольфосфористых кислот и эфиров с шестичленными циклами перегруппировка протекает без разрыва цикла. Полученные результаты подтверждаются и данными термографических исследований⁹.

Перегруппировка эфиров пирокатехинфосфористой, салицилфосфористой¹⁰ кислот и спиродифосфитов¹¹ при действии галоидных алкилов протекает с сохранением циклической структуры. Для бициклических фосфитов реакция Арбузова осуществляется с раскрытием цикла и заменой конформации ванны энергетически более устойчивой конформацией кресла.



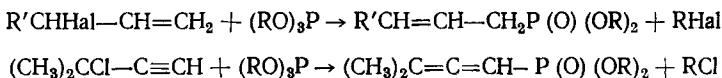
Арбузовская перегруппировка изучена для дифосфитов, эфиров пирофосфористой кислоты и смешанных ангидридов фосфористой и карбоновых кислот. В последнем случае реакция приводит в основном к эфирам кетофосфиновых кислот¹²:



Камаев, Кузнецовым и Валетдиновым было найдено, что в арбузовскую перегруппировку не вступают цианзамещенные эфиры фосфористой кислоты¹³. Это объясняется, по-видимому, значительным отрицательным индукционным эффектом циангруппы, снижающим электронную плотность на атоме трехвалентного фосфора. Для ряда смешанных эфиров с одним или двумя третичными хлорзамещенными радикалами арбузовская перегруппировка, как показано Абрамовым и Хайруллиным¹⁴, протекает по обычной схеме.

Изучение влияния строения галоидопроизводных на протекание реакции Арбузова показало, что помимо первичных галоидных алкилов по обычной схеме протекает перегруппировка с первичными арилалкилгалогенидами, триарилметилгалогенидами и с ацетиленовыми производными, содержащими атом галогена у тройной связи⁷. В результате взаимодействия полных эфиров фосфористой кислоты с первичными галогенидами, содержащими различные гетероциклические радикалы, Б. А. Арбузовым, Луговкиным и Зороастровой были получены эфиры фосфиновых кислот с α -окисным циклом, тиазольным, изоксазольным, хиноксалиновым, фурильным, фентиазиновым и рядом других радикалов¹⁵.

С вторичными алкилгалогенидами перегруппировка протекает труднее, ей часто сопутствует образование олефинов. Как показано Пудовиком, реакции вторичных галоидаллильных соединений и третичных галоидактиленовых соединений с фосфитами сопровождаются аллильной или ацетилен-алленовой перегруппировкой¹⁶:

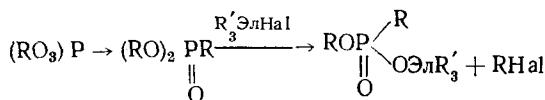


При взаимодействии эфиров фосфористой кислоты с дигалоидпроизводными, содержащими галоиды при первичных атомах углерода, в зависимости от условий в реакцию вступает один или оба атома галогена. В случае галоидопроизводных, содержащих галоиды при вторичных или третичных атомах углерода, наряду с первичным, происходит отщепление молекулы галоидводорода или галогена и образуются непредельные соединения⁸.

В 1945 г. Камаев и Егоровой было обнаружено, что триалкилфосфиты легко вступают в арбузовскую перегруппировку с четыреххлористым углеродом с образованием эфиров треххлорметилфосфиновой кислоты. Впоследствии эта реакция была распространена на ряд других алкильных эфиров фосфористой, пирофосфористой и фосфинистых кислот¹⁷.

При наличии в молекуле галоидсодержащего соединения различных функциональных групп арбузовская перегруппировка приводит к образованию производных фосфиновых кислот. При взаимодействии фосфитов с эфирами α -галоидкарбоновых кислот А. Е. Арбузовым и Дуниным были получены эфиры фосфонкарбоновых кислот. С α -галоидзамещенными простыми эфирами и ацеталиями образуются алcoxси- и диалcoxси-алкилфосфонаты, с галоидангидридами карбоновых кислот — эфиры кетофосфиновых кислот⁸.

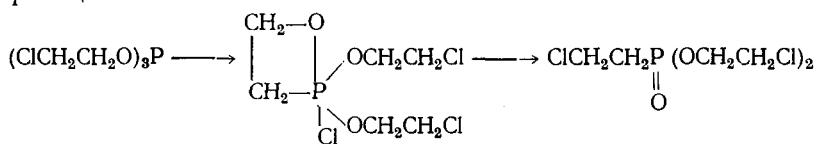
Арбузовская перегруппировка с кремний- и оловоалкилгалогенидами, впервые изученная Б. А. Арбузовым, Пудовиком и Гречкиным, протекает аномально и приводит к образованию соединений со связью Р—О—Эл. Малатеста¹⁸² предложил механизм реакции, включающий на первой стадии предварительную изомеризацию эфиров фосфористой кислоты в соответствующие эфиры алкилфосфиновых кислот, которые далее вступают в реакцию с галогенидами кремния и олова:



Позднее Пудовик и Муратова¹⁸ подтвердили и развили схему Малатеста, показав, что эфиры кислот трехвалентного фосфора способны образовывать с олово- и кремнийалкилгалогенидами неустойчивые промежуточные комплексы, внутри которых в мягких условиях происходит перегруппировка эфиров фосфористой и фосфинистых кислот в эфиры фосфиновых кислот и окиси третичных фосфинов. Эти авторы подробно изучили также реакции эфиров алкилфосфиновых кислот с различными галоидсодержащими соединениями.

Аномальное протекание реакции арбузовской перегруппировки наблюдал Б. А. Арбузов с сотрудниками в случае α -бромуэтроуглеводородов, хлористого нитрозила, хлористого нитрила, дифензоил-, трифензоил-бромметана и галоидопроизводных некоторых β -дисульфонов¹⁵. Эфиры фосфористой кислоты, содержащие атомы галогена в эфирных радикалах у α - или β -углеродного атома, при нагревании или перегонке, как

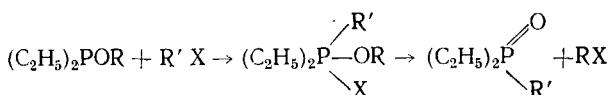
показали Кабачник и Российская, претерпевают внутримолекулярную изомеризацию⁸:



В дальнейшем было найдено, что по аналогичной схеме протекает изомеризация и в случае γ -, δ - и ϵ -галоидзамещенных фосфитов. Большое количество β -хлорзамещенных эфиров кислот фосфора синтезировали Пудовик и Файзуллин присоединением хлорангидридов кислот трех- и пятивалентного фосфора к несимметричным α -окисям олефинов¹⁹. Показано, что все эти реакции протекают с участием хлористого водорода. Установлен порядок раскрытия окисного кольца в зависимости от строения исходной окиси олефина. Ряд продуктов присоединения треххлористого фосфора и галоидфосфинов к этилен- и пропиленсульфиду получен Нуретдиновой²⁰.

Большой экспериментальный материал, накопленный при изучении арбузовской перегруппировки, позволил глубже развить представления о механизме этой интересной реакции. Двухстадийная схема протекания реакции арбузовской перегруппировки, предложенная А. Е. Арбузовым в 1905 г., впоследствии была подтверждена им самим и другими исследователями. А. Е. Арбузовым и Нестеровым²¹ был получен целый ряд новых продуктов присоединения галоидных алкилов к трифенилфосфиту и изучено их термическое разложение. Выделить промежуточные продукты перегруппировки для алифатических эфиров кислот трехвалентного фосфора долгое время не удавалось. В 1954 г. Абрамов и Карп²² косвенны и путем наблюдали образование промежуточных продуктов при взаимодействии триалкилфосфитов с рядом α , β -дигалоидалкиловых эфиров. Полученные вязкие некристаллизующиеся вещества при нагревании претерпевали разложение в соответствии со второй стадией реакции Арбузова.

Образование промежуточных продуктов было подтверждено методами физико-химического анализа²³ и термографическими исследованиями²⁴, успешно примененными Б. А. Арбузовым с сотрудниками к системам триалкилфосфит — галоидный алкил. Для большинства изученных реакций на термограммах получены два экзотермических эффекта, соответствующие двум стадиям перегруппировки. Разумову и Банковской²⁵ впервые удалось выделить в чистом виде и изучить свойства промежуточных продуктов арбузовской перегруппировки, образующихся при взаимодействии эфиров диэтилфосфинистой кислоты с галоидными алкилами. Разложение промежуточных продуктов протекает при комнатной температуре или небольшом нагревании:



На основании литературных данных и результатов собственных исследований Разумов и Банковская пришли к выводу, что в зависимости от природы фосфорсодержащей компоненты, галоидного алкила и растворителя промежуточные продукты могут представлять собой целую гамму структур с различной степенью полярности — от ионной до ковалентной.

Важными вопросами в изучении механизма реакции А. Е. Арбузова являются вопросы о природе первой и второй стадий перегруппировки и о соотношении их скоростей. Кинетические исследования перегруппировки, выполненные А. Е. Арбузовым, Нестеровым²¹, Завидским, Стадонкой¹⁸³ и Косолаповым¹⁸⁴, указывали на сложный характер процесса. Реакции проводились, как правило, в отсутствие растворителя, что вызывало появление автокаталитического эффекта и усложняло интерпретацию полученных результатов⁵. Несмотря на отсутствие строгих кинетических доказательств, природа первой стадии арбузовской перегруппировки — присоединение галоидных алкилов к эфирам кислот трехвалентного фосфора — не вызывает разногласий. Она рассматривается большинством авторов как S_N2 -реакция второго порядка. О природе второй стадии арбузовской перегруппировки — разложении промежуточного продукта присоединения — высказываются различные мнения. Джерард и Грин¹⁸⁵ на основании стереохимических исследований рассматривают ее как S_N2 -реакцию. Позднее стереоспецифический S_N2 -механизм второй стадии перегруппировки был поддержан и исследованиями Берлина с сотрудниками²⁶. Пудовик, изучая перегруппировку эфиров фосфористой кислоты, содержащих несимметричные аллильные радикалы, пришел к выводу, что вторая стадия перегруппировки триалкилфосфитов с первичными предельными или непредельными радикалами осуществляется в основном по S_N1 -механизму. С фосфитами, содержащими вторичные радикалы, реакции протекают по смешанному механизму с преобладанием S_N1 -процесса²⁷. Разумов и Банковская на основании изучения кинетики распада продуктов присоединения галоидных алкилов к эфирам диэтилфосфинистой кислоты считают, что вторая стадия реакции Арбузова является мономолекулярной реакцией первого порядка²⁵.

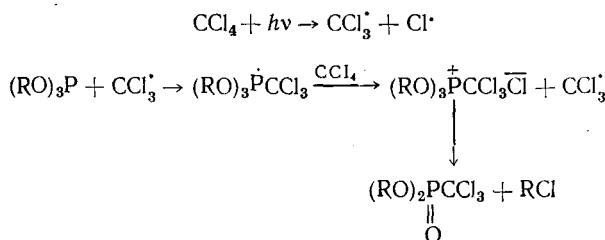


К аналогичным выводам пришли Бак и Джоук²⁸, изучавшие кондуктометрическим методом реакцию трибутилфосфита с иодистым этилом в ацетонитриле. В последнее время интересные исследования по изучению реакционной способности квазифосфониевых соединений проведены Нестеровым²⁹.

О соотношении скоростей первой и второй стадий арбузовской перегруппировки среди исследователей также нет единого мнения. Бак и Джоук, Разумов и Банковская считают вторую фазу перегруппировки наиболее медленной стадией, определяющей скорость всей реакции. По данным Г. и Д. Акснесов³⁰, проводивших кинетическое исследование реакции иодистого этила с рядом фосфитов и фосфинитов методом количественной ИК-спектроскопии, концентрация иодистого этила остается практически постоянной в процессе перегруппировки. Это свидетельствует об отсутствии заметного накопления промежуточного продукта, что позволяет рассматривать первую стадию арбузовской перегруппировки как определяющую скорость всей реакции. Файнштейн и Гоникберг, изучавшие взаимодействие триэтилфосфита с иодистым этилом при высоких давлениях, также не наблюдали накопления промежуточного продукта в ходе перегруппировки³¹.

Рассмотренный механизм арбузовской перегруппировки не является, по-видимому, единственным возможным для всех типов реакций³². Как

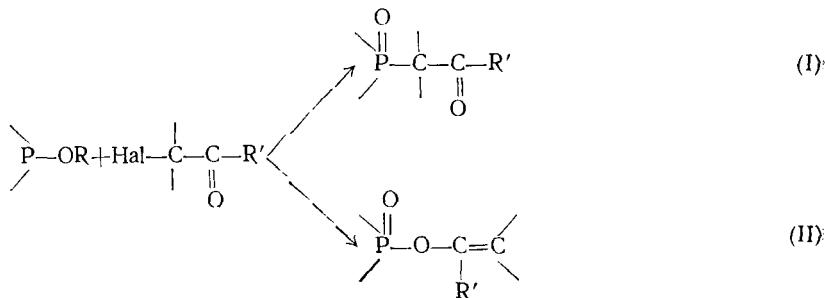
известно, ранее Румпфом был предложен ионно-цепной механизм арбузовской перегруппировки. Для объяснения реакции эфиров кислот трехвалентного фосфора с четыреххлористым углеродом Камай и Харрасова выдвинули радикально-цепной механизм, впоследствии экспериментально подтвержденный этими авторами и рядом других исследователей¹⁷:



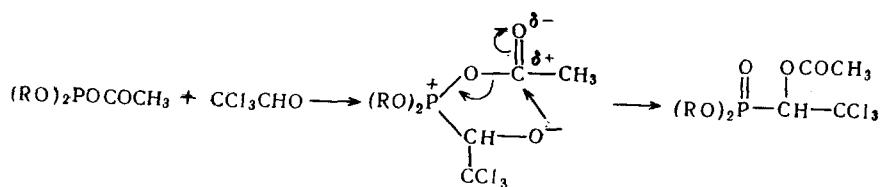
Недавно Кадоган и Шарп установили, что в отсутствие УФ облучения или радикальных инициаторов реакция взаимодействия триэтилfosфита с четыреххлористым углеродом, по-видимому, является гетеролитической³³.

Заканчивая обсуждение вопроса о механизме арбузовской перегруппировки, следует отметить, что несмотря на значительное количество проведенных исследований, механизм ее выяснен еще далеко не в полной мере; необходимы дальнейшие кинетические и стереохимические исследования для получения более полной картины протекания этой интересной реакции.

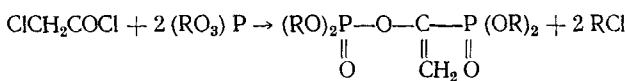
Большой интерес в последние годы проявляется к изучению реакций триалкилфосфитов с α -галоидкарбонильными соединениями. Вначале предполагалось, что все реакции этого типа протекают по схеме арбузовской перегруппировки с образованием эфиров кето- и альдегидофосфиновых кислот³². В дальнейшем было показано, что хотя в ряде случаев эти продукты в той или иной степени действительно образуются, большинство реакций триалкилфосфитов с α -галоидкарбонильными соединениями протекает «аномально» с образованием непредельных эфиров фосфорной кислоты. Для α -галоидальдегидов «аномальное» протекание реакций впервые было констатировано Перковым¹⁸⁶, для α -галоидкетонов — несколько позже одним из авторов обзора в Казани³⁴ и американскими химиками Алленом и Джонсоном¹⁸⁷.



С α -галоидальдегидами эфиры кислот грехвалентного фосфора взаимодействуют обычно с образованием непредельных эфиров фосфорной кислоты (II). Однако реакции смешанных ангидридов диалкилfosфористых и уксусной кислот с хлоралем протекают без выделения галоидного алкила, с образованием ацетатов диалкиловых эфиров α -окси- β,β,β -трихлорэтилфосфиновых кислот³⁵:



В случае α -галоидкетонов образование I, II или смеси обоих продуктов зависит от строения α -галоидкетона, количества и природы атомов галогена, температуры реакции и растворителя. Пудовиком было показано³⁶, что в реакциях триалкилфосфитов с Cl-, Br- и I-ацетонами, ω -хлор, ω -бром и ω -иод-ацетофенонами образуется смесь I и II, причем относительное количество II возрастает в ряду I < Br < Cl и уменьшается с повышением температуры реакции. Переход от первичных к вторичным α -галоидкетонам приводит к относительному увеличению содержания в продуктах реакции непредельных эфиров фосфорной кислоты. Как показали исследования Б. А. Арбузова, Виноградовой и Полежаевой, α -галоидкетоны с атомом галоида у третичного углеродного атома взаимодействуют с триалкилфосфитами исключительно с образованием II³⁷. Аналогично протекают также реакции триалкилфосфитов с циклическими α -галоидкетонами^{36, 38}, с ди- и три-галоидкарбонильными соединениями, содержащими атомы галоида в α -положении к карбонильной группе, с 2-галоид-1,3-дикетонами, с α -хлорфосфонацетоном³⁶ и эфирами α -галоид- β -кетокислот^{34, 36}. Очевидно, наличие электроотрицательных групп у углеродного атома, связанного с галоидом, вызывает более сильную поляризацию молекулы α -галоидкарбонильного соединения и способствует образованию непредельного фосфата³². Реакции α -галоидкарбонильных соединений с эфирами фосфинистых кислот, как правило, протекают в тех же направлениях, что и с триалкилфосфитами^{36, 39, 40}. В случае галоидангидридов α -галоидкарбоновых кислот, как показано рядом авторов, в реакцию с триалкилфосфитом вступают оба атома галогена³⁴:



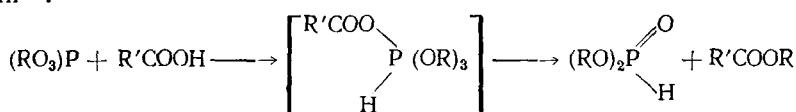
Реакции с α -галоидкарбонильными соединениями в настоящее время изучены для весьма широкого круга эфироамидов кислот трехвалентного фосфора. Как показали Абрамов и Ильина⁴¹, реакции α -галоидальдегидов и α -галоидкетонов сmono- и диамидаами фосфористой кислоты протекают преимущественно с образованием непредельных эфиров амидо- и диамидофосфорной кислот.

Изучением реакции Перкова и расширением области ее применения занимался целый ряд других ученых. Имеется значительное количество исследований, посвященных выяснению механизма этой интересной реакции. Развиты представления о первоначальной атаке нуклеофильным атомом фосфора триалкилфосфита атома кислорода или углерода карбонильной группы, атома галоида или α -углеродного атома³⁴.

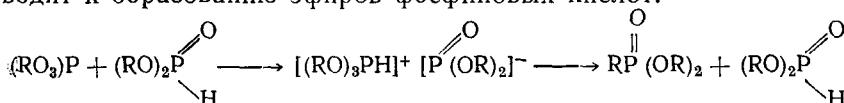
Многочисленными исследованиями Казанской школы фосфороргаников и целого ряда других советских и зарубежных ученых было установлено, что эфиры кислот трехвалентного фосфора легко взаимодействуют не только с органическими галоидопроизводными, но и с широким кругом электрофильных реагентов, не содержащих атома галоида. Реакции этого типа весьма многообразны и представляют большой теоретический

интерес. В большинстве случаев они рассматриваются как протекающие по схеме арбузовской перегруппировки³².

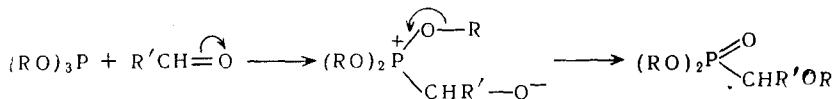
В 1951 г. А. Е. Арбузовым и Алимовым были изучены реакции некоторых неорганических кислот с триалкилфосфитами, приводящие к образованию диалкилфосфористых кислот. Аналогично взаимодействуют триалкилфосфиты с некоторыми органическими кислотами и их ангидридами³²:



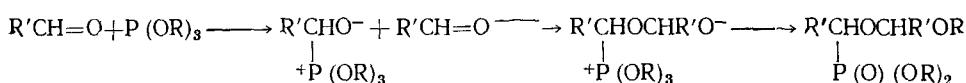
Как показано недавно Пудовиком и Раковым⁴², взаимодействие триалкилфосфитов с кислыми эфирами фосфористой и фосфинистых кислот приводит к образованию эфиров фосфиновых кислот.



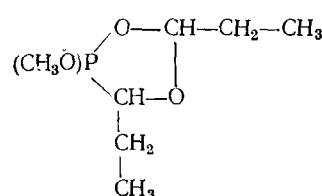
Реакции α -эфироаминов с триэтилфосфитом, по данным Иванова с сотрудниками, протекают с образованием эфиров диалкиламинометилфосфиновых кислот (в присутствии уксусной или соляной кислоты) или эфиров аллоксиметилфосфиновых кислот (в присутствии иодистого этила)⁴³. Весьма интересными оказались реакции фосфитов с карбонильными соединениями. В 1954 г. при нагревании триалкилфосфитов с альдегидами Абрамовым были выделены эфиры α -аллоксиалкилфосфиновых кислот. Предложена следующая схема этой реакции³²:



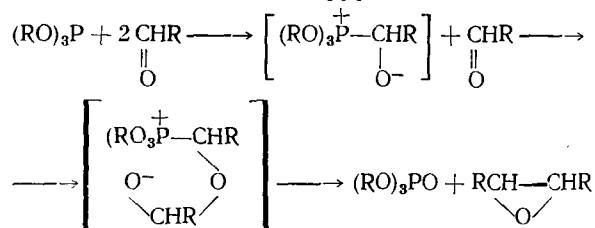
Аналогичные результаты получены Алимовым при изучении взаимодействия альдегидов с тетраэтилилирофосфитом и диэтилацилфосфитом. Позднее Якубович и Гинсбург показали⁴⁴, что по схеме Абрамова с триалкилфосфитами реагируют лишь ароматические альдегиды. Предельные алифатические альдегиды образуют продукты присоединения двух молекул альдегида к молекуле фосфита:



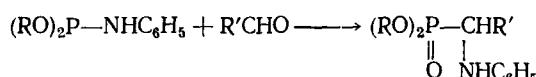
Продолжительное взаимодействие трех молей пропионового альдегида с одним молем триметилфосфита при комнатной температуре приводит, как показал Рамирец⁴⁵, к циклическому тетрааллоксиалкилфосфорану:



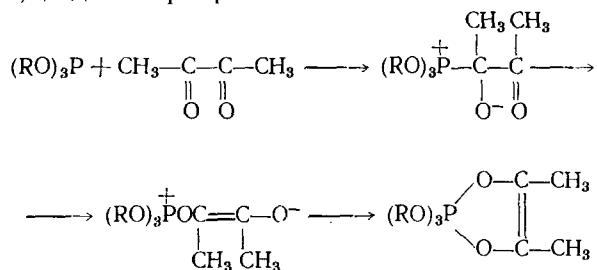
При нагревании триалкилфосфитов с фурфуролом и бензальдегидом Б. А. Арбузов и Зороастрова наблюдали окисление фосфитов до фосфатов и образование соответственно дифурилэтилена и стильтбена⁷:



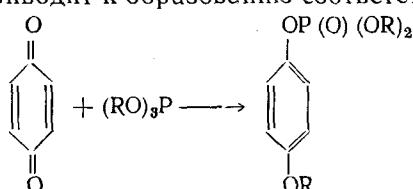
Образующаяся окись олефина превращается далее второй молекулой триалкилfosфита в олефин. Аналогично протекают реакции и с триамидофосфитами⁵. Абрамов и Ильина, изучая реакции ряда анилидофосфитов с альдегидами и кетонами, полагали, что они протекают по схеме, аналогичной для триалкилfosфитов⁴¹. Более подробное изучение строения продуктов, образующихся при этих и аналогичных им реакциях, проведенное Евдаковым с сотрудниками⁴⁶, Пудовиком и Хадсоном с сотрудниками⁴⁷, показало, что они представляют собой аминоfosфиновые эфиры:



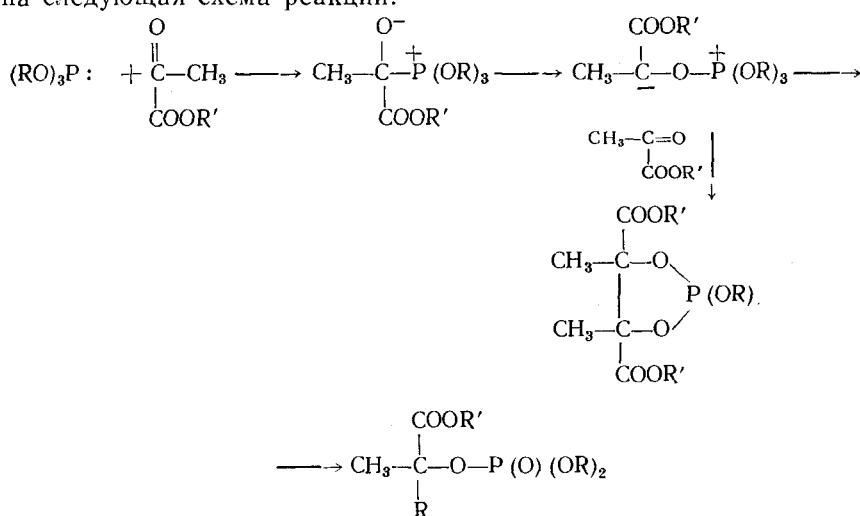
Реакции триалкилфосфитов с α -дикетонами изучали Рамирец с сотрудниками⁴⁵, Кухтин и Кириллова^{48, 49}, Бирум и Девер¹⁸⁸. Было показано^{48, 49}, что при взаимодействии фосфитов и амидофосфитов с диацетилом при комнатной температуре образуются устойчивые 1 : 1 аддукты — циклические 1,3,2-диоксаfosфолены:



Проведением реакции при более высокой температуре Кухтин с сотрудниками, наряду с 1,3,2-диоксафосфоленами, выделил продукты, рассматриваемые ими как α -алкокси- β -кетоfosфонаты. Реакция триалкилфосфитов с 1,2-циклогександионом, как и в случае диацетила, протекает в двух направлениях⁵⁰. При взаимодействии фосфитов с метилфенилглиоксалем и *o*-хинонами Кухтин и Кириллова независимо от условий реакции получили соединения, имеющие 1,3,2-диоксафосфоленовую структуру^{51, 52}. Присоединение триалкилфосфитов к *p*-хинонам осуществляется в положения 1,6 и приводит к образованию соответствующих фосфатов⁴⁵:

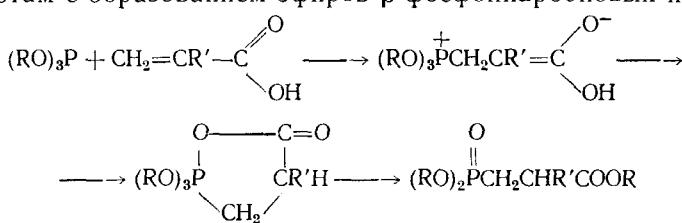


Реакции эфиров а-кетокарбоновых кислот с триалкилfosфитами изучали Пудовик с Коноваловой и Рамирец с сотрудниками. Было установлено^{46, 53}, что в мягких условиях ($0\text{--}10^\circ$) фосфиты реагируют с двумя молекулами пирониноградного эфира с образованием соответствующих 1,3,2-диоксаfosфоланов. При более высокой температуре ($80\text{--}100^\circ$), как показали Пудовик и Коновалова, кроме 1,3,2-диоксаfosфоланов, образуются диалкил-а-алкил-а-карбалкоксиэтилfosфаты. Ими предложена следующая схема реакции:

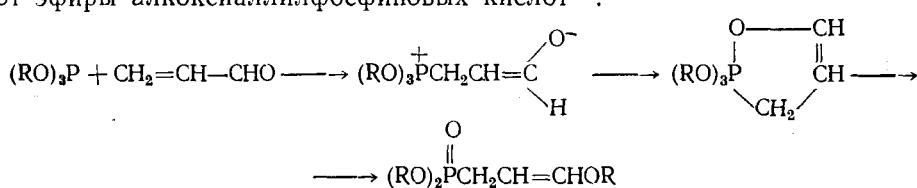


При взаимодействии триалкилфосфитов с этиловым эфиrom мезоксалиевой кислоты независимо от условий реакции были выделены лишь соответствующие диалкил-*a*-дикарбэтоксиалкилфосфаты⁵⁴.

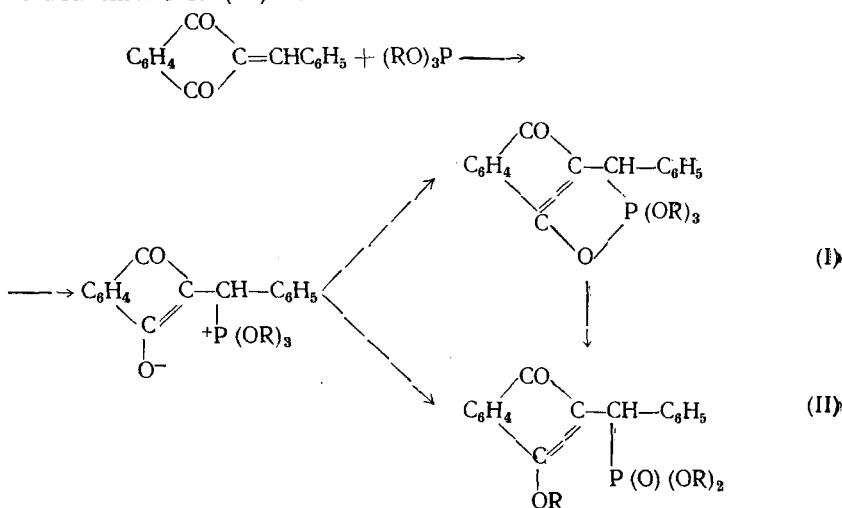
Реакции эфиров кислот трехвалентного фосфора с α,β -непредельными кислотами и альдегидами исследовались Камаем и Кухтиным. Было показано³², что триалкилfosфиты легко присоединяются к α,β -непредельным кислотам с образованием эфиров β -фосфонкарбоновых кислот.



Выделить промежуточные циклические продукты не удается, хотя ряд экспериментальных данных свидетельствует об их образовании. Взаимодействие триалкилфосфитов с ацетиленкарбоновыми кислотами приводит к эфирам β -fosfonakриловых кислот⁵⁵. С α,β -непредельными альдегидами полные эфиры фосфористой и фосфинистых кислот образуют эфиры алcoxисиаллилфосфиновых кислот³²:

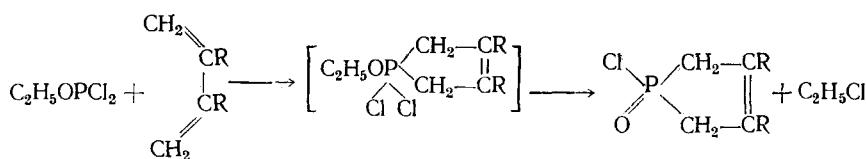


Реакции α,β -непредельных кетонов, по данным Рамиреца, в значительной степени определяются строением исходного кетона и условиями их проведения⁵⁶. Б. А. Арбузовым с сотрудниками было показано, что взаимодействие бензилидениндандиона с триалкилфосфитами в зависимости от температуры приводит к образованию циклических непредельных фосфоранов (I) или эфиров енольной формы инданцион-1,3-ил-2-бензилфосфиновой кислоты (II)⁵⁷:

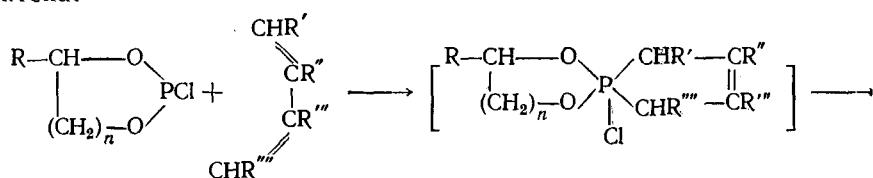


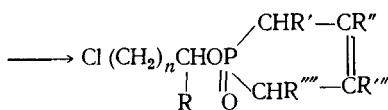
Как разновидность арбузовской перегруппировки можно рассматривать также широко изученные в последние годы реакции хлорангидридов кислот трехвалентного фосфора с диеновыми углеводородами, α,β -непредельными альдегидами, кетонами и кислотами.

В 1953 г. в патенте Мак-Кормака было сообщено о получении фосфорсодержащих гетероциклических соединений при взаимодействии диеновых углеводородов с арил- и алкилдихлорфосфинами. В случае хлорангидридов эфиров фосфористой кислоты, как показали исследования Б. А. Арбузова и Шапшинской⁷, реакция 1,4-присоединения сопровождается одновременно протекающей реакцией арбузовской перегруппировки:

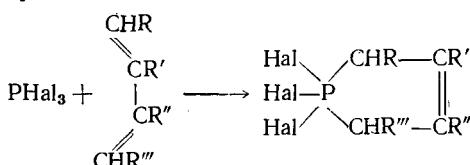


Подробные реакции этого типа были изучены в работах Б. А. Арбузова с Шапшинской и Петрова с Разумовой на примере хлорангидридов аликиленгликольфосфористых кислот и различных диеновых углеводородов^{58, 59}. Во всех случаях продуктами реакции являются пятичлененные гетероциклические соединения — производные 1-окса-1-фосфа-3-цикlopентена:

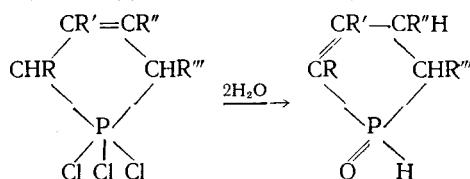




Б. А. Арбузов с Визелем⁶⁰ и независимо от них Корте с сотрудниками⁶¹ показали, что трехгалоидные соединения фосфора способны присоединяться к диеновым углеводородам с образованием производных 1,1,1-тригалоид-1-фосфацикlopентена-3. Впервые в чистом виде они были выделены Б. А. Арбузовым и Визелем:

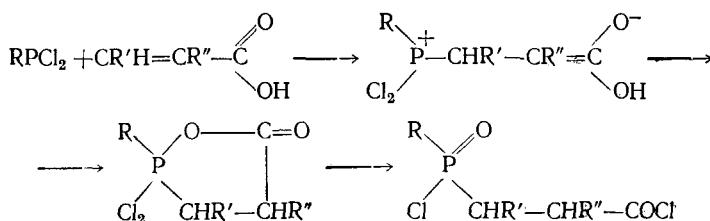


Реакции производных 1,1,1-трихлорфосфацикlopентена-3 обычно сопровождаются перемещением двойной связи в цикле из 3,4- в 2,3-положение.

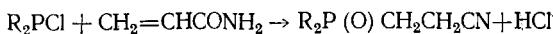


1,1,1-трибромфосфацикlopентены-3 не склонны к перемещению двойной связи. Такое своеобразное поведение тригалоидфосфацикlopентенов позволило синтезировать большое количество производных фосфацикlopентена с различным расположением двойной связи в цикле⁶².

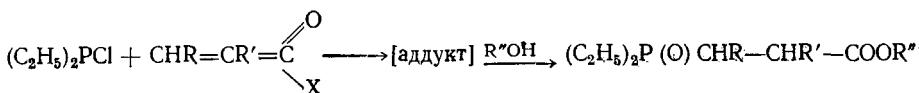
Реакции алкил- и арилдихлорфосфинов с α , β -непредельными кислотами, как показали Хайруллин и Пудовик с сотрудниками, приводят к образованию хлорангидридов алкил- и арил (β -хлорформил)-алкилфосфиновых кислот⁶³:



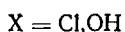
По аналогичной схеме в реакциях с амидами непредельных кислот были получены нитрилы фосфонкарбоновых кислот.



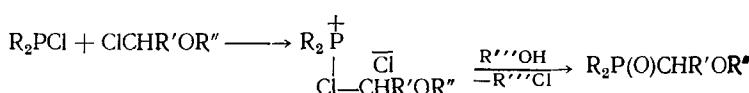
Конденсация диэтилхлорфосфина с α,β -непредельными кислотами и их хлорангидридами изучена Камаем и Цивуниным. При обработке образующихся аддуктов спиртом получены эфиры диэтилфосфонкарбоновых кислот⁶⁴.



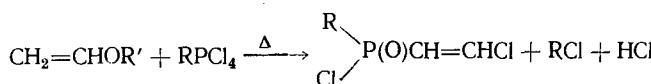
где



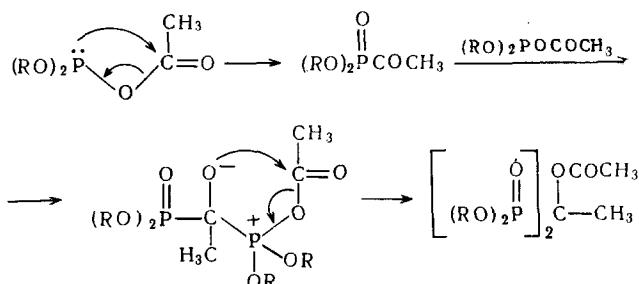
Этими же авторами исследованы реакции взаимодействия вторичных хлорфосфинов с рядом галоидсодержащих органических соединений: α -галоидзамещенными простыми эфирами и сульфидами, некоторымиmono- и дигалоидопроизводными углеводородов, α -галоидальдегидами. Во всех случаях образуются соответствующие продукты присоединения; при разложении их водой, спиртами или сероводородом выделены окиси или тиокиси третичных фосфинов⁶⁵:



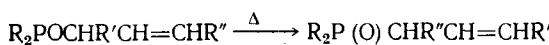
Изучено также взаимодействие ряда галогенидов пятивалентного фосфора с простыми виниловыми эфирами^{66, 67}. При термическом разложении комплексов этил- и фенилтетрахлорфосфора с простыми виниловыми эфирами получены хлорангидриды этил(фенил)- β -хлорвинилфосфиновых кислот:



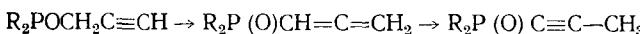
В заключение обзора исследований Казанской школы фосфороргаников в области превращений производных трехвалентного фосфора в соединения пятивалентного фосфора остановимся на термических перегруппировках непредельных эфиров фосфористой и фосфинистых кислот. Пудовиком и Раковым было показано⁴², что полные эфиры фосфористой кислоты с предельными низшими радикалами, в противоположность данным Симона и Шульце¹⁸⁹, достаточно устойчивы при нагревании. Смешанные ангидриды фосфористой и уксусной кислот изомеризуются при повышенных температурах в кетофосфиновые эфиры, которые превращаются далее в ацетаты метилди(диалкилфосфон)карбинолов⁶⁸:



Легко подвергаются термической перегруппировке, как впервые показали А. Е. Арбузов и Никоноров⁶⁹, аллиловый и бензиловый эфиры дифенилфосфинистой кислоты с образованием соответствующих окисей фосфинов. Позднее авторами настоящего обзора было установлено, что скорость термической изомеризации значительно повышается при переходе от аллиловых эфиров фосфористой кислоты к эфирам первичных и, особенно, вторичных фосфинистых кислот. При наличии в аллильном радикале заместителей у α - и γ -углеродного атома перегруппировка сопровождается инверсией непредельного радикала^{70, 71}:

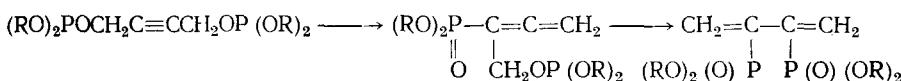


Особенно легко при температурах, близких к комнатной, протекает термическая изомеризация пропаргиловых эфиров кислот трехвалентного фосфора⁷⁰. В результате образуются эфиры алленилфосфиновых кислот или окиси алленилфосфинов, способные в ряде случаев претерпевать дальнейшее прототропное превращение в α , β -пропинилфосфонаты и окиси α , β -пропинилфосфинов, т. е. осуществляется ацетилен-аллен-ацетиленовая перегруппировка:

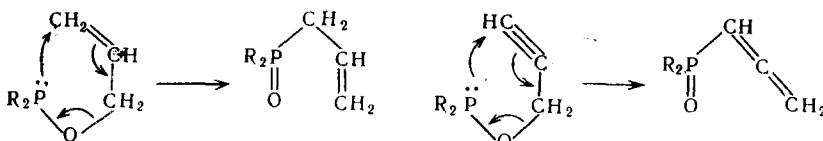


Одновременно с авторами настоящего обзора ацетилен-алленовую перегруппировку пропаргиловых эфиров кислот трехвалентного фосфора наблюдали американские ученые Буассель, Майнхардт¹⁹⁰ и Марк¹⁹¹. Последними авторами были выделены лишь эфиры алленилфосфиновых кислот и окиси алленилфосфинов.

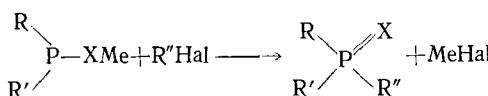
В случае тетраалкил-бутиндиол-1,4-дифосфитов Пудовик и Аладжева с существили ацетилен-аллен-диеновую перегруппировку и получили 2,3-ди(диалкилфосфон)-бутадиены-1,3^{70,72}:



На основании проведенных исследований авторы пришли к выводу, что термические изомеризации β,γ -непредельных эфиров кислот трехвалентного фосфора являются внутримолекулярными S_Ni -перегруппировками, протекающими через пятицентровые циклические переходные состояния.

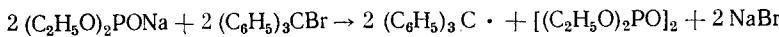
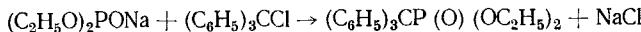


Наряду с арбузовской перегруппировкой важнейшим методом синтеза фосфорорганических соединений является реакция Михаэлиса — Беккера — взаимодействие солей фосфористых, фосфинистых кислот и их тиоаналогов с различными галоидопроизводными:

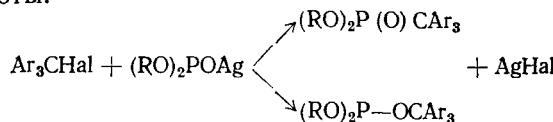


С помощью этого метода было синтезировано большое количество эфиров фосфиновых, тиофосфиновых кислот и их производных⁷³. Ряд работ в этом направлении был выполнен и казанскими фосфорорганиками, однако значительно больше внимания в своих исследованиях они уделяли изучению реакций, протекающих с отклонением от обычной схемы Михаэлиса — Беккера. Эти исследования привели к открытию новых интересных и важных реакций.

В 1929 г. А. Е. и Б. А. Арбузовыми было найдено⁷⁴, что при взаимодействии диэтилфосфористого натрия с трифенилбромметаном образуется не диэтиловый эфир трифенилметилфосфиновой кислоты, как в случае трифенилхлорметана, а свободный радикал трифенилметил:



Это исследование привело к открытию нового весьма простого и изящного метода получения свободных радикалов триарилметильного ряда. Судьбу фосфорсодержащей части реакции выяснили позднее А. Е. Арбузов и Валитова: в образовавшихся продуктах был идентифицирован этиловый эфир субфосфорной кислоты⁷⁵. Недавно образование свободных радикалов в этой реакции удалось подтвердить с помощью метода электронного парамагнитного резонанса⁷⁶. Свободные радикалы были получены также в реакции диэтилфосфористого натрия с некоторыми другими триарилбромметанами и при взаимодействии литиевых, калиевых, рубидиевых и цезиевых солей диэтилфосфористой кислоты с бромистым трифенилметилом⁷⁷. Исключение составляли серебряные соли диалкилфосфористых кислот, которые реагировали с триарилметилгалогенидами с образованием триарилметилфосфонатов или смешанных эфиров фосфористой кислоты.



Подобно триарилгалоидметанам, реагируют с диэтилфосфористым натрием дифенилгалоидметаны⁷⁸. В реакции диэтилфосфористого натрия с дифенилбромметаном был выделен тетрафенилэтан.

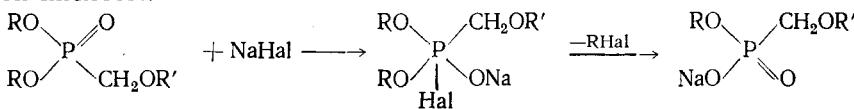
Реакции триарилгалоидметанов с солями этилфосфинистой и диалкилтиофосфористых кислот, по данным Пудовика и Тарасовой, протекают значительно сложнее по сравнению с солями диалкилфосфористых кислот⁷⁹.

При взаимодействии диэтилфосфита натрия с дибензоил- и трибензоилбромметанами, ди-(этилсульфон)дибром- и ди-(этилсульфон)дихлорметанами, как показали работы Б. А. Арбузова и Богоносцевой, происходит восстановление галоидопроизводных до дибензоил- и трибензоилметана и ди-(этилсульфон)-метана⁸⁰.

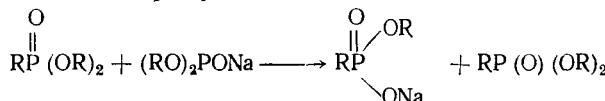
По аномальной схеме с образованием непредельных соединений протекают реакции солей диалкилфосфористых кислот с 1,2-дигалоидопроизводными: дибромстиролом, α , β -дибромпропионитрилом, 9,10-дибромфenantреном, тетраметилэтилендибромидом, 1,2-дибромэтаном, 1,2-дибромциклогексаном и рядом других соединений^{73, 78, 81}:



Взаимодействие солей диалкилфосфористых кислот с простыми α -галоидзамещенными эфирами, по данным Абрамова с сотрудниками, приводит к эфирам алcoxсиметилфосфиновой кислоты⁸². Интересно, что при перегонке реакционной смеси без отделения осадка галоидной соли металла получаются неперегоняющиеся эфиросоли алcoxсиметилфосфиновой кислоты:

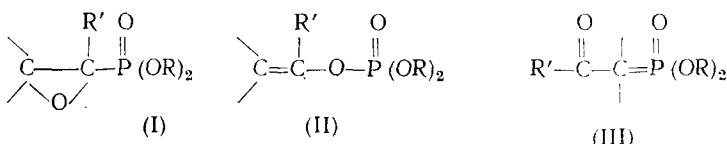


Петров с сотрудниками объясняют появление эфиросолей в этих реакциях алкилированием диалкилфосфористого натрия, образовавшимся на первой стадии алкилфосфонатами⁸³:

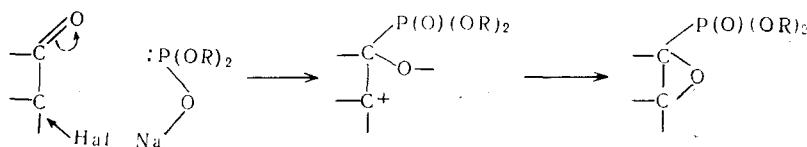


Недавно Пудовик и Таракова показали, что образование эфиросолей возможно в результате изомеризации диалкилфосфористого натрия в инертных растворителях при температуре выше 100°⁸⁴.

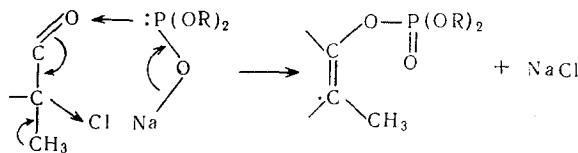
Реакции между диэтилфосфористым натрием и α -галоидкетонами, по данным Б. А. Арбузова с сотрудниками, протекают сложно и приводят в зависимости от природы галогена, условий проведения реакции и наличия заместителей в α -галоидкетоне к образованию эфиров эпоксифосфиновых кислот (I), непредельных эфиров фосфорной кислоты (II) или эфиров β -кетофосфиновых кислот (III)^{37, 38, 85}:



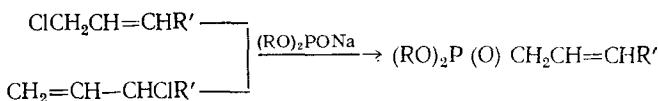
Для объяснения образования I Б. А. Арбузов предложил схему, включающую первоначальное присоединение диэтилфосфористого натрия по карбонильной группе, с последующей стабилизацией образующегося биполярного иона.



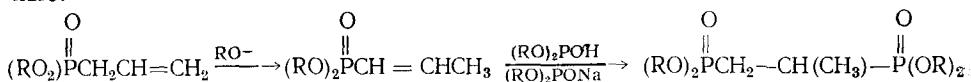
II образуется в результате присоединения фосфонгруппы к кислородному атому карбонильной группы:



Интересные результаты получил Пудовик в 1947 г. при изучении реакций солей диалкилфосфористой и тиофосфористой кислот с α -галоидаллильными соединениями^{86, 87}. При взаимодействии диэтилфосфористого натрия с бромистым аллилом, изомерными хлорбутенами и метоксихлорпентенами были получены эфиры аллил- и замещенных аллилфосфиновых кислот. Реакции вторичных галоидаллильных соединений протекают с аллильной перегруппировкой:

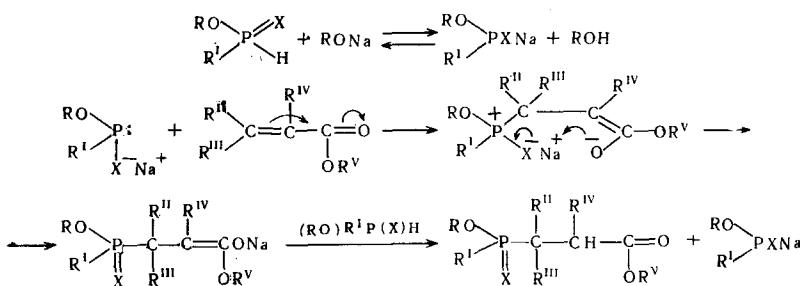


Далее происходит присоединение диалкилфосфористого натрия по двойной связи образующихся на первой стадии реакции непредельных фосфиновых эфиров и получаются ди(диалкилфосфиновые) производные:



Полученные результаты легли в основу нового метода синтеза эфиров фосфиновых и тиофосфиновых кислот, разработанного Пудовиком и

заключающегося в присоединении неполных эфиров фосфористой, тиофосфористой и фосфинистых кислот к непредельным соединениям электрофильтного типа. Большое количество эфиров фосфонкарбоновых, фосфондикарбоновых, дифосфонкарбоновых и фосфонкетокарбоновых кислот было получено в результате присоединения неполных эфиров кислот фосфора к эфирам одноосновных и двухосновных непредельных карбоновых кислот этиленового и ацетиленового ряда и к эфирам непредельных кетокислот^{87, 88, 89}.



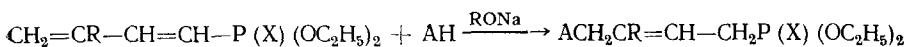
По аналогичной схеме реагируют неполные эфиры кислот фосфора с нитрилами и амидами непредельных кислот^{87, 89}. Реакции присоединения к α, β -непредельным кетонам протекают обычно по двойной углерод-углеродной связи с образованием эфиров кетофосфиновых и кетотиофосфиновых кислот^{87, 89, 90}. К ацетиленовым кетонам присоединение проходит, в первую очередь, по карбонильной группе с образованием эфиров ацетиленовых α -оксифосфиновых кислот⁹¹. Исключительно по карбонильной группе присоединяются неполные эфиры кислот фосфора к непредельным альдегидам, содержащим этиленовые и ацетиленовые связи^{87, 91}. В случае α -непредельных нитросоединений и сульфонов присоединение протекает по двойной углерод-углеродной связи⁹².

Важным методом синтеза различных производных фосфиновых и тиофосфиновых кислот явилась найденная Пудовиком реакция присоединения нуклеофильных реагентов к эфирам непредельных фосфиновых кислот. Простейшей реакцией этого типа является «реакция фосфонэтилирования» — присоединение нуклеофильных реагентов к диэтиловому эфиру винилфосфиновой кислоты^{87, 93}:



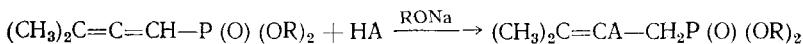
где $\text{A} = \text{RO}, \text{RS}, \text{RNH}, \text{R}_2\text{N}, \text{CH}, (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2, (\text{RO})_2\text{PO}, (\text{RO})_2\text{PS}, (\text{RO})\text{R}'\text{PO}$ и др.

Пудовик, Кузовлева и Ястребова изучили реакции присоединения нуклеофильных реагентов к некоторым производным винилфосфиновых эфиров: эфирам α - и β -цианвинилфосфиновой кислоты⁹⁴, α - и β -карбалкокси-винилфосфиновым эфирам⁸⁸. В случае эфиров β -карбалкокси- и β -цианвинилфосфиновых кислот направление присоединения определяют более электроотрицательные карбалкоксильная и нитрильная группы. К эфирам бутадиенфосфиновых и бутадиентиофосфиновых кислот нуклеофильные реагенты присоединяются в 1,4-положение⁹⁵:



а к 2,3-ди(диэтилфосфон)бутадиену-1,3 — в положение 1,2⁹⁶. В эфирах γ, γ -диметилалленилфосфиновой кислоты более активной в реакциях присоединения нуклеофильных реагентов оказывается двойная связь в

α, β -положении по отношению к фосфоногруппе⁹⁷:

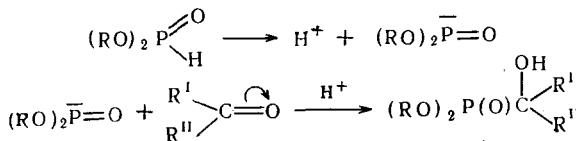


К эфирам α, β -пропионилфосфиновой кислоты в зависимости от соотношения исходных реагентов в реакционной смеси присоединяются одна или две молекулы нуклеофильного реагента⁹⁸.

Реакции присоединения неполных эфиров кислот фосфора к непредельным углеводородам этиленового и ацетиленового ряда, простым виниловым эфирам и галоидолефинам, по данным Пудовика и Коноваловой, не протекают в условиях ионного катализа, но могут осуществляться по радикальному механизму в присутствии перекисных соединений или при облучении реакционных смесей УФ светом⁹⁹. Присоединение протекает против правила Марковникова.

Присоединение фосфорсодержащих соединений с подвижным атомом водорода по карбонильной группе впервые наблюдали Мари и Вилле на примере фосфористой и фосфорноватистой кислот¹⁰⁰. А. Е. Арбузов и Азановская для объяснения реакции диэтилфосфористого натрия с хлористым ацетилом предложили схему, в которой предполагалось присоединение натриевой соли диэтилфосфористой кислоты по карбонильной группе первоначально образующегося ацетофосфинового эфира¹⁰¹.

В 1950 г. Абрамовым был предложен и в дальнейшем широко разработан метод синтеза эфиров α -оксиалкилфосфиновых кислот, заключающийся в присоединении диалкилфосфористых кислот и других неполных эфиров кислот фосфора к альдегидам и кетонам¹⁰². Реакции диалкилфосфористых кислот с альдегидами и кетонами протекают с почти количественными выходами обычно в отсутствие катализаторов и растворителей при выдерживании реакционных смесей при комнатной или повышенных температурах¹⁰³:

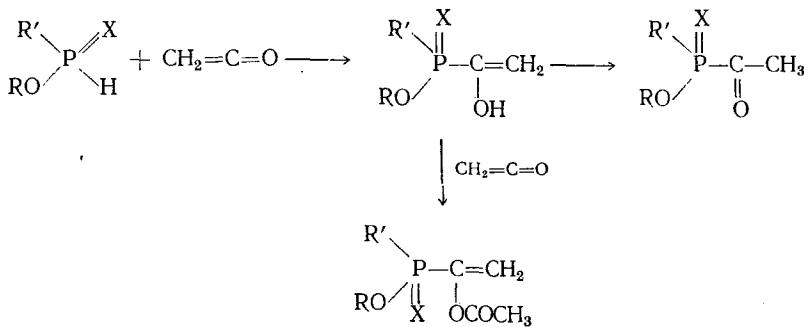


Не исключено, что в реакциях участвует и энольная форма диалкилфосфористых кислот¹⁰⁴.

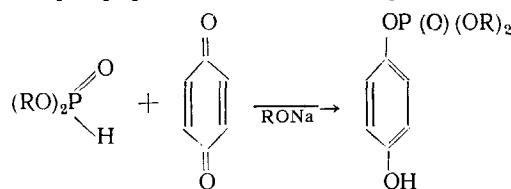
Кабачник и Цветков¹⁰⁵ допускают возможность тримолекулярной реакции при конденсации диалкилфосфинистых кислот с альдегидами. В ряде случаев реакции ускоряются в присутствии алкоголятов щелочных металлов, облегчающих образование диалкилфосфонового аниона. Абрамовым с сотрудниками было изучено присоединение диалкилфосфористых, диалкилтиофосфористых кислот и кислых эфиров алкил- и арилфосфинистых кислот к большому количеству альдегидов и кетонов, алифатического, ароматического и гетероциклического рядов^{103, 104}. Было показано, что присоединение неполных эфиров кислот фосфора значительно облегчается в случае α -галоидкарбонильных соединений и некоторых других производных альдегидов и кетонов, содержащих электроотрицательные группы. Особенно энергично протекают реакции с дитри- и полихлорзамещенными карбонильными соединениями. Сравнительно легко присоединяются к альдегидам и кетонам хлорзамещенные диалкилфосфиты, диалкилтиофосфиты и кислые эфиры фенилфосфинистой кислоты¹⁰⁶.

Как показали Пудовик и Никигина, неполные эфиры кислот фосфора взаимодействуют с кетенами в присутствии пиридина или серной кислоты,

образуя продукты присоединения по карбонильной группе; последние в условиях реакции частично или полностью ацетилируются второй молекулой кетена¹⁰⁷:



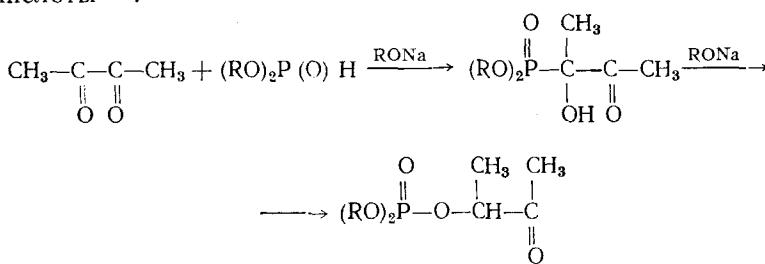
В результате присоединения диалкилфосфористых кислот к *p*-хинону в присутствии алкоголятков щелочных металлов были получены смешанные эфиры диалкилфосфорной кислоты и гидрохинона^{108, 109}:



Внутримолекулярное присоединение по карбонильной группе наблюдал Ризположенский при взаимодействии алкилдихлорфосфитов с ди-ацетоновым спиртом в присутствии основания¹¹⁰.

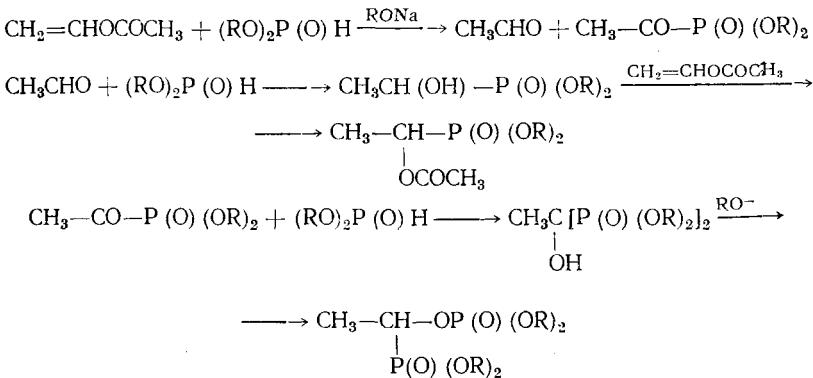
Интересные результаты были получены при изучении реакций неполных эфиров кислот фосфора с карбонильными соединениями, содержащими электроноакцепторные заместители в α -положении к карбонильной группе. Присоединение в этом случае сопровождается перегруппировкой первоначально образующихся α -оксифосфиновых эфиров в эфиры фосфорной кислоты. Перегруппировка наблюдалась для эфиров α -оксифосфиновых кислот с трихлорметильной¹¹¹ и циангруппами¹¹² у α -углеродного атома.

Кухтин, Абрамов и Орехова показали, что реакция диалкилфосфористых кислот с диацетилом при температуре выше 100° или при нагревании реагентов с алкоголятом натрия также приводит к эфирам фосфорной кислоты¹¹³:

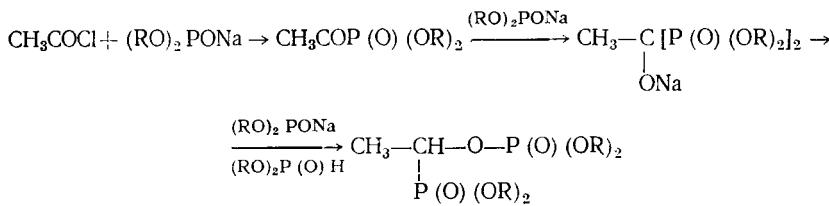


Фосфонат-фосфатную перегруппировку ди(диалкилфосфон)карбинонов впервые наблюдали Пудовик и Коновалова при изучении реакции

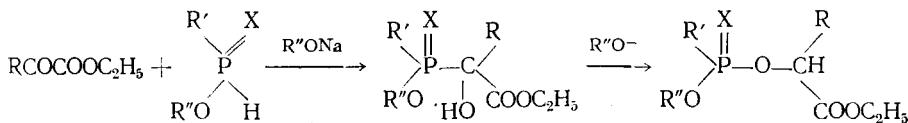
диалкилфосфористых кислот с винилацетатом⁷⁰. На первом этапе реакции происходит ацетилирование диалкилфосфористой кислоты.



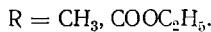
При специальном исследовании реакции ацетофосфиновых эфиров с диалкилфосфористыми кислотами было показано, что дифосфонкарбиноны можно получить лишь при проведении реакции в мягких условиях, в присутствии диэтиламина и при температуре, не превышающей 40—50°. В присутствии щелочных катализаторов они перегруппировываются в эфиры фосфорной кислоты. Несколько позднее фосфонат-фосфатную перегруппировку наблюдали и американские ученые¹¹⁴. Открытие фосфонат-фосфатной перегруппировки дифосфонкарбинолов позволило установить механизм и ряда других интересных реакций⁷⁰. Было, например, показано, что конечными продуктами реакций хлористого ацетила и уксусного ангидрида с диэтилфосфористым натрием являются эфиры фосфорной кислоты, а не ацетаты фосфонкарбинолов, как предполагалось ранее:



Был разъяснен механизм реакции спиртов с эфирами ацетоксивинилфосфиновой кислоты. Фосфонат-фосфатная перегруппировка наблюдалась и при взаимодействии неполных эфиров кислот фосфора с пироноградным⁷⁰ и мезоксалевым эфирами¹¹⁵:

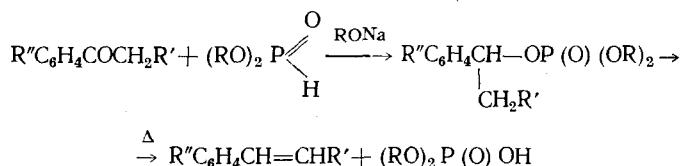


где



Эфиры α -окси- α -фенилалкилфосфиновых кислот, полученные при взаимодействии диалкилфосфористых кислот с ацетофеноном и его алкильными производными, при повышенных температурах в присутствии алкоголятов натрия также претерпевают перегруппировку в соответствующие фосфаты. В результате пиролиза фосфатов с хорошими выхо-

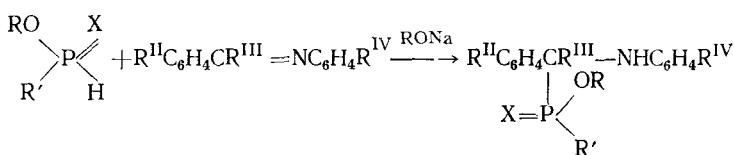
дами были получены различные производные стирола⁷⁰:



При перегонке продуктов присоединения диалкилтиофосфористых кислот и кислых эфиров фенилфосфинистой кислоты к ацетофенону происходит распад их на исходные реагенты. Ранее аналогичный распад эфиров α -оксиалкилфосфиновых кислот, полученных из простейших альдегидов и кетонов, наблюдал Абрамов с сотрудниками¹¹⁶.

Пудовик и Коновалова считают, что в условиях щелочного катализа распад на исходные реагенты и фосфонат-фосфатная перегруппировка являются для эфиров α -оксиалкилфосфиновых кислот конкурирующими реакциями. Конечный результат зависит, в первую очередь, от окружения α -углеродного атома. Наличие электроотрицательных заместителей у α -углеродного азота создает благоприятные условия для осуществления фосфонат-фосфатной перегруппировки.

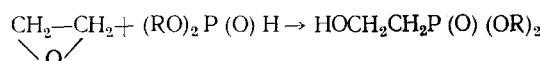
Присоединение неполных эфиров кислот фосфора по связи C=N в присутствии щелочных катализаторов было изучено Пудовиком на примере шиффовых оснований и эфиров изоциановой кислоты^{87, 89, 117}:



Ряд продуктов присоединения диалкилфосфористых кислот к диизоцианатам получен Кузнецовым и Бахитовым¹¹⁸.

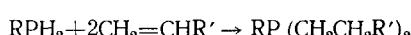
Пудовик и Мошкина показали, что присоединение диалкилфосфористых и диалкилтиофосфористых кислот к диазофосфиновым эфирам и тетраалкиловым эфирам азодифосфиновой кислоты протекает по двойной азот-азотной связи¹¹⁹.

Диалкилфосфористые и диалкилдитиофосфорные кислоты присоединяются и к α -окисям олефинов с образованием эфиров β -оксиалкилфосфиновых кислот⁸⁷ и S- β -оксиалкиловых эфиров дитиофосфорных кислот¹²⁰.



Для ряда несимметричных α -окисей установлен порядок раскрытия окисного кольца¹²¹.

Б. А. Арбузовым и Винокуровой синтезирован ряд бифункциональных фосфорорганических соединений путем присоединения фенил- и бутилфосфина к непредельным соединениям, содержащим различные функциональные группы¹²².

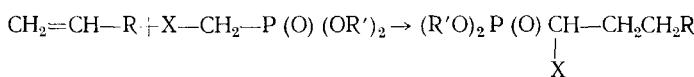


где

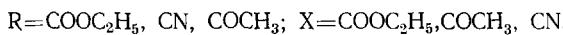


Присоединение по кратным связям различных непредельных соединений электрофильного типа было осуществлено Пудовиком и Лебедевой в 1952 г. и для ряда других фосфорсодержащих соединений с подвиж-

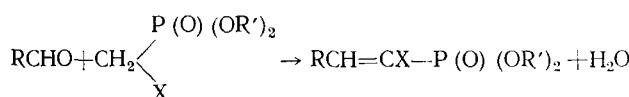
ным атомом водорода: эфиров и нитрила фосфонуксусной кислоты, фосфонацетона^{87, 123}, позднее для эфиров аллилфосфиновой кислоты¹²⁴.



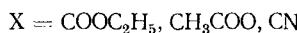
где



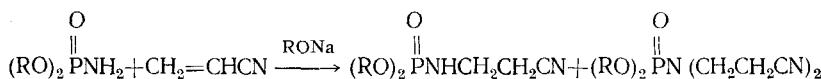
Пудовиком с сотрудниками впервые были изучены и реакции конденсации фосфонуксусного эфира, фосфонацетона и др. с ароматическими и алифатическими альдегидами, приведшие к получению ряда фосфорсодержащих иденовых производных¹²⁵:



где

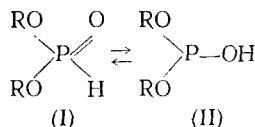


Незамещенные амиды диалкиловых эфиров фосфорной кислоты также способны присоединяться по кратным связям^{126, 127}:



Присоединение анилида диэтилфосфористой кислоты к эфирам и нитрилам непредельных кислот протекает с перенесением реакционного центра и образованием N-фенилимидофосфонатов¹²⁸.

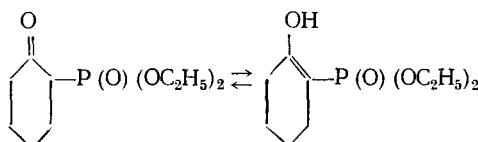
Наряду с изучением реакционной способности фосфорорганических соединений большое внимание в работах казанских ученых удалено вопросам исследования их структуры. В 1905 г. А. Е. Арбузовым был выяснен кардинальный для химии фосфора вопрос о строении фосфористой кислоты и ее органических производных¹. Было показано, что все полные эфиры фосфористой кислоты являются производными трехвалентного фосфора, а сама фосфористая кислота и ее кислые эфиры — производными пятивалентного фосфора. На основании проведенных исследований А. Е. Арбузов пришел к выводу о неустойчивости соединений, содержащих гидроксил при трехатомном фосфоре, и об их сходстве со спиртами винилового ряда. Уже в то время А. Е. Арбузов признавал возможность существования таутомерных форм для самой фосфористой кислоты и некоторых ее производных⁷⁷. В дальнейшем этот вопрос был подробно изучен на примере диалкилфосфористых кислот, структура которых может быть представлена двумя таутомерными формами:



Многочисленными исследованиями А. Е. Арбузова и Б. А. Арбузова с сотрудниками, а также ряда других советских и зарубежных ученых было показано, что большинство химических данных и результаты исследования диалкилфосфористых кислот физическими методами указывают на их фосфонатную структуру, хотя протекание некоторых реакций трудно объяснить без принятия существования таутомерного равновесия¹⁰⁴. В настоящее время считается установленным, что таутомерное равновесие диалкилфосфитов в очень сильной степени смешено в сторону фос-

фонатной формы (I). Как показали недавно Б. А. Арбузов с сотрудниками¹²⁹, диалкилфосфористые кислоты, содержащие электроотрицательные заместители в эфирных радикалах (циангруппу, атомы хлора), для которых можно было предполагать строение (II), также представлены структурой с пятивалентным атомом фосфора. Интересным объектом для изучения таутомерных превращений в ряду фосфорорганических соединений оказались эфиры β -кетофосфиновых кислот. А. Е. Арбузов, не раз подчеркивавший глубокую аналогию между фосфонгруппой и карбоксильной группой, указывал на возможность существования таутомерных форм у соединений этого типа¹³⁰. Позднее Б. А. Арбузовым, Виноградовой и Полежаевой было синтезировано большое количество эфиров β -кетофосфиновых кислот и проведены систематические исследования с целью установления наличия таутомерии и сопоставления влияния карбоксильной и фосфонгруппы на способность к образованию енольных форм.

С помощью химических и спектроскопических методов исследования было показано, что фосфонуксусный и метилфосфонуксусный эфиры, подобно малоновому, не содержат определимых количеств енола. Фосфон-ацетон и метилфосфонацетон, в отличие от ацетоуксусного эфира, обнаруживают значительную енолизацию лишь в щелочной среде¹³¹. В случае фосфонацетофенона данные химических и физических исследований говорят о присутствии лишь незначительных количеств енольной формы^{131, 132}. Аналогичные результаты получены и для окиси дифенилацето-нил- и дифенилфенацилфосфина⁴⁰. Присутствие значительного количества енольной формы было обнаружено у эфира циклогексанон-2-фосфиновой кислоты — фосфорного аналога эфира циклогексанон-2-карбоновой кислоты¹³³. Титрование бромом в спиртовой среде показало наличие 9% енола, в среде гексана — 60% енола.



Для диэтилового эфира циклопентанон-2-фосфиновой кислоты обнаружена лишь слабая енолизация, что согласуется с незначительным содержанием енольной формы у эфиров циклопентанон-2-карбоновой кислоты¹³⁴.

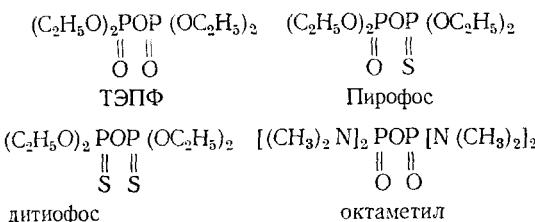
На основании полученных результатов Б. А. Арбузовым, Виноградовой и Полежаевой был сделан вывод об определенной аналогии в енолизации β -кетонокислот и их фосфорных аналогов. Отмечено, однако, что β -кетофосфиновые эфиры енолизованы в меньшей степени. Полного параллелизма не наблюдается.

Весьма интересные результаты были получены Б. А. Арбузовым, Самиотовым и Зыковой по изучению структуры фосфорорганических соединений методом протонного магнитного резонанса. Большой цикл исследований в этом направлении был выполнен на ЯМР спектрографе высокого разрешения, сконструированном в проблемной лаборатории структуры органических соединений Казанского университета под руководством Самиотова в 1958—1960 гг.¹³⁵ С помощью спектров ЯМР (H^1 и P^{31}) было установлено строение ряда циклических соединений типа фосфоленов, изучена диастереоизомерия оксафосфоленов, проведены интересные исследования по изучению строения различных типов ациклических эфиров фосфорной и фосфиновых кислот, имевшие важное значение для установления механизма некоторых реакций^{35, 62, 67}.

Для изучения тонкой структуры фосфорорганических соединений Б. А. Арбузовым, кроме метода спектроскопии и термографического, был привлечен ряд других физических методов исследования органических соединений: метод параксона, дипольных моментов, вискозиметрии, криоскопии, полянографии¹³⁶. С их помощью изучался вопрос об ассоциации молекул фосфорорганических соединений, их внутримолекулярном и межмолекулярном взаимодействии, о характере расположения алкильных групп и их взаимной ориентации в эфирах кислот фосфора. Метод дипольных моментов был привлечен для выяснения возможности свободного вращения нерегулярных групп в молекулах фосфорорганических соединений.

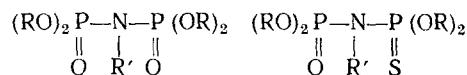
Ряд исследований был выполнен в области соединений, содержащих асимметрический атом фосфора¹³⁷. В 1929 г. А. Е. Арбузовым с сотрудниками были синтезированы некоторые фосфиновые и тиофосфиновые кислоты с асимметрическим атомом фосфора и предприняты попытки разделения их на оптические антиподы. Большое количество асимметрических фосфониевых производных синтезировали Камай с сотрудниками. Им удалось получить для бромистого этилаллилфенилбензилфосфона два диастереомерных *d*-*п*-бромкамфорсульфоната. Позднее Камай и Усачева выделили правовращающие хлористый, бромистый и иодистый метилэтил-*p*-толилбензилфосфонии, обладающие высокой оптической устойчивостью. Несколько раньше успешное расщепление на оптические антиподы негетероциклической асимметрической соли фосфония осуществили Камли, Мак Юэн и Ван дер Верф¹³⁸.

Теоретические исследования в области фосфорорганических соединений проводятся в казанской школе фосфороргаников в тесной связи с изысканием возможностей их практического использования. Весьма обширные и интересные исследования были проведены казанскими учеными в области синтеза физиологически активных фосфорорганических соединений. Как известно, еще в 1932 г. при изучении реакции брома с диэтилфосфористым натрием, А. Е. и Б. А. Арбузовыми впервые были получены эфиры пирофосфористой и монотиопирофосфорной кислот, выделены в чистом виде эфиры субфосфорной и пирофосфорной кислот¹³⁸. Позднее Шрадером было обнаружено, что тетраэтилпирофосфат, его тиоаналоги и ряд других фосфорорганических соединений обладают сильным инсектицидным действием. Начиная с 1946 г. в Химическом институте Казанского филиала АН СССР систематически проводились исследования в области синтеза новых фосфорсодержащих инсектицидов контактного и системного действия. Особенное внимание в этот период уделяли производным пирофосфорной и тиопирофосфорной кислот. Наряду с разработкой новых, простых и доступных методов синтеза таких высокоеффективных инсектицидов как ТЭПФ, пирофос, дитиофос, октаметил¹³⁹



Б. А. Арбузовым, Алимовым, Никоноровым, Гречкиным, Ризположенным и другими получено большое количество новых смешанных эфиров, эфироамидов, амидов пирофосфорной и тиопирофосфорной кислот¹⁴⁰. Неклесовой была исследована их инсектицидная активность и

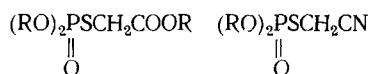
действие на теплокровных. Значительный интерес среди полученных соединений представили смешанные эфироамиды дитиопирофосфорной кислоты, обладающие сильным инсектицидным действием и небольшой токсичностью. Б. А. Арбузовым и Алимовым был синтезирован новый тип органических производных фосфора со связью Р—N—P; некоторые из них оказались довольно сильными контактными инсектицидами:



Полученные Б. А. Арбузовым и Никоноровым на основе хлораля α -диалкилфосфон- β,β,β -трихлорэтилдиалкилфосфаты по своему инсектицидному действию приближаются к пирофоссу, дитиофоссу, ТЭПФ. Ряд инсектицидов с тремя атомами фосфора в молекуле синтезирован Б. А. Арбузовым и Алимовым^{140, 141}.

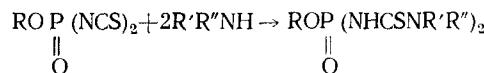
С целью получения физиологически активных фосфорорганических соединений казанскими химиками осуществлен синтез большого числа не описанных в литературе соединений с одним атомом фосфора в молекуле — эфиров и амидов фосфорной, тиофосфорной, дитиофосфорной, фосфиновых кислот и их разнообразных производных. Сильные инсектицидные свойства были обнаружены у эфиров α -ацетокси- β,β,β -трихлорэтилфосфиновой кислоты, полученных Никоноровым^{142, 143}. Диметиловый эфир этой кислоты, обладающий малой токсичностью для теплокровных и хорошими фунгицидными свойствами, был рекомендован для клинических испытаний как средство для лечения некоторых грибковых заболеваний.

Активными инсектицидами оказались эфиры тиофосфорной кислоты с карбалкоксиметильными и цианметильными радикалами¹⁴⁰:



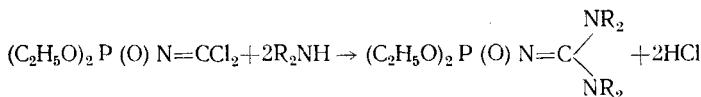
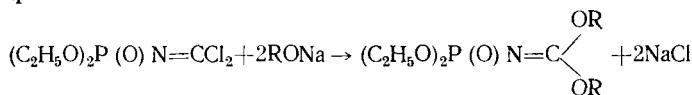
Ярмухаметовой и Чеплановой синтезированы фосфорсодержащие производные пентахлорфенола и пентахлортиофенола¹⁴⁴.

Особенно много исследований было выполнено в области синтеза соединений, содержащих связь фосфор — азот. Алимовым с сотрудниками получено много новыхmono- и ди-N-замещенных амидоэфиров фосфорной кислоты. Диалкил-N-карбалкоксиметилфосфаты, как показали испытания, оказались сильными инсектицидами, но довольно токсичными для теплокровных¹⁴⁵. В результате присоединения вторичных аминов к эфирам mono- и дизотиоцианатфосфорных кислот Алимовым и Левковой были синтезированы фосфорсодержащие производные тиомочевины¹⁴⁶:

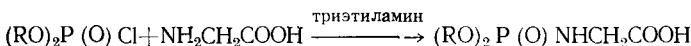


Весьма реакционноспособными соединениями оказались полученные этими же авторами при действии хлора на диалкилизотиоцианатфосфаты дихлорметиленамида диалкилфосфорных кислот. На их основе были синтезированы разнообразные производные метиленамида диэтилфосфорной кислоты: N-фосфорилированные производные иминоугольной, иминотиоугольной, иминотиокарбаминовой кислот, имидомочевины, фор-

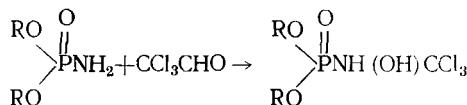
мимина и др.¹⁴⁷:



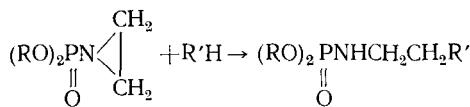
Алимовым, Левковой и Федоровой осуществлено N-фосфорилирование формамида¹⁴⁸, глицина и его производных¹⁴⁹:



Для получения фосфорсодержащих соединений с инсектицидной или бактерицидной активностью Алимовым и Антохиной изучена конденсация ряда амидов фосфорной кислоты и некоторых других фосфорорганических соединений с хлоралем¹⁵⁰:



Гречкиным с сотрудниками в течение ряда лет проводится систематическое исследование фосфорсодержащих производных этиленамина, которые, как известно из литературных данных, могут обладать противоопухолевой активностью и рядом других ценных свойств. Были синтезированы моно-, ди- и триэтиленамиды фосфорной, фосфористой, тиофосфорной кислот^{151–153} и показано, что этилениминное кольцо, замещенное при азоте фосфоногруппой, значительно более устойчиво к действию различных реагентов, чем кольцо свободного этиленамина. Подробно изучена реакция присоединения ряда соединений с подвижным атомом водорода, а также галогенов и галоидных алкилов к моно- и диэтиленамидам фосфорной кислоты, названная реакцией N-диалкилфосфонаминоэтилирования.

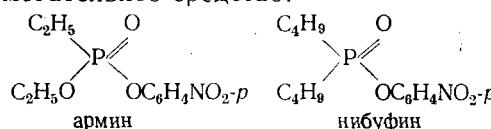


Гречкиным и Хамитовым получены некоторые фосфорорганические производные азетидина.

Ряд эфиров фосфорной и тиофосфорной кислот, содержащих гетероциклические радикалы, синтезирован Б. А. Арбузовым с сотрудниками. Среди них сильными инсектицидами, обладающими сравнительно малой токсичностью для теплокровных, оказались производные пиримидина и имидоурацила¹⁵⁴. Диалкилтетрагидрофурфурилфосфаты довольно активны как инсектициды и обладают токсическими свойствами¹⁵⁵. Синтезированы также эфиры фосфорной и тиофосфорной кислот с пиразольным, α-аминопиридиновым, карбазольным и некоторыми другими радикалами.

Синтез большого числа фосфорорганических соединений с разнообразным спектром биологического действия был осуществлен Разумовым с сотрудниками^{156, 157}. Наряду с соединениями, обладающими анти-

холинэстеразным действием, получены продукты со спазмолитической и холинолитической активностью. Среди нашедших широкое применение в медицинской практике соединений, действие которых основано на антихолинэстеразной активности, следует отметить этиловый, *p*-нитрофениловый эфир этилфосфиновой кислоты (армин). Он применяется как противоглаукоматозное средство, которое в 100 раз активнее природного пилокарпина. Другим сильнодействующим противоглаукоматозным лечебным препаратом является *p*-нитрофениловый эфир дигидрофосфиновой кислоты (нибуфин). Одновременно он тонизирует гладкую мускулатуру, вследствие чего применяется при атонии желудочно-кишечного тракта других гладкомышечных органов. Применяется также наряду с армином как родовспомогательное средство:



Антиглаукоматозным лечебным препаратом является и впервые синтезированный А. Е. и Б. А. Арбузовыми тетраэтиловый эфир монотиопирофосфорной кислоты (фоскарбин или пирафос), ранее упоминавшийся как выскоэффективный инсектицид.

Разумовым с сотрудниками получен также ряд ненасыщенных эфиров диалкилфосфиновых кислот и полихлорированных эфиров алкилфосфиновых кислот с антибактериальными свойствами. Показано, что некоторые фосфорилированные ацетали, альдегиды обладают антивирусным действием. Большой интерес представляют синтезированные Разумовым фосфорорганические соединения, имеющие спазмолитическое, а также потенцирующее действие, основанное на специфическом воздействии на центральную нервную систему. Наиболее активными спазмолитиками оказались эфиры диаллилфосфиновой кислоты, а среди них — изопропиловый эфир диаллилфосфиновой кислоты, являющийся, кроме того, антагонистом сильных антихолинэстеразных ядов — армина и нибуфина.

Ряд производных фосфациклопентена, обладающих низкой антихолинэстеразной активностью, малой токсичностью и сильным противосудорожным действием, синтезирован Б. А. Арбузовым и Визелем¹⁵⁸.

В последние годы в химии фосфорорганических соединений успешно развивается новое интересное и важное направление — синтез фосфорсодержащих мономеров и получение на их основе полимерных материалов, обладающих повышенной огнестойкостью, термостойкостью, инертностью ко многим химическим средам, хорошей адгезией к различным материалам и другими цennыми качествами. Ряд исследований в этой области выполнен и казанскими учеными. Синтезировано большое количество производных непредельных фосфиновых кислот, непредельных эфиров кислот фосфора, различных би-, три- и полифункциональных фосфорсодержащих соединений; изучены их реакции полимеризации, сополимеризации, миграционной полимеризации, поликонденсации, приводящие к образованию полимерных продуктов с атомом фосфора в основной или боковой цепи. Значительный интерес для синтеза фосфорсодержащих полимерных материалов представляют производные α,β -непредельных фосфиновых кислот. Реакции полимеризации и сополимеризации эфиров винилфосфиновой кислоты изучены Кабачником, Колесниковым с сотрудниками и рядом других авторов. Пудовиком и Кузовлевой получены твердые прозрачные полимеры и сополимеры на основе эфиров α -ацетоксивинилфосфиновой, α - и β -карбалкокси- и цианвинилфосфиновых кислот¹⁵⁹. Камай и Цивунин исследовали способность к полимеризации ряда

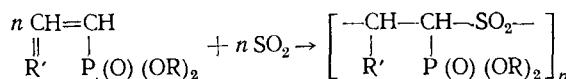
производных этилалкенилфосфиновых кислот¹⁶⁰. Реакции сополимеризации эфиров винилфосфиновой, аллилфосфиновой и бутен-2-дифосфиновой-1,4 кислот с акриловой и метакриловой кислотами изучены Кузнецовым с сотрудниками¹⁶¹. Кузнецовым с сотрудниками получен также ряд полимеров некоторых непредельных фосфорсодержащих соединений и их сополимеров с олефинами, диолефинами и другими мономерами на катализаторах типа Циглера¹⁶². Камаев и Кухтиным исследована полимеризация аллиловых эфиров фосфиновых кислот в присутствии перекисных инициаторов¹⁶³. Показано, что по силе влияния на способность к полимеризации аллиловых эфиров различные группы у атома фосфора располагаются в ряд:



Позднее этот ряд был дополнен Кеннеди¹⁶⁴.

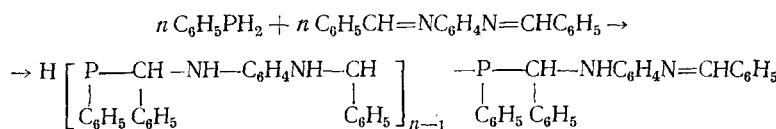
Большое количество фосфорорганических мономеров — производных акриловой и метакриловой кислот — синтезировано Пудовиком и Кашеваровой. Ими получены фосфорсодержащие эфиры, амиды акриловой и метакриловой кислот, смешанные ангидриды акриловой, метакриловой кислот и кислых эфиров фосфорной, фосфиновой, фосфористой кислот. В результате их полимеризации и сополимеризации образуются твердые, стеклообразные продукты, не растворимые в органических растворителях, обладающие пониженной горючестью¹⁶⁵.

Ряд фосфорорганических полисульфонов синтезирован Кузнецовым и Файзуллиным при сополимеризации сернистого ангидрида с некоторыми непредельными фосфорсодержащими соединениями¹⁶⁶:

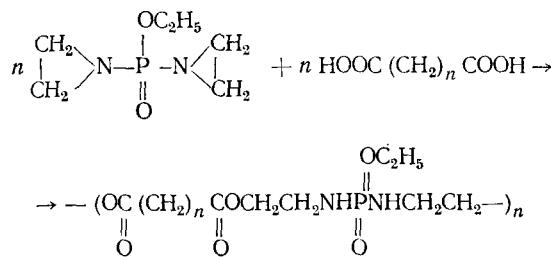


Показана возможность отверждения жидких фосфорорганических полисульфонов при взаимодействии сmono- и диизоцианатами.

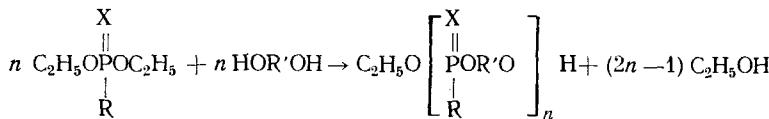
А. Н. Пудовик и М. А. Пудовик осуществили реакции миграционной полимеризации в ряду фосфорсодержащих соединений¹⁶⁷. При взаимодействии кислых дифосфитов, дифосфинитов и фенилфосфина с некоторыми органическими соединениями, содержащими две двойные связи, образуются полимерные продукты по схеме:



Ряд фосфор-, азотсодержащих полимерных продуктов получен Гречкиным на основе реакции N-фосфонаминоэтилирования¹⁶⁸:



Пудовиком, Евстафьевым и Черкасовым в результате реакции полипереэтерификации эфиров кислот фосфора гликолями синтезирован ряд полимерных продуктов с атомом фосфора в основной цепи — полиалкиленгликольфосфонаты, полиалкиленгликольэтил(фенил)fosфиниты, полиалкиленгликольдитиофосфаты^{169, 170}:



где

$$R = Alk, C_6H_5, SH; \quad X = O, S$$

Продукты присоединения полиалкиленгликольдитиофосфатов к некоторым непредельным электрофильным реагентам обладают инсектицидными свойствами и отличаются значительной длительностью действия в природных условиях. Получены также фосфорсодержащие полиэфиры на основе реакции гомополиконденсации эфиров оксиметилфосфиновой кислоты¹⁷¹ и при взаимодействии дихлорангидрида 4-хлорбутен-2-фосфиновой кислоты с диоксисоединениями.

Кузнецовым и Шермергорном осуществлен синтез полифосфитов на основе алкил(арил)-дихлорфосфитов и дифенолов, подробно изучены свойства образующихся полимеров¹⁷². На основе реакции поликонденсации тетраметилолфосфонийхлорида, окиси триметилолфосфина, диметилолфосфиновой кислоты и бис-β-карбоксиэтилфосфинистой кислоты с различными бифункциональными органическими соединениями Кузнецовым с сотрудниками синтезированы фосфорсодержащие полиэфиры и полiamиды — негорючие смолы, в ряде случаев способные к отверждению^{173, 174}. Получен также ряд фосфорорганических полисульфонатов¹⁷⁵. Кузнецовым и Хайруллиным разработаны методы синтеза фосфорсодержащих тиоколов.

В последние годы для получения фосфорсодержащих полимерных материалов все шире используется реакция фосфорилирования органических высокомолекулярных соединений. А. Е. Арбузовым и Алимовым впервые было осуществлено фосфорилирование целлюлозы. Пудовиком с сотрудниками синтезирован ряд фосфорсодержащих полимеров на основе присоединения неполных эфиров кислот фосфора к непредельным полиэфирам и полишифтовым основаниям¹⁷⁶. Получен привитой сополимер целлюлозы и α-диэтилфосфонэтилового эфира метакриловой кислоты.

Кузнецовым и Девитаевой проведено фосфорилирование полиэтилена хлорангидридами кислот фосфора¹⁷⁷.

Важные исследования выполнены Кирпичниковым с сотрудниками по использованию фосфорорганических соединений для улучшения свойств полимерных материалов¹⁷⁸. Показано, что алкилариловые эфиры пирокатехинфосфористой кислоты являются хорошими стабилизаторами для ряда полимеров. Изучена зависимость ингибирующего действия от строения фосфорорганических соединений. Установлено, что высокими стабилизирующими свойствами обладают также некоторые ди- и полифосфиты^{172, 178}.

В ряде работ и авторских свидетельств казанских ученых описаны фосфорсодержащие пластификаторы для триацетатных кино-фотопленок¹⁷⁹, катализаторы для синтеза карбодиимидов¹⁸⁰, осуществлен синтез экстрагентов, установлена возможность использования окислительного фосфорилирования для получения некоторых практически интересных продуктов на основе парафиновых углеводородов нефти¹⁸¹.

ЛИТЕРАТУРА *

1. А. Е. Арбузов, Избранные труды, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 41.
2. А. Е. Арбузов. Там же, стр. 129.
3. Б. А. Арбузов, Н. И. Ризположенский, ДАН, **89**, 291 (1953).
4. А. И. Разумов, ЖОХ, **29**, 1635 (1959).
5. R. G. Harvey, E. R. De Sombge, Topics in Phosphorus Chemistry, J. Wiley and Sons, N. Y., 1964, v. I, стр. 57.
6. В. Д. Акамсиц, Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН, **1966**, 807.
7. В. А. Агбусов, Pure Appl. Chem., **9**, 307 (1964).
8. Б. А. Арбузов, Реакция и методы исследования органических соединений, сб. 3, Госхимиздат, 1954, стр. 5.
9. Б. А. Арбузов, В. М. Зороастрова, М. К. Сайкина, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1579.
10. Л. В. Нестеров, Р. А. Сабирова, ЖОХ, **31**, 2358 (1961).
11. Э. Т. Мукменев, Г. Камай, ДАН, **153**, 605 (1963).
12. А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов, А. П. Пашикин, ЖОХ, **36**, 536 (1966).
13. Е. В. Кузнецов, Р. К. Валетдинов, Тр. КХТИ, 1957, в. 23, 101.
14. В. Н. Елисеенков, В. К. Хайруллин, Изв. АН СССР, ОХН, **1965**, 2128.
15. В сб. Некоторые вопросы органической химии, Изд. Казанского ун-та, Казань, 1964, стр. 5.
16. А. Н. Пудовик, ЖОХ, **20**, 92 (1950).
17. Г. Камай, Ф. М. Харрасова, Н. А. Чадаева, Химия и применение фосфорорганических соединений, Тр. II конф., Изд. АН СССР, 1962, стр. 220.
18. А. Н. Пудовик, А. А. Муратова, ДАН, **158**, 419 (1964).
19. А. Н. Пудовик, Э. М. Файзуллин, Г. И. Журавлев, ДАН, **165**, 586 (1966).
20. О. Н. Нуретдинова, Изв. АН СССР, ОХН, **1965**, 1901.
21. А. Е. Арбузов, Л. В. Нестеров, ДАН, **92**, 57 (1953).
22. В. С. Абрамов, Г. А. Карп, ЖОХ, **24**, 1823 (1954).
23. Б. А. Арбузов, А. В. Фуженкова, В. С. Виноградова, Т. Г. Толкачева, Химия и применение фосфорорганических соединений, Тр. I конф., Изд. АН СССР, 1957, стр. 62.
24. Б. А. Арбузов, А. В. Фуженкова, ДАН, **114**, 89 (1957).
25. А. И. Разумов, Н. Н. Банковская, в сб. Некоторые вопросы органической химии, Изд. Казанского ун-та, Казань, 1964, стр. 110.
26. K. D. Berlin, D. M. Hellwege, M. Nagabushanam, E. T. Gaudy, Tetrahedron, **22**, 2191 (1966).
27. А. Н. Пудовик, ДАН, **84**, 519 (1952).
28. F. Vick, J. Yoke, J. Org. Chem., **27**, 3675 (1962).
29. Л. В. Нестеров, А. Я. Кессель, ЖОХ, **36**, 1835 (1966).
30. G. Aksnes, D. Aksnes, Acta Chem. Scand., **18**, 38 (1964).
31. И. З. Файнштейн, М. Г. Гоникберг, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 1401.
32. В. А. Кухтин, А. Н. Пудовик, Усп. химии, **28**, 96 (1959).
33. J. I. Cadogan, J. T. Shag, Tetrahedron Letters, **1966**, 2733.
34. И. А. Владимирова, А. Ф. Грапов, В. И. Ломакина, Реакции и методы исследования органических соединений, сб. 16, «Химия», 1966.
35. А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов, Ю. Ю. Самитов, Т. В. Зыкова, ДАН, **166**, 615 (1966).
36. А. Н. Пудовик, см.²³, стр. 248.
37. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, А. К. Шамсутдинова, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1380.
38. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, ДАН, **121**, 641 (1958).
39. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, М. А. Зверева, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1981.
40. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, А. К. Шамсутдинова, Там же, **1965**, 669.
41. В. С. Абрамов, Н. А. Ильина, см.¹⁵, стр. 256.
42. А. Н. Пудовик, А. П. Раков, ДАН, **161**, 1352 (1965).
43. Б. Е. Иванов, С. С. Крохина, Изв. АН СССР, ОХН, **1967**, 424.
44. В. А. Гинсбург, А. Я. Якубович, ЖОХ, **30**, 3979 (1960).
45. F. Ramirez, Pure Appl. Chem., **9**, 337 (1964).
46. В. П. Евдаков, Л. И. Мизрах, Л. Ю. Сандалова, ДАН, **162**, 573 (1965).

* Не имея возможности привести полный перечень трудов казанских ученых в области химии фосфорорганических соединений, мы приводим лишь ссылки на важнейшие работы, обзорные статьи, а также первые и последние работы отдельных серий.

47. R. F. Hudson, R. J. G. Searle, F. H. Devitt, J. Chem. Soc., 1966, 789.
48. В. А. Кухтин, К. М. Кириллова, Р. Р. Шагидуллин, Ю. Ю. Самиотов, Н. А. Лязина, Н. Ф. Ракова, ЖОХ, 32, 2039 (1962).
49. В. А. Кухтин, И. П. Гозман, ДАН, 158, 157 (1964).
50. В. А. Кухтин, Т. Н. Воскобоева, К. М. Кириллова, ЖОХ, 32, 2333 (1962).
51. К. М. Кириллова, В. А. Кухтин, ЖОХ, 35, 544 (1965).
52. К. М. Кириллова, В. А. Кухтин, ЖОХ, 32, 2338 (1962).
53. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, ЖОХ, 35, 1591 (1965).
54. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, ЖОХ, 34, 3848 (1964).
55. К. М. Кириллова, В. А. Кухтин, ЖОХ, 35, 1146 (1965).
56. F. Ramírez, O. P. Madan, S. R. Heller, J. Am. Chem. Soc., 78, 731 (1965).
57. Б. А. Арбузов, Т. Д. Сорокина, Н. П. Богоносцева, В. С. Виноградова, ДАН, 171, 605 (1966).
58. Б. А. Арбузов, Л. А. Шапшинская, В. М. Ерохина, Изв. АН СССР, ОХН, 1965, 1820.
59. Н. А. Разумова, А. А. Петров, ЖОХ, 34, 1886 (1964).
60. Б. А. Арбузов, А. О. Визель, Авт. свид. СССР по заявке 180601/23—4 от 18/II—1963 г.
61. К. Нипег, U. Hasselrot, F. Kogte, Tetrahedron, 19, 1563 (1963).
62. Б. А. Арбузов, Ю. Ю. Самиотов, А. О. Визель, Т. В. Зыкова, ДАН, 159, 1062 (1964).
63. В. К. Хайруллин, Т. И. Собчук, А. Н. Пудовик, ЖОХ, 36, 296 (1966).
64. В. С. Цивунин, Г. Камай, С. Х. Нуртдинов, ЖОХ, 36, 1827 (1966).
65. В. С. Цивунин, Г. Камай, В. В. Кормачев, Г. С. Укадер, ЖОХ, 36, 1430 (1966).
66. В. С. Цивунин, Г. Камай, Д. Б. Султанова, ЖОХ, 33, 2149 (1963).
67. В. С. Цивунин, Г. Камай, С. В. Фридланд, Т. В. Зыкова, ЖОХ, 36, 1424 (1966).
68. А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов, А. П. Пашинкин, ЖОХ, 36, 951 (1966).
69. А. Е. Арбузов, Н. В. Никоноров, ЖОХ, 18, 2008 (1948).
70. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, И. М. Аладжева, см.¹⁵, стр. 31.
71. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Л. В. Спирина, ЖОХ, 37, 700 (1967).
72. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Н. А. Петрушева, ЖОХ, 34, 2907 (1964).
73. А. Ф. Грапов, Реакции и методы исследования органических соединений, сб. 15, «Химия», 1966, стр. 41.
74. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, ЖРФХО, 61, 1923 (1929).
75. А. Е. Арбузов, Ф. Г. Валитова, ДАН, 83, 577 (1952).
76. Б. А. Арбузов, Л. М. Катаева, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 172.
77. А. Е. Арбузов, Избр. труды, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 444.
78. Б. А. Арбузов, Н. П. Богоносцева, ЖОХ, сб. статей по общей химии, 2, 1144 (1953).
79. А. Н. Пудовик, Р. И. Тарасова, ЖОХ, 34, 293 (1964).
80. Б. А. Арбузов, Н. П. Богоносцева, ЖОХ, 27, 2356 (1957).
81. Б. А. Арбузов, Э. Н. Дианова, В. С. Виноградова, А. К. Шамсутдинова, ДАН, 158, 137 (1964).
82. В. С. Абрамов, Е. А. Милицкова, ЖОХ, 21, 2011 (1951).
83. К. А. Петров, Н. К. Близнюк, Ф. А. Макляев, А. М. Воронков, ЖОХ, 29, 3407 (1959).
84. А. Н. Пудовик, Р. И. Тарасова, ЖОХ, 34, 1151 (1964).
85. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 832.
86. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Там же, 1949, 522.
87. А. Н. Пудовик, Усп. химии, 23, 547 (1954).
88. А. Н. Пудовик, Р. Г. Кузовleva, ЖОХ, 35, 354 (1965).
89. А. Н. Пудовик, М. А. Пудовик, ЖОХ, 33, 3353 (1963).
90. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, ЖОХ, 27, 1617 (1957).
91. А. Н. Пудовик, О. С. Дурова, ЖОХ, 36, 1460 (1966).
92. А. Н. Пудовик, Ф. Н. Ситникова, ЖОХ, 34, 1682 (1964).
93. А. Н. Пудовик, ДАН, 80, 65 (1951).
94. А. Н. Пудовик, Г. Е. Ястребова, В. И. Никитина, ЖОХ, 36, 1232 (1966).
95. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Э. А. Ишмаева, ЖОХ, 32, 237 (1962).
96. А. Н. Пудовик, Э. А. Ишмаева, Р. С. Ахмерова, И. М. Аладжева, ЖОХ, 36, 161 (1966).
97. А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусаинова, ЖОХ, 36, 1236 (1966).
98. А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусаинова, А. Б. Агеева, ЖОХ, 34, 3938 (1964).
99. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, А. А. Гурылева, ЖОХ, 33, 2924 (1963).

100. A. W. Frank, Chem. Rev., **61**, 389 (1961).
101. А. Е. Арбузов, М. М. Азановская, ДАН, **58**, 1961 (1947).
102. В. С. Абрамов, ДАН, **73**, 487 (1950).
103. В. С. Абрамов, см.²³, стр. 218.
104. В. С. Абрамов, см.¹⁷, стр. 105.
105. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1227.
106. В. С. Абрамов, В. К. Хайруллин, ЖОХ, **29**, 2551 (1959).
107. А. Н. Пудовик, В. И. Никитина, Г. П. Крупнов, ЖОХ, **29**, 4019 (1959).
108. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1219.
109. П. И. Санин, М. Г. Воронков, Е. С. Шепелева, Б. И. Ионин, ДАН, **132**, 145 (1960).
110. Н. И. Ризположенский, см.¹⁵, стр. 122.
111. W. Logelz, A. Henglein, G. Schrader, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2554 (1955).
112. L. Hall, C. Stephens, J. Drysdale, Там же, **79**, 1768 (1957).
113. В. А. Кухтин, В. С. Абрамов, К. М. Орехова, ДАН, **128**, 1198 (1959).
114. S. J. Fitch, K. Moedgritzer, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1876 (1962).
115. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Л. В. Бандерова, ЖОХ, **35**, 1206 (1965).
116. В. С. Абрамов, Л. П. Семенова, Л. Г. Семенова, ДАН, **84**, 281 (1952).
117. А. Н. Пудовик, А. В. Кузнецова, ЖОХ, **25**, 1369 (1955).
118. Е. В. Кузнецова, М. И. Бахитов, ДАН, **141**, 1105 (1955).
119. Т. М. Мошкина, А. Н. Пудовик, Л. В. Зильберман, ДАН, **163**, 1401 (1955).
120. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, В. И. Одноралова, ЖОХ, **25**, 2274 (1955).
121. А. Н. Пудовик, Э. М. Файзуллин, Г. И. Журавлев, ЖОХ, **36**, 718 (1966).
122. Б. А. Арбузов, Г. М. Винокурова, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 502.
123. А. Н. Пудовик, Н. М. Лебедева, ЖОХ, **25**, 2235 (1955).
124. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, ЖОХ, **33**, 4442 (1963).
125. А. Н. Пудовик, Н. М. Лебедева, ДАН, **90**, 799 (1953).
126. А. Н. Пудовик, Г. П. Крупнов, ЖОХ, **33**, 1654 (1963).
127. П. И. Алимов, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 61.
128. А. Н. Пудовик, Г. П. Крупнов, ЖОХ, **35**, 1502, (1965).
129. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Э. Н. Дианова, А. К. Шамсутдинова, см.¹⁵, стр. 137.
130. А. Е. Арбузов, А. И. Разумов, ЖОХ, **4**, 834 (1934).
131. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, ДАН, **106**, 465 (1956).
132. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, А. К. Шамсутдинова, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 675.
133. В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, см.¹⁷, стр. 99.
134. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 71.
135. Ю. Ю. Самитов, ПТЭ, **1960**, № 5, 100.
136. Б. А. Арбузов, Уч. зап. Казанского ун-та, **114**, № 9, 53 (1954).
137. Г. Камай, Г. М. Усачева, Усп. химии, **35**, 1404 (1966).
138. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, ЖОХ, **2**, 345 (1932).
139. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, К. В. Никоноров, Н. И. Ризположенский, Д. Х. Ярмухаметова, М. А. Зверова, О. Н. Федорова, Тр. КФАН СССР, в. 2, 1956.
140. Б. А. Арбузов, Тр. Междунар. совещ. по изучению колорадского жука и разработке мер борьбы с ним, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 218.
141. Б. А. Арбузов, П. И. Алимов, О. Н. Федорова, Изв. КФАН СССР, сер. хим., **1955**, № 2, 25.
142. К. В. Никоноров, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1340.
143. К. В. Никоноров, В. А. Никоненко, Там же, **1966**, 1373.
144. Д. Х. Ярмухаметова, И. В. Чепланова, Там же, **1966**, 489.
145. П. И. Алимов, О. Н. Федорова, И. В. Чепланова, Изв. КФАН СССР, сер. хим., **1957**, № 4, 49.
146. П. И. Алимов, Л. Н. Левкова, Там же, **1964**, 187.
147. П. И. Алимов, Л. Н. Левкова, Там же, **1966**, 2218.
148. П. И. Алимов, Л. Н. Левкова, Там же, **1964**, 1801.
149. П. И. Алимов, О. Н. Федорова, Там же, **1966**, 1370.
150. П. И. Алимов, Л. А. Антохина, Там же, **1963**, 2204.
151. Н. П. Гречкин, Г. С. Бобченко, ДАН, **129**, 569 (1959).
152. Н. П. Гречкин, Р. Р. Шагидуллин, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 2135.
153. И. А. Нуретдинов, Н. П. Гречкин, Там же, **1964**, 1883.
154. Б. А. Арбузов, В. М. Зороастрова, Там же, **1961**, 51.
155. Б. А. Арбузов, В. М. Зороастрова, Там же, **1958**, 1331.

156. А. И. Р а з у м о в, Усп. химии, **26**, 975 (1957).
157. А. И. Р а з у м о в, Б. Г. Лиорбер, Тр. КХТИ, **1965**, в. 34, 262.
158. Б. А. Арбузов, А. О. Визель, М. А. Зверова, И. А. Студенцова, Р. С. Гараев, Изв. АН СССР, ОХН, **1966**, 1848.
159. А. Н. Пудовик, Р. Г. Кузовлева, Высокомол. соед., **7**, 1539 (1965).
160. Г. Камай, В. С. Цивунин, см.¹⁷, стр. 317.
161. Е. В. Кузнецов, О. А. Исхаков, И. М. Шермергорн, Тр. КХТИ, **1965**, в. 34, 301, 308.
162. Е. В. Кузнецов, В. И. Гусев, Л. А. Шурыгина, Л. С. Семенова, Там же, **1965**, в. 34, 316.
163. Г. Камай, В. А. Кухтин, ДАН, **89**, 309 (1953).
164. J. Kennedy, E. C. Lane, B. K. Robinson, G. E. Fiken, J. Appl. Chem., **8**, 459 (1958).
165. А. Н. Пудовик, Э. И. Кащеварова, Л. И. Головенькина, Высокомол. соед., **7**, 1248 (1965).
166. Е. В. Кузнецов, И. Н. Файзуллин, Э. Я. Мерзлякова, Там же, **6**, 1318 (1964).
167. А. Н. Пудовик, М. А. Пудовик, ДАН, **168**, 354 (1966).
168. Н. П. Гречкин, ДАН, **133**, 592 (1960).
169. А. Н. Пудовик, Г. И. Евстафьев, Высокомол. соед., **6**, 2139 (1964).
170. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, Там же, **6**, 741 (1964).
171. А. Н. Пудовик, Г. И. Евстафьев, ДАН, **164**, 1331 (1965).
172. Е. В. Кузнецов, И. М. Шермергорн, А. О. Визель, В. А. Беляева, С. С. Тюленев, Тр. КХТИ, **1962**, в. 30, 70, 82.
173. Е. В. Кузнецов, Р. К. Валетдинов, Ц. Я. Ройтбург, Л. Б. Захарова, Там же, **1960**, в. 29, 20.
174. Е. В. Кузнецов, Р. К. Валетдинов, Г. М. Вершинина, Гетероценные Высокомол. соед., **1964**, 76.
175. Е. В. Кузнецов, Д. А. Файзуллина, Р. П. Тюрикова, Там же, **7**, 761 (1965).
176. А. Н. Пудовик, Г. И. Евстрафьев, Р. А. Черкасов, ДАН, **145**, 344 (1962).
177. Е. В. Кузнецов, Р. С. Девитаева, Тр. КХТИ, **1962**, в. 30, 63.
178. П. А. Кирпичников, Н. А. Мукменева, Старение и стабилизация полимеров, «Химия», М., 1966, стр. 168.
179. А. Н. Пудовик, Т. М. Мошкина, Г. П. Крупнов, А. Н. Букин, Л. А. Семенова, Тр. Всес. Научно-иссл. кинофотоин-та, вып. 52, М., 1965, стр. 5.
180. Б. А. Арбузов, А. О. Визель, К. М. Ивановская, ДАН, **170**, 585 (1966).
181. О. Н. Гришина, Л. М. Беззубова, Изв. АН СССР, ОХН, **1965**, 1619.
182. L. Malatesta, Gazz. chim. ital., **80**, 527, 658 (1950).
183. J. Zavidski, W. Staronka, C. A., **11**, 2294 (1917).
184. G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., **66**, 109 (1944).
185. W. Gerrard, W. J. Green, J. Chem. Soc., **1951**, 2550.
186. W. Rerkow, Ber., **87**, 755 (1954).
187. F. Allen, O. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **77**, 287 (1955).
188. G. H. Wigert, J. L. Dever, Obstr. Div. Org. Chem. A. C. S. Meeting, Chicago, III, Sept., 1958, стр. 100.
189. A. Simon, W. Schulze, Ber., **94**, 3251 (1961).
190. A. Boisselle, N. Meinhart, J. Org. Chem., **27**, 1828 (1962).
191. V. Mark, Tetrahedron Letters, **1962**, 291.
192. K. F. Kumli, W. E. McEwen, C. A. VanderWerf, J. Am. Chem. Soc., **81**, 248 (1959).

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина