

УДК 547.26'118 : 546.183.1

АЦИЛФОСФИТЫ

Э. Е. Нифантьев и И. В. Фурсенко

Обзор посвящен интересному новому направлению в области фосфорорганических соединений — химии ацилфосфитов. Рассмотрены возможные пути синтеза и химические свойства этих высокоактивных соединений, вероятные механизмы приведенных реакций.

Библиография — 111 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|------|
| I. Введение | 2187 |
| II. Синтез ацилфосфитов | 2187 |
| III. Химические свойства ацилфосфитов | 2196 |
| А. Реакция с электрофильными реагентами | 2196 |
| Б. Реакция с нуклеофильными реагентами | 2200 |

I. ВВЕДЕНИЕ

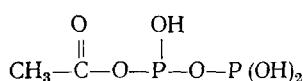
Одним из итогов бурного развития химии фосфорорганических соединений явилось открытие и подробное изучение новых классов веществ. К таким классам, в частности, относятся ацилфосфиты. Подобно другим смешанным ангидридам кислот фосфора и карбоновых кислот ацилфосфиты с нуклеофилами легко вступают в реакции фосфорилирования и ацилирования. Они взаимодействуют и с электрофилами, что вызвано наличием неподеленной пары электронов на внешней оболочке атома фосфора. Такая особенность ацилфосфитов определяет чрезвычайно широкий набор реагентов, вступающих с ними в реакцию и делает их как интересными объектами теоретических исследований, так и важными ключевыми веществами в фосфорорганическом синтезе.

Большинство работ, посвященных ацилфосфитам, выполнены в самое последнее время и поэтому в обзорной литературе еще отсутствуют соответствующие обобщения. Это обстоятельство, а также появление в химии ацилфосфитов некоторых новых тенденций, характерных и для других классов органических производных фосфора, сделали целесообразным написание настоящей статьи. Данная работа не является чистой компиляцией. Наряду с изложением успехов в этой области химии, авторы критически оценивают некоторые экспериментальные исследования и высказывают ряд общих соображений по затронутому вопросу.

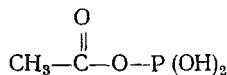
II. СИНТЕЗ АЦИЛФОСФИТОВ

1. Взаимодействие фосфористой кислоты и диалкилфосфитов с ангидридами карбоновых кислот

В 1866 г. Меншуткин с целью выяснения строения фосфористой кислоты ввел ее во взаимодействие с хлористым ацетилом и получил вещество, которому приписал следующее строение:

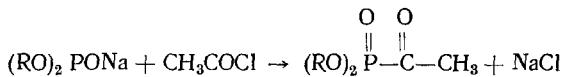


Несколько позднее, Введенский осуществил взаимодействие фосфористой кислоты с уксусным ангидридом и выделил кристаллический продукт, являющийся по его мнению,monoацетилфосфитом:



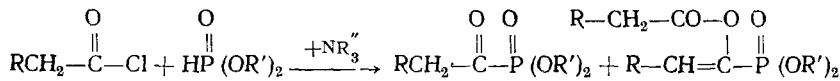
Такое же вещество получил Брукс³ при действии хлористого ацетила на фосфористую кислоту в несколько более мягких условиях, чем это делал Меншуткин. Однако Кейд на основании химических и рентгеноструктурных данных установил⁴, что в действительности все упомянутые авторы получили не смешанный ангидрид, а ацетилфосфоновую кислоту: $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{PO}(\text{OH})_2$.

Вывод Кейда о течении реакции соответствует данным А. Е. Арбузова, показавшего, что натриевые (калиевые) соли диалкилфосфитов реагируют с хлористым ацетилом с образованием 1-кетофосфоновых кислот⁵:

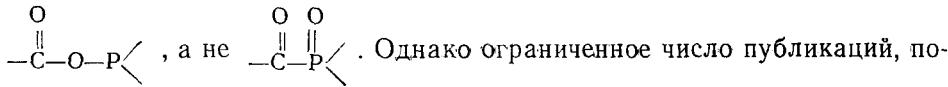


Подобным образом кетофосфонаты получаются и при взаимодействии с хлористым бензоилом⁶.

В литературе обсуждена также реакция хлорангидридов карбоновых кислот с диалкилфосфитами в присутствии третичных аминов. В этом случае также не получены ацилфосфиты, но с высоким выходом выделены α -кетофосфонаты и соответствующие енолацилаты⁷:



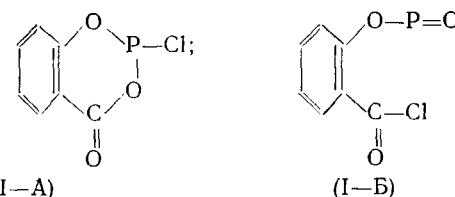
Таким образом, до настоящего времени не найдены условия, при которых фосфористая кислота и соли диалкилфосфористых кислот, взаимодействуя с ангидридами карбоновых кислот образуют фрагменты



Однако ограниченное число публикаций, посвященных этому вопросу не позволяют сформулировать общее правило о бесперспективности разработки методов синтеза ацилфосфитов на основе таких реакций.

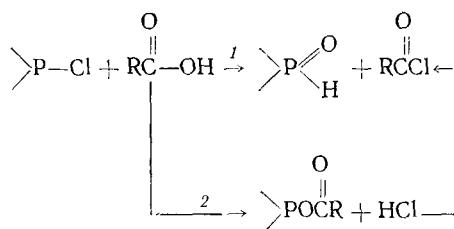
2. Взаимодействие хлорангидридов кислот трехвалентного фосфора с карбоновыми кислотами и их солями

Впервые соединения, относящиеся к классу ацилфосфитов были получены Аншутцем и Эмери⁸ при взаимодействии треххлористого фосфора с салициловой кислотой. В этой работе обсуждены две возможные структуры синтезированного продукта:



Основываясь на данных препаративных работ по взаимодействию карбоновых кислот с треххлористым фосфором, приводящему к ацилхлоридам, авторы сделали заключение, что полученное соединение имеет строение (I—Б). С этой формулой соединение (I) вошло в известную монографию Косолапова⁹. В более поздний период, работами Юнга¹⁰, Кейда и Джерарда¹¹ была установлена ошибочность первоначального заключения и веществу, полученному Анишутцем и Эмери, была придана структура (I—А). Данные, позволившие сделать такое утверждение, более целесообразно рассмотреть ниже в разделе, посвященному взаимодействию аминов с ацилфосфитами (стр. 2209).

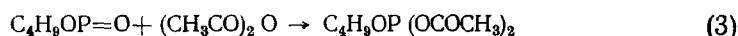
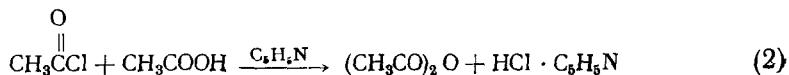
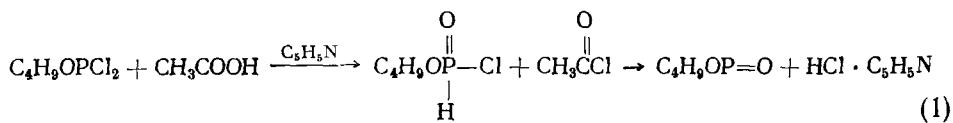
Дальнейшее обсуждение вопроса о получении ацилфосфитов взаимодействием карбоновых кислот с хлорангидридами кислот трехвалентного фосфора приводит нас к необходимости рассмотрения механизма этой реакции. Решению такой задачи посвятили свою работу Кейд и Джерард¹². Они пытались выяснить происходит ли вначале прямой обмен хлора, связанного с атомом фосфора, на гидроксильную группу карбоновой кислоты (схема 1); либо первично замещение хлора на ацилоксигруппу с образованием ацилфосфита, который *in situ* взаимодействует с выделяющимся хлористым водородом (схема 2):



Учитывая, что хлористый ацетил и уксусная кислота в присутствии пиридина реагируют между собой с образованием уксусного ангидрида и хлоргидрата пиридина¹³ (эта реакция протекает чрезвычайно быстро даже при -78°), авторы осуществили взаимодействие дибутилхлорfosфита с двумя молями уксусной кислоты в присутствии одного моля пиридина. Имелось в виду, что если реакция пойдет по схеме 1, образующийся хлористый ацетил в присутствии пиридина на второй стадии реакции должен сразу реагировать с оставшимся молем кислоты, давая уксусный ангидрид и хлоргидрат пиридина. Если же процесс пойдет по схеме 2, тогда в продуктах реакции должны находиться дибутилацетилфосфит, хлоргидрат пиридина и 1 моль непрореагировавшей кислоты.

Поскольку Кейд и Джерард с выходом 92% получили уксусный ангидрид, они считали доказанным, что реакция карбоновых кислот с хлорангидридами кислот трехвалентного фосфора протекает по схеме 1. Придавая большое значение факту получения в своих опытах уксусного ангидрида и не видя другой схемы его образования, эти авторы полагали, что схема 1 реализуется и в том случае, когда в реакции с хлорfosфитами вводят соль карбоновой кислоты и пиридина. В этом плане примечательны их рассуждения о механизме реакции бутилдихлорfosфита с 2 молями уксусной кислоты и 2 молями пиридина, которая приводит

к бутилдиацетилфосфиту¹². Утверждали, что в начале «как обычно» проходит прямой обмен одного из атомов хлора бутилхлорфосфита на гидроксильную группу с образованием хлористого ацила и кислого бутилхлорфосфита, распадающегося на бутилметафосфит и хлоргидрат пиридина. Далее хлористый ацетил реагирует с другим молем уксусной кислоты и образует уксусный ангидрид, который взаимодействуя с метафосфитом дает бутилдиацетилфосфит:



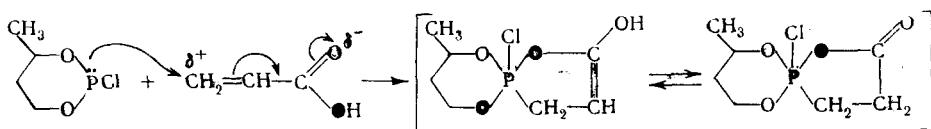
Подтверждение этой схемы Кейд и Джерард видели в том, что полученный контролируемым гидролизом бутилхлорфосфита — метафосфит с уксусным ангидридом действительно образовывал диацетилфосфит. Таким образом, открыв новую возможность получения ацетилфосфитов (к сожалению, в работе приведен только один пример, что не позволяет вынести эту реакцию для обсуждения в отдельный раздел) авторы во всех своих рассуждениях опускали другой вариант получения реальных продуктов: а именно, взаимодействие эквимолярных количеств ацилфосфита и карбоновой кислоты, с образованием диалкилфосфита и уксусного ангидрида¹⁴ (см. стр. 2201). Опустив такую возможность, Кейд и Джерард не могли найти альтернативной схемы образования уксусного ангидрида в своих опытах и поэтому пришли к неправильному выводу о течении реакции карбоновых кислот и их солей с хлорангидридами кислот трехвалентного фосфора.

Неправильность вывода Кейда и Джерарда впоследствии экспериментально показали Андерсен и Юнг¹⁵⁻¹⁷, которые успешно применили диалкилхлорфосфиты в реакции с карбоновыми кислотами в присутствии третичных аминов для получения ацилфосфитов.

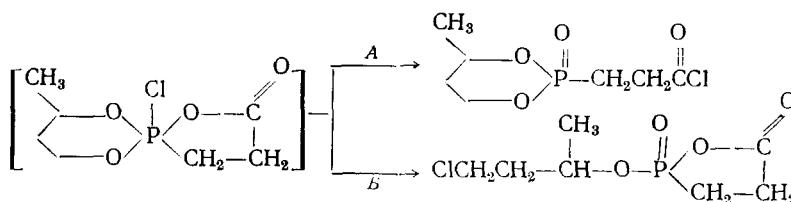
Приведенный анализ литературных данных показывает, что, наиболее вероятно, реакция карбоновых кислот и их солей с хлорангидридами кислот трехвалентного фосфора заключается в нуклеофильном замещении атома хлора, связанного с фосфором, на ацилоксигруппу. В случае использования обычных алифатических кислот, выделяющийся хлористый водород быстро разрушает образующийся ацилфосфит до хлористого ацила и кислого фосфита и поэтому таким методом не удается получать смешанные ангидриды. Циклические ацилфосфиты синтезированные на основе функционально-замещенных кислот более устойчивы к действию хлористого водорода. Например, салициловая кислота реагирует с треххлористым фосфором с образованием соединения (I—A) без акцептора хлористого водорода. Аналогично меркалтоуксусная кислота дает стабильный смешанный ангидрид^{18, 19}. Вероятно, таким путем можно получать ацилфосфиты и на основе других кислот, обладающих специфическими структурными факторами.

При обсуждении общего вопроса о взаимодействии хлорфосфитов с карбоновыми кислотами необходимо подробнее остановиться на исследованиях последних лет, касающихся α , β -непредельных кислот. Для этого случая была предложена схема, отличающаяся от разобранных выше. Акриловая и метакриловая кислоты реагируют с циклическими

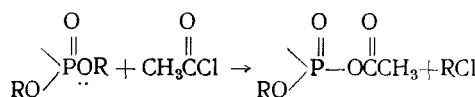
хлоргликольфосфитами с образованием олигомерных продуктов. Реакция протекает легко и в некоторых случаях с разогреванием. Предполагается, что механизм этого процесса включает в качестве начальной стадии нуклеофильную атаку атома фосфора β -углеродного атома кислоты с последующей циклизацией^{20, 21}:



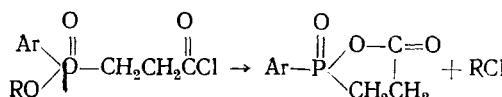
Циклический продукт, по мнению авторов этих работ, может изомеризоваться в двух направлениях: раскрытие ангидридного цикла (*A*) или эфирного цикла (*B*):



В работах^{20, 21} утверждают, что происходит раскрытие эфирного цикла, так как в ИК-спектре полученного продукта имеется интенсивная полоса 1720 cm^{-1} , которая может отвечать только карбонилу в сложно-эфирной, а не хлорангидридной группировке; кроме того, вещество практически не содержит подвижного хлора. Таким образом, если принять предложенную схему, то можно констатировать, что имеет место аномальное направление распада квазифосфонийхлорида, так как в подобных случаях хлор-анион обычно атакует более электрофильный углерод карбонильной группы (схема *A*). Более вероятно, что, если в рассматриваемой реакции и образуется промежуточное бициклическое квазифосфониевое соединение, то оно распадается по схеме *A* с последующим превращением в продукт (*B*). Такое предположение находится в соответствии с известными данными о склонности средних фосфонатов²² и фосфатов²³ реагировать с хлористым ацетилом:

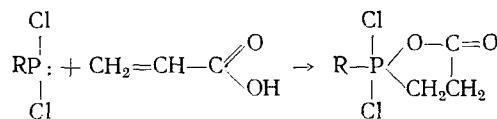


Кроме этого, прямое подтверждение высказанного предположения можно найти в последних работах Пудовика с сотрудниками, в которых приведены данные о взаимодействии эфирохлорангидридов фосфонистых кислот с α , β -непредельными кислотами. Авторам этих работ удалось выделить хлорангидриды фосфокарбоновых кислот и показать, что полученные хлорангидриды являются нестабильными соединениями легко претерпевающими циклизацию^{24, 25}:

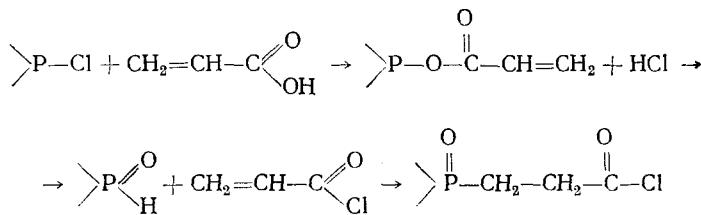


т. е. происходит реакция, возможность которой не учтена в работах, связанных с взаимодействием алкиленхлорфосфитов с непредельными кислотами^{20, 21}.

Заканчивая рассмотрение реакции хлорангидридов кислот трехвалентного фосфора с α , β -непредельными кислотами, необходимо остановиться на результатах, полученных при изучении взаимодействия последних с дихлорфосфинами. В этом случае выделены только хлорангидриды фосфокарбоновых кислот^{26, 27}, образование которых объяснено уже упомянутой схемой:



Таким образом, можно сказать, что по опубликованным данным взаимодействие хлорангидридов кислот трехвалентного фосфора с α , β -непредельными кислотами проходит через стадию образования циклического соединения. Однако образование циклического аддукта ничем не доказано. Более того, в последнее время такой механизм не получил подтверждения²⁸. По нашему мнению, получение конечных продуктов можно объяснить более простой схемой, логически вытекающей из обсужденных выше фактов:



Такое течение процесса позволяет объяснить, почему взаимодействие хлорфосфитов с α , β -непредельными кислотами, типа $\text{RCH}=\text{CHCOOH}$, имеющими заместители у β -углеродного атома, проходит своеобразно: так кротоновая и коричная кислоты не образуют описанных выше продуктов, а только превращаются в их хлорангидриды²⁹. По-видимому, в этом случае реакция останавливается на промежуточной стадии, так как кислые фосфиты должны хуже присоединяться к таким хлорангидридам из-за стерического и электростатического влияния углеводородных радикалов.

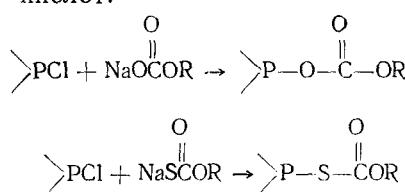
Подводя итог рассмотрению литературных данных, посвященных реакции хлорангидридов кислот трехвалентного фосфора с карбоновыми кислотами, можно отметить следующее. В настоящее время нет убедительных доказательств схемы этой реакции, однако известные факты косвенно подтверждают, что во всех осуществленных синтезах первичными продуктами являются ацилфосфиты. В некоторых случаях ацилфосфиты выделяли в индивидуальном виде, но чаще всего они распадаются под действием хлористого водорода до кислых фосфитов и хлористых ацилов.

В препаративном отношении целесообразнее всего синтезировать ацилфосфиты из хлорангидридов кислот трехвалентного фосфора и солей карбоновых кислот. Лучшие результаты получены при использовании солей щелочных металлов. В экспериментальном отношении этот метод отличается простотой осуществления и легкостью выделения целевых продуктов. Реакция имеет общее значение. С одной стороны, в

нее вступают алифатические и ароматические хлорфосфиты³⁰⁻³⁴, амидохлорфосфиты³³ и хлорангидриды фосфинистых кислот^{33, 35, 36}; с другой стороны,— соли различных алифатических и ароматических кислот.

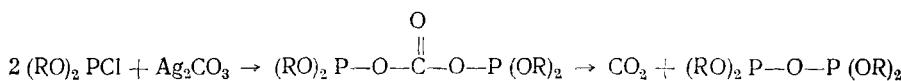
Значительный интерес представляет реакция хлорфосфитов с солями муравьиной кислоты, так как известно, что ангидриды муравьиной кислоты составляют малоизученную группу соединений в органической химии. К сожалению, полученные формилфосфиты оказались неустойчивыми веществами, разлагающимися с выделением окиси углерода. Вторым продуктом распада являются кислые фосфиты³³. Поскольку этот распад не сопровождается другими побочными процессами, формилфосфиты могут служить перспективными реагентами для получения некоторых кислых фосфитов.

Диалкилхлорфосфиты реагируют и с солями алкилугольных³⁷ и алкилиугольных^{38, 39} кислот:

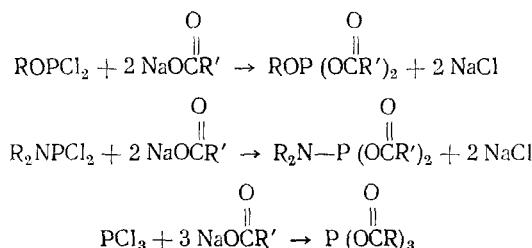


Фосфиткарбонаты представляют интерес для синтеза полных эфиров кислот трехвалентного фосфора и ацидофильных природных спиртов, так как процесс фосфорилирования фосфиткарбонатами должен сопровождаться выделениемmonoалкилкарбонатов, которые в силу своей крайней неустойчивости распадаются на спирты и углекислый газ — вещества индифферентные к средним фосфитам.

В случае взаимодействия диалкилхлорфосфитов с полным карбонатом серебра образуется симметричный фосфиткарбонат, который также является неустойчивым соединением и легко декарбоксилируется до пирофосфита⁴⁰:

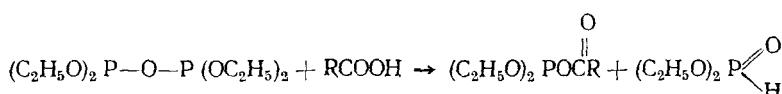


Кроме monoхлорангидридов кислот трехвалентного фосфора с солями карбоновых кислот реагируют и дихлорангидриды⁴¹, а также треххлористый фосфор⁴², причем образуются ди- и триацилфосфиты, например:



3. Взаимодействие пирофосфитов с карбоновыми кислотами

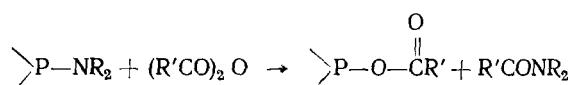
Впервые ацилалкилфосфиты были получены ацидолизом тетраэтилпирофосфитов по методу, разработанному А. Е. Арбузовым и Алимовым⁴³. Эти авторы показали, что пирофосфит реагирует с карбоновыми кислотами с разогреванием по следующей схеме:



Андерсен и др.⁴⁴ используя для синтеза пептидов тетраэтилпироfosфит, также указывал на образование ацилфосфитов в качестве промежуточных продуктов. Несмотря на легкость проведения этого метода синтеза обладает рядом недостатков. Во-первых, он не является универсальным, так как часто трудно разделить перегонкой ангидриды и побочный продукт реакции — кислый фосфит. Во-вторых, при этом методе полезно используется лишь половина органически связанных фосфора. Кроме того, нужно учитывать, что исходные пирофосфиты часто трудно доступны. По-видимому, в силу указанных причин этот синтез ацилфосфитов не нашел препаративного использования.

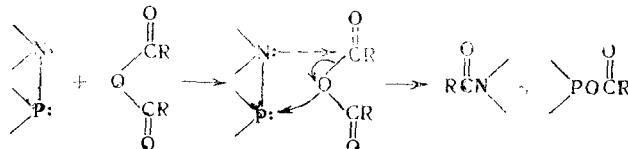
4. Взаимодействие амидов кислот трехвалентного фосфора с карбоновыми кислотами и их ангидридами

Оригинальным методом синтеза ацилфосфитов, отличающимся хорошим выходом целевых продуктов, является реакция амидов⁴⁵⁻⁴⁹ и гидразидов⁴⁹ кислот трехвалентного фосфора с ангидридами карбоновых кислот:

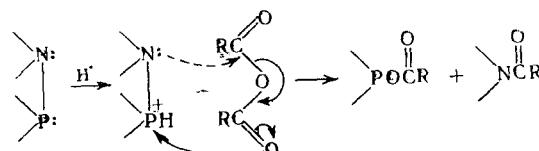


Таким способом получена серия ацилфосфитов и ацилфосфинитов, однако вряд ли этот метод можно рекомендовать в качестве препаративного, так как второй продукт реакции — ациламид (гидразид) часто имеет температуру кипения, близкую к температуре кипения целевого продукта. В этом случае разделение продуктов реакции весьма затруднительно. Кроме того, при взаимодействии триамидов фосфористой кислоты с одним, двумя или тремя молями уксусного ангидрида не удалось выделить диамидацетилфосфит, амиодиацетилфосфит или триацетилфосфит соответственно⁴⁶. Этим методом нельзя получить формилфосфиты, так как известно, что ангидрид муравьиной кислоты не существует. Нужно также отметить, что амиды, а тем более гидразиды, кислот трехвалентного фосфора являются в большинстве случаев более труднодоступными соединениями, чем хлорангидриды кислот трехвалентного фосфора (последние часто являются исходными веществами для синтеза амидов). Таким образом, взаимодействие амидов и гидразидов кислот трехвалентного фосфора со смешанными ангидридами карбоновых кислот следует рассматривать не как препаративный метод синтеза ацилфосфитов, а скорее как новую реакцию соединений с фосфор-азотной связью.

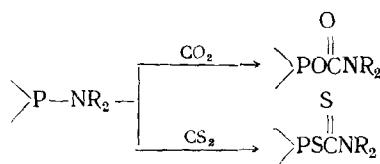
Значительный интерес представляет изучение механизма этого процесса. Недавно была предложена первая схема, согласно которой углерод карбонильной группы подвергается нуклеофильной атаке азотом, имеющим свободный дуплет электронов⁴⁶:



Такая трактовка механизма вызывает ряд возражений. В частности она противоречит известным данным о большей нуклеофильности трехвалентного атома фосфора, по сравнению с атомом азота в амидах кислот трехвалентного фосфора⁵⁰⁻⁵². Учитывая сказанное выше, а также принимая во внимание наблюдения, согласно которым фосфамиды часто реагируют в протонированной форме^{41, 53}, можно предложить иной механизм этой реакции:



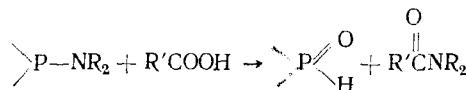
Реакцией фосфамидов с двуокисью углерода и сероуглеродом удалось получить смешанные ангидриды N, N-замещенных карбаминовых кислот и моно-диамидофосфористых кислот⁵⁴⁻⁵⁶:



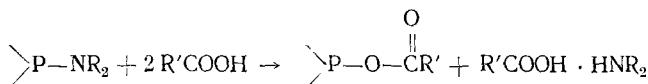
Однако попытки синтеза триангидридов фосфористой и карбаминовых кислот не увенчались успехом.

При изучении карбонилирования, установлено, что реакция успешно проходит только в присутствии доноров протона, например хлоргидратов аминов⁵⁷. Вероятно, механизм процесса такой же как рассмотрено выше для случая ангидридов карбоновых кислот.

Одним из препаративных методов получения амидов карбоновых кислот является взаимодействие фосфамидов с карбоновыми кислотами⁵⁸:



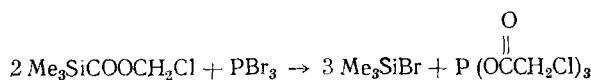
Новая возможность этой реакции, позволяющая получать ацилфосфиты, недавно показана в работе⁵⁹:



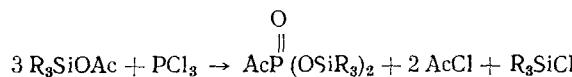
Вероятно, этот способ будет иметь синтетическое значение в тех случаях, когда амиды кислот трехвалентного фосфора более доступны, чем их хлорангидриды.

5. Взаимодействие триалкилацетилсиланов с галоидангидридами фосфористой кислоты

В 1952 г. Андерсен⁶⁰ сообщил, что обмен галоида, связанного с трехвалентным атомом фосфора, на ацилоксигруппу легко протекает при взаимодействии α-монохлорацетата триметилсиланола с трехбромистым фосфором



Позже, Орлов и Кауфман⁶¹, изучая эту реакцию с треххлористым фосфором, нашли, что триацетилфосфит не образуется, а процесс протекает по следующей схеме:



По-видимому, сообщение Андерсена является неправильным.

* * *

Таким образом, в настоящее время имеется несколько типов реакций, приводящих к смешанным ангидридам кислот трехвалентного фосфора и карбоновых кислот. Для большинства случаев наиболее перспективным методом синтеза ацилфосфитов, с нашей точки зрения, является взаимодействие натриевых (калиевых) солей карбоновых кислот с хлорангидридами кислот трехвалентного фосфора. Являясь достаточно общим, этот метод прост в экспериментальном отношении и отличается хорошим выходом целевых продуктов.

III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЦИЛФОСФИТОВ

Все изученные превращения ацилфосфитов, вероятно, относящиеся к гетеролитическим процессам, можно разделить на две большие группы по типу применяемых реагентов — электрофилов и нуклеофилов. Такое распределение материала, конечно, является условным и использовано нами только для удобства изложения.

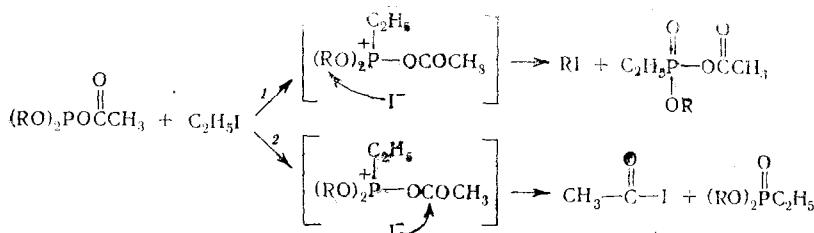
A. Реакции с электрофильными реагентами

1. Окисление и присоединение серы

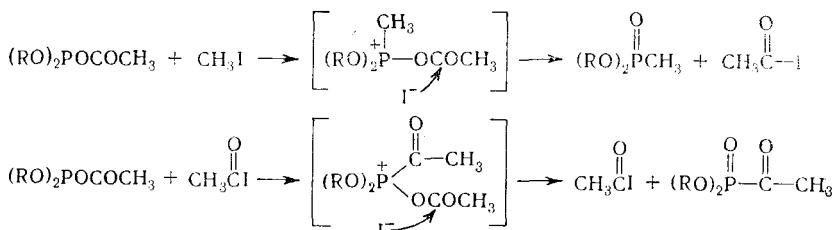
Подобно всем соединениям, содержащим атом трехвалентного фосфора, ацилфосфиты легко окисляются до ацилфосфатов³⁰, присоединяют серу^{43, 45}, с выделением тепла реагируют с одногалоидными соединениями меди, образуя кристаллические продукты^{43, 62}. Как и следовало ожидать, производные, содержащие в своем составе связи фосфор — углерод, обладают большей активностью в этих реакциях.

2. Реакция Арбузова

Фундаментальным методом химии фосфорорганических соединений является реакция Арбузова. В последнее время эту реакцию стали изучать применительно к ацилфосфитам. Поскольку ацилфосфиты содержат у атома фосфора одновременно аллокси- и ацилоксигруппы, можно было ожидать, что процесс будет происходить с отщеплением либо галоидного алкила, либо ацила:

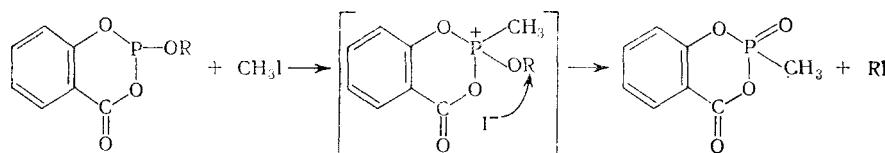


В 1951 г. А. Е. Арбузов и Алимов сообщили,⁴³ что при взаимодействии изовалероилдиэтилфосфита с иодистым этилом с небольшим выходом получается продукт изомеризации по схеме 1. Одновременно с большим выходом образуется продукт, строение которого авторы не выяснили. Позднее Пудовик с сотр.^{63, 64} показали, что распад промежуточного комплекса идет преимущественно по схеме 2, причем выделяющийся галоидангидрид в свою очередь реагирует с ацилфосфитом:



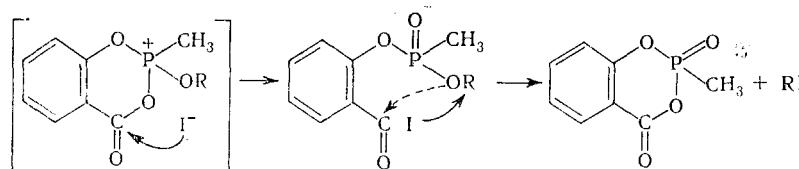
Интересно, что введенный в реакцию иодистый метил почти полностью остается неизмененным. Совершенно очевидно, что в этом случае процесс происходит по схеме Арбузова, причем на второй стадии реакции иод-анион атакует более электрофильный центр — углерод карбонильной, а не алcoxильной группы.

Следует отметить, что в случае алкилирования иодистым метилом эфиров салицилфосфористой кислоты суммарная картина меняется. По мнению Нестерова и Сабировой⁶⁵, осуществивших это взаимодействие, иод-анион атакует углерод алcoxильной группы, в результате чего с высоким выходом образуются фосфонаты:



где $\text{R} = \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5; i\text{-C}_4\text{H}_9$.

Авторы проведенного исследования считают, что такое направление реакции наиболее вероятно, так как «связь $\text{C}-\text{O}$ поляризована в нужном направлении именно в алcoxильной группе»⁶⁵. Такое рассуждение нельзя считать ясным. Более вероятна другая схема реакции, не противоречащая данным о большой электрофильности углерода карбонильной группы по сравнению с углеродом алcoxигруппы:

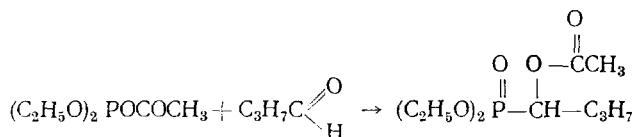


Работы, подтверждающие возможность заключительной стадии реакции, обсуждены выше (стр. 2191).

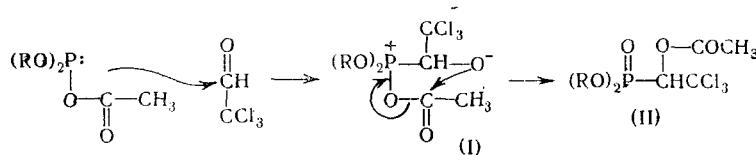
Выше рассматривалось взаимодействие ацилфосфитов с галоидными ацилами как промежуточная стадия некоторых реакций. Позднее этот процесс был изучен и как самостоятельное превращение, причем в качестве ацилхлоридов использовались хлорангидриды моно-, ди- и трихлоркусных кислот⁶⁶.

3. Взаимодействие с альдегидами и кетонами

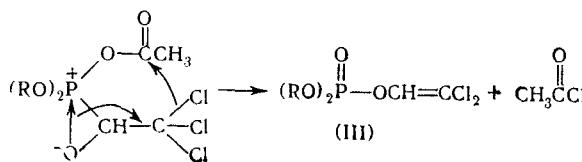
В 1956 г. Алимов и Чепланова сообщили, что при взаимодействии диэтилацетилфосфита и масляного альдегида образуется ацетат диэтил- α -оксибутилфосфоната⁶⁷:



В последующем другие авторы распространили эту реакцию на новые примеры^{34, 68}. Подобно простейшим альдегидам с ацилфосфитами реагируют и α -галоидальдегиды^{70, 71}:

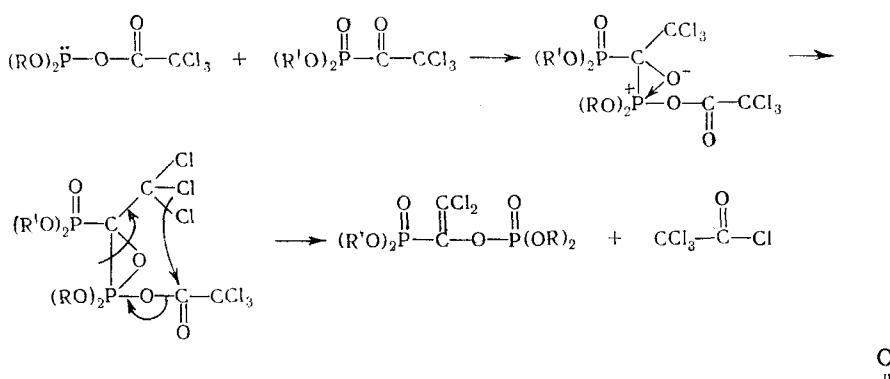


Реакция в этом случае протекает значительно легче (с саморазогреванием). Это и следовало ожидать, если принять, что взаимодействие начинается с нуклеофильной атаки атома трехвалентного фосфора по углероду карбонильной группы. Образующийся на первой стадии процесса биполярный аддукт (I) имеет два электрофильных центра: фосфор и углерод карбонильной группы. Следовательно, на второй стадии реакции атака отрицательно заряженного кислорода может быть направлена либо на карбонильную группу и тогда должен образоваться продукт фосфонатного строения (II), либо на фосфор, причем в этом случае уже возможна реализация схемы реакции Перкова⁷¹ с образованием продукта енолфосфатного строения (III):



Действительно, в отдельных случаях, например при взаимодействии диизобутилацетилфосфита с хлоралем, наряду с α -ацетоксифосфонатом был выделен диизобутил- β, β' -дихлорвинилфосфат⁷¹. Следует отметить, что при взаимодействии хлорала с триалкилфосфитами образуются преимущественно енолфосфаты⁷². Такое различие в поведении триалкилфосфитов и диалкилацилфосфитов, по-видимому, можно объяснить наличием в молекулах последних карбонильной группы, которая на второй стадии процесса успешно конкурирует с фосфором при атаке отрицательно заряженным атомом кислорода.

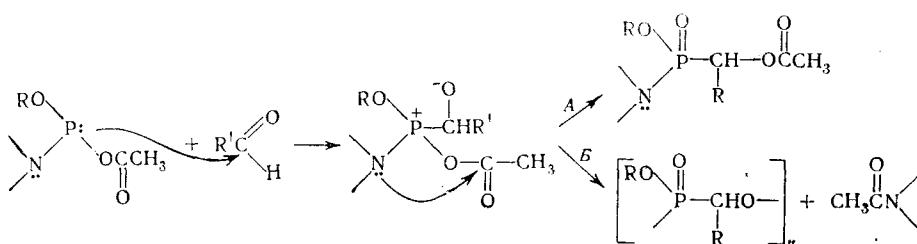
Очень интересные результаты получили Пудовик и Газизов при исследовании взаимодействия диалкилацилфосфитов с эфирами хлорацетофосфоновой кислоты⁶⁶:



Эта реакция протекает иначе, чем с хлоралем. Очевидно, $(RO)_2P$ -группа, заменяя атом водорода в хлорале, повышает электрофильность фосфониевого центра. В результате этого атака анионного центра направляется на фосфор, а не на карбонильный углерод, и реакция протекает по схеме Перкова.

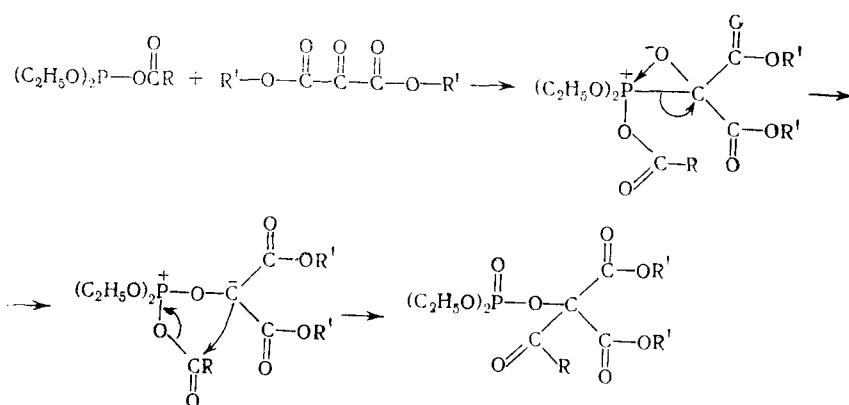
Развитие двух конкурирующих реакций констатировано при взаимодействии альдегидов с амидоацетилфосфитами⁶⁹.

Возможно, что и в этом случае реакция проходит через стадию образования биполярного иона типа (1), который претерпевает перегруппировку под влиянием нуклеофильной атаки отрицательно заряженного атома кислорода на углерод карбонильной группы с образованием фосфоната (IV) (схема А) либо распадается до ацетамида и фосфорсодержащего полиэфира (схема Б):



4. Взаимодействие с эфирами α -кетокислот

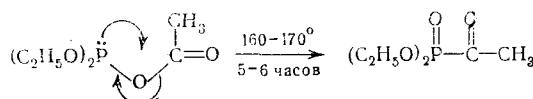
Ацилфосфиты реагируют с мезоксалевым эфиром. Вероятно, и в этом случае атом трехвалентного фосфора проявляет свои нуклеофильные свойства⁷³:



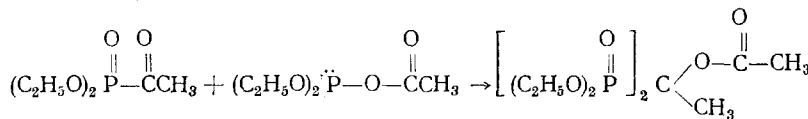
Следует подчеркнуть, что и в этой реакции атака карбанионного центра промежуточного соединения направлена на углерод карбонильной группы, а не алcoxильной, как это имеет место при взаимодействии средних фосфитов с мезоксалевым эфиром. Эфиры пировиноградной и глиоксиловой кислот реагируют с ацилфосфитами аналогично эфирам мезоксалевой кислоты⁷⁴.

5. Термическая изомеризация

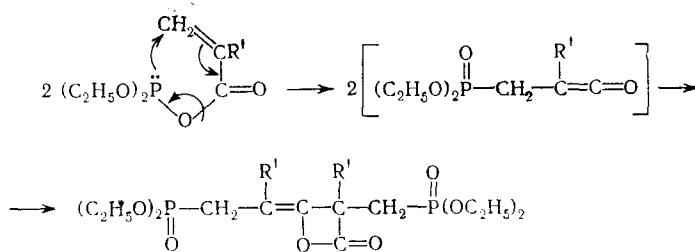
В отличие от ацилфосфатов^{32, 75}, ацилфосфиты при нагревании легко не диспропорционируют до пирофосфитов и ангидрида карбоновой кислоты. Однако они могут претерпевать перегруппировку, механизм которой раскрывается следующей схемой³²:



Эта перегруппировка является своеобразным интермолекулярным вариантом реакции Арбузова. Образовавшийся диэтилацетофосфонат далее реагирует с другой молекулой диэтилацетилфосфита с получением ацетата ди(диэтилфосфон)-карбинола:



Своеобразно протекает изомеризация ацилфосфитов, образованных α , β -непредельными кислотами. На первом этапе превращения образуется фосфорилированный кетон, который, являясь неустойчивым соединением, далее изомеризуется³²:

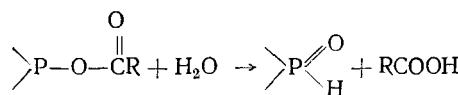


Б. Реакции с нуклеофильными реагентами

Ацилфосфиты обладают двумя электрофильными реакционными центрами: углеродом карбонильной группы и атомом фосфора. Такое свойство ацилфосфитов позволяет ожидать образования двух серий продуктов реакции, строение которых определяется направлением атаки нуклеофила.

1. Гидролиз

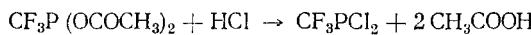
При действии воды ацилфосфиты распадаются на карбоновую и соответствующую фосфористую кислоту. Эта реакция сопровождается большим выделением тепла^{43, 62}:



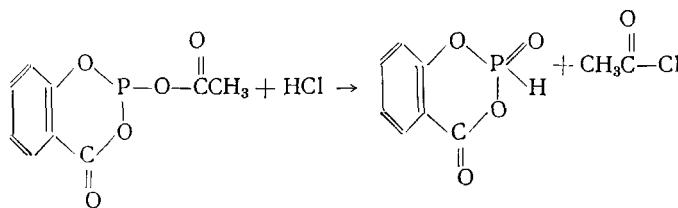
Нужно отметить, что образование конечных продуктов может происходить за счет атаки гидроксильной группой как атома фосфора, так и атома углерода карбонильной группы. Этот вопрос до настоящего времени остается открытым.

2. Взаимодействие с кислотами

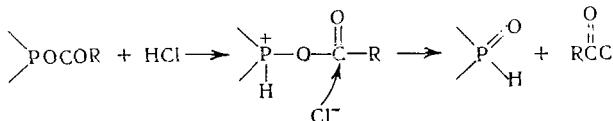
Опубликованы данные о взаимодействии некоторых ацилфосфитов с хлористым водородом. Установлено, что салицилхлорфосфит практически не изменяется в присутствии хлористого водорода. Однако салицилбутилфосфат расщепляется с образованием бутилдихлорфосфита⁷⁶. Формальную аналогию с этим процессом имеет гидрохлорирование бис-ацетилтрифторметилфосфонита, приводящее к уксусной кислоте и дихлортифторметилфосфину³⁵:



Механизм этих реакций не изучался и данные, имеющиеся в нашем распоряжении, не позволяют провести соответствующего анализа. Однако мы можем констатировать, что рассмотренные превращения сопровождаются образованием энергетически выгодных для данных ситуаций связей фосфор — хлор. Иной результат получен в реакциях хлористого водорода с ацетилсалицилфосфитом⁷⁷ и диалкилацетилфосфитами⁷⁸:



Очевидно, последние синтезы проходят по схеме подобно той, которая была принята для алкилирования ацилфосфитов:

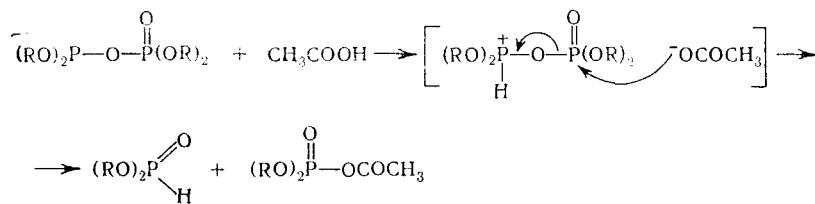


Такой схеме соответствуют и результаты взаимодействия ацилфосфитов с карбоновыми^{14, 33, 79 *}, диалкилфосфорными⁸⁰ и диалкилдитиофосфорными⁸¹ кислотами:



* В кратком сообщении⁴⁷ указано, что этиленацетилфосфит с бензойной кислотой образует этиленбензоилфосфит. Условия синтеза, выход и константы полученного соединения не приведены. В этой же работе обращает на себя внимание реакция диэтилацетилфосфита с бензойной кислотой. Авторы утверждают, что на первом этапе также наблюдается переацилирование, а далее образуются диэтилфосфат и ацетилбензоат. Фактические данные об этой реакции также отсутствуют.

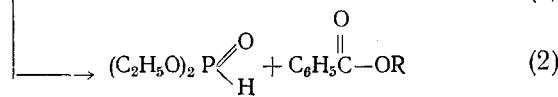
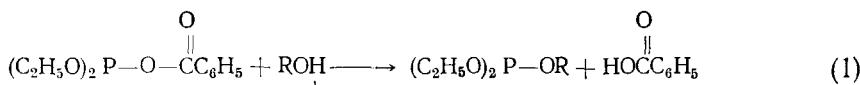
Вероятно Арбузовская схема имеет место и при реакции средних субфосфатов с уксусной кислотой⁸²:



Этот процесс можно представить и иначе: сначала происходит переацилирование до ацилфосфита и диалкилфосфорной кислоты, которые далее реагируя между собой дают выделяемые продукты. Однако в конечном счете эти схемы существенно не отличаются друг от друга.

3. Взаимодействие со спиртами

При алкоголизе ацилфосфитов можно ожидать образования либо эфиров кислот трехвалентного фосфора, либо сложных эфиров карбоновых кислот. А. Е. Арбузов и Алимов⁴³ показали, что диэтилбензоилфосфит со спиртами дает с небольшим выходом продукт фосфорилирования, т. е. из двух возможных направлений реакции реализуется первое



В последующем были опубликованы некоторые дополнительные данные об этой реакции^{30, 31, 62, 76, 83, 84}. В основном они касались того обстоятельства, что ацилфосфиты при взаимодействии со спиртами образуют как средние фосфиты, так и диалкилфосфиты. Этот результат был объяснен вторичным процессом деалкилирования первоначально образующихся средних фосфитов^{31, 85}.

Принципиальная возможность такой реакции при повышенной температуре была показана в работе⁸⁶. Поэтому для предотвращения побочного процесса деалкилирования было рекомендовано получать средние фосфиты только в присутствии акцепторов кислот (триэтиламина^{31, 85} или амидов диалкилфосфористых кислот^{83, 85}). Как отмечают сами авторы этих предложений, использование таких приемов создает значительные экспериментальные трудности при выделении искомых продуктов. Следовательно, в этом оформлении метод не получил принципиальных преимуществ перед алкоголизом хлорфосфитов, где также требуется применение акцептора; более того, хлорфосфиты являются более доступными веществами и обычно используются в качестве исходных соединений при получении ацилфосфитов.

Таким образом, описанные в первый период варианты фосфорилирования спиртов ацилфосфитами не имели синтетической ценности.

В последующем было проведено более подробное изучение этой реакции. В первую очередь была оценена устойчивость средних фосфитов к карбоновым кислотам при комнатной температуре. Для этого наиболее лабильные средние эфиры: треметиленфосфит и метил-1,3-бутиленфосфит выдерживали при 20° с уксусной кислотой и смесь периодически

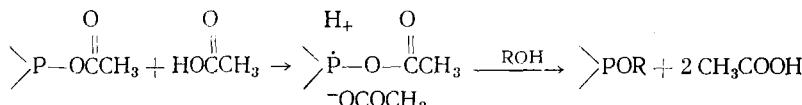
анализировали методом газовой хроматографии. Показано⁷⁹, что только через 48 часов на хроматограмме появляются слабые пики метилацетата. Следовательно, в условиях фосфорилирования уксусная кислота практически не реагирует со средними фосфитами и ранее предполагавшийся побочный процесс их деалкилирования на самом деле не имеет места.

На основании этого эксперимента было сделано заключение, что кислые фосфиты образуются за счет другого побочного процесса.

В предыдущем разделе обзора было рассмотрено взаимодействие карбоновых кислот с ацилфосфитами и констатировано, что такая реакция проходит существенно легче, чем взаимодействие кислот со средними фосфитами. Этот факт позволил сделать вывод^{14, 79} о том, что в ранее проведенных исследованиях по алкоголизу ацилфосфитов образование кислых эфиров фосфористой кислоты связано не с деалкилированием средних фосфитов, а с деацетилированием фосфорилирующего средства. Выделяющаяся в результате реакции карбоновая кислота, накапливается в реакционной смеси и при выравнивании ее концентрации со спиртом может с успехом конкурировать с ним за фосфорилирующий реагент. Очевидно, для разработки препаративного метода синтеза средних фосфитов необходимо найти такие условия, при которых спирт выигрывал бы в этой конкуренции. Поскольку диалкилацетилфосфиты деацетилируются карбоновыми кислотами с заметной скоростью только при температуре выше 0°, а со спиртом реагируют и при более низких температурах, при 0° этот синтез может быть с успехом использован для получения средних фосфитов без введения акцепторов карбоновых кислот. Проведенные опыты подтвердили сделанное предположение и на основе разработанного метода был получен ряд средних фосфитов, выход которых во всех случаях был выше, чем при использовании акцептора^{33, 79, 87}.

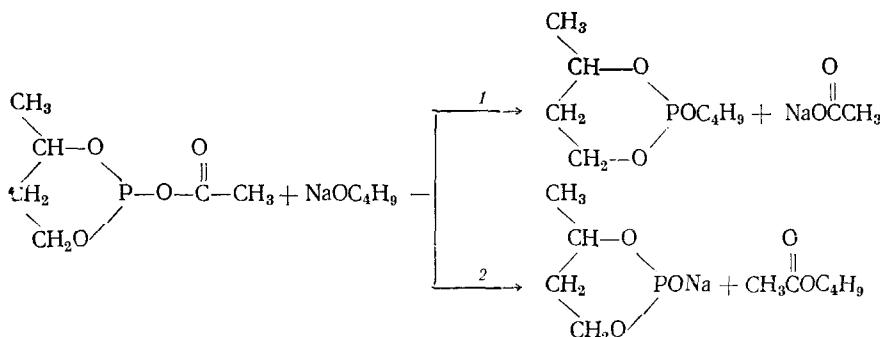
Большой интерес представляет механизм алкоголиза ацилфосфитов. При изучении этой реакции было сделано наблюдение, что при смешении реагентов процесс начинается не сразу, а только после некоторого индукционного периода, причем после того как реакция начинается, она развивается экзотермически. Отсюда было сделано предположение, что алкоголиз не сводится только к взаимодействию ацилфосфита и спирта, а что в этой реакции принимает участие карбоновая кислота⁷⁹.

Нам представляется наиболее вероятной следующая схема алкоголиза. Процесс начинается с протонирования смешанного ангидрида кислотой, по-видимому, за счет свободной пары электронов фосфора. Протонирование сопровождается наведением значительного положительного заряда на фосфоре, по которому в дальнейшем происходит нуклеофильная атака спиртом, заканчивающаяся образованием среднего фосфита и карбоновой кислоты; последняя накапливается в реакционной среде, и ускоряет процесс:



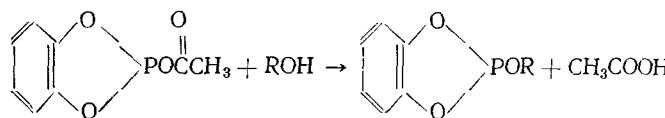
Такая схема подтверждена экспериментально сопоставлением скорости реакций 1,3-бутиленацетилфосфита с октанолом-2 в отсутствие и в присутствии триэтиламина. Установлено, что в первом случае процесс идет значительно быстрее, нежели во втором⁷⁴. Косвенно подтверждают изложенную схему опыты, в которых было исключено влияние кислоты на фосфорилирующую способность ацилфосфитов. Так, при взаимодей-

ствии 1,3-бутиленацетилфосфита с бутилатом натрия образуется смесь продуктов как фосфорилирования, так и ацилирования, т. е. получены 1,3-бутиленбутилфосфит и бутилацетат⁷⁹:



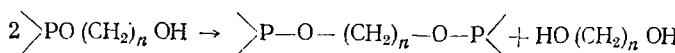
В то же время, при взаимодействии 1,3-бутиленацетилфосфита с *с*-бутиловым спиртом не удалось выделить эфир уксусной кислоты. Таким образом, в тех случаях, когда в реакционной смеси присутствует кислота, являющаяся эффективным протонирующим средством, реакция практически идет в одном направлении, а в отсутствие ее — в двух. Если в реакционной смеси имеется кислота, она активирует фосфорилирующий центр и реакция происходит практически только по нему. Если кислота отсутствует, то активации нет (или идет менее эффективно за счет сольватации реагента) и наблюдается как фосфорилирование, так и ацилирование, которое ранее было менее предпочтительно.

Алкоголиз ацилфосфитов в присутствии кислот является удобным и эффективным методом синтеза разнообразных средних эфиров фосфористой кислоты. Особенно хорошие результаты были получены с использованием пирокатехинацетилфосфита⁸⁷.

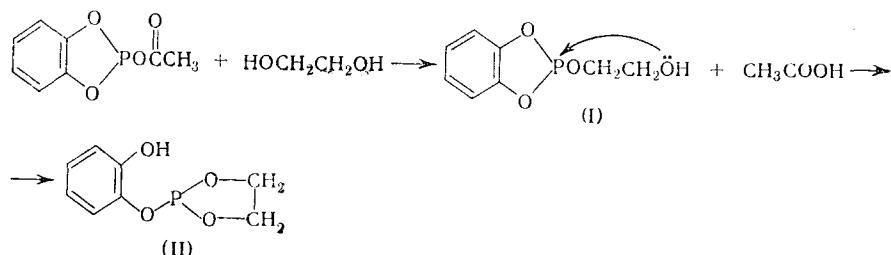


В этом синтезе выход средних фосфитов достигал 90%, что объясняется повышенной устойчивостью по отношению к уксусной кислоте ангидрида, который не изменялся при выдерживании в течение суток с эквимолекулярным количеством последней. Так как пирокатехинфосфиты используются в народном хозяйстве в качестве стабилизаторов некоторых материалов^{88, 89}, выяснение факта, что они образуются легко и с высоким выходом представляется важным обстоятельством. Необходимо отметить также, что эфиры, полученные этим способом, являются более чистыми соединениями, чем полученные другими методами^{89, 90}.

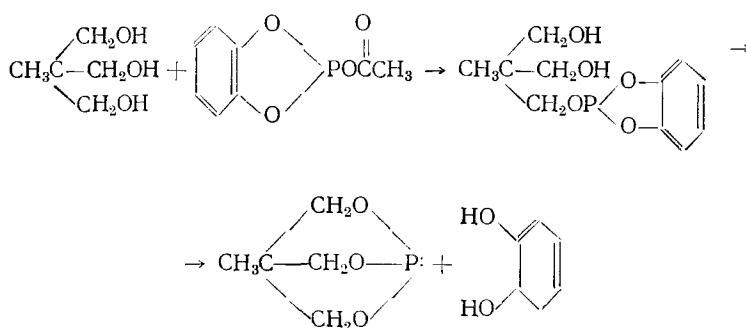
Аналогично однокомонным спиртам гликоли легко реагируют со смешанными ангидридами диалкил(арил)фосфористых и карбоновых кислот без введения акцепторов⁸⁷. Этим способом с хорошим выходом удалось получить дифосфиты. Эфиры, содержащие свободную гидроксильную группу, были получены с незначительным выходом. Такой результат объясняется диспропорционированием первоначально образующихся оксиалкилфосфитов в условиях их выделения:



Подобная реакция перефосфорилирования недавно изучена на примере кислых оксиалкилфосфитов⁹¹. При взаимодействии пирокатехин-ацетилфосфита с этиленгликолем, взятых в отношении 1:1, вместо ожидаемого оксиэтилпирокатехинфосфита (I) был получен пирокатехин-этиленфосфит (II)⁸⁷:



Внутримолекулярная переэтерификация протекает весьма легко и в случае фосфорилирования метриола пирокатехинацетилфосфитом:

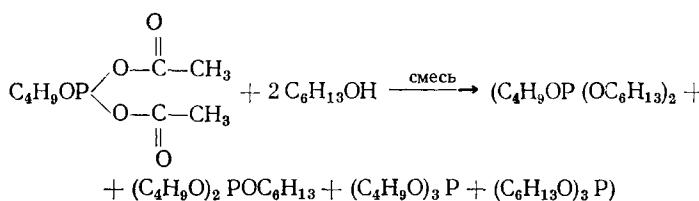


Однако при взаимодействии с избытком ангидрида основным продуктом реакции является полностью фосфорилированный диол. В аналогичных условиях пентаэритрит фосфорилируется до тетрафосфита⁸⁷.

Высокую эффективность показывают ацилфосфиты при фосфорилировании гидроксилсодержащих полимеров. В этом случае особенно ярко выражается влияние кислот на ход процесса. Так, при фосфорилировании гидроксилсодержащих высокомолекулярных соединений, в качестве которых исследованы целлюлоза и поливиниловый спирт, практически не удалось получить фосфорсодержащих полимеров в опытах без введения кислоты⁹², тогда как в параллельных синтезах с добавлением кислоты они получаются легко и содержание фосфора в них достигает 14%^{93, 94}.

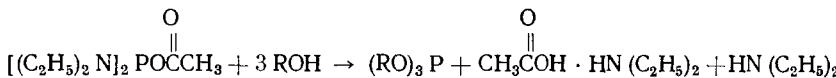
Ди- и триацилфосфиты также являются хорошими фосфорилирующими реагентами для спиртов⁴¹. Можно было предположить, что они будут более перспективны для синтеза некоторых средних фосфитов, чемmonoацетилфосфиты. Это предположение вытекало из учета следующих причин.

Во-первых, синтез ди- и триацетилфосфитов осуществляется в одну стадию и в экспериментальном отношении не отличается от получения моноацилфосфитов. Во-вторых, исходные дихлорангидриды и треххлористый фосфор более доступны, чем монохлорангидриды диалкилфосфористой кислоты. К сожалению, таким способом удалось получать с высоким выходом только симметричные фосфиты. Все опыты, поставленные с целью получения эфиров с разноименными радикалами, привели к смеси средних фосфитов⁴¹, например:

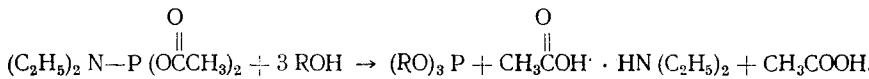


Следует отметить, что при получении несимметричных средних фосфитов, многие авторы констатировали их диспропорционирование, высказывая при этом ту точку зрения, что склонность к «эфирному обмену» является особенностью самих несимметричных средних фосфитов. Причина этого явления ни разу не выяснялась. Первый шаг на пути к выяснению механизма такого диспропорционирования был сделан в работе⁴¹, в которой удалось установить, что диспропорционирование несимметричных фосфитов имеет место только в присутствии кислых соединений или, по крайней мере, резко ускоряется последними.

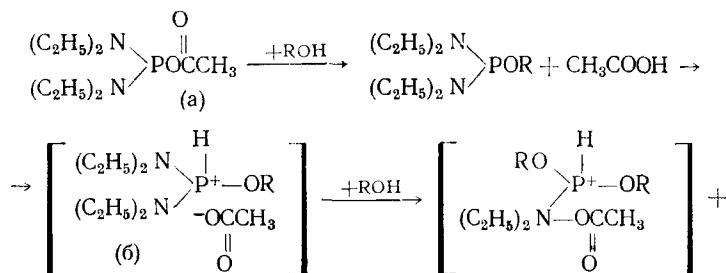
Следует специально остановиться на результатах алкоголиза амидоацетилфосфитов. При взаимодействии тетраэтилдиамидацетилфосфита и спирта, взятых в молекулярном отношении 1:3 и при температуре не выше 10°, были получены с хорошим выходом триалкилфосфиты³³.

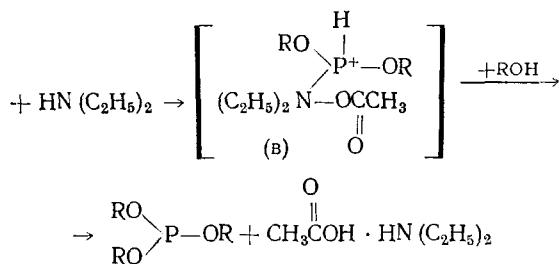


Полные эфиры фосфористой кислоты также образуются в этих же условиях при алкоголизе диэтиламидацетилфосфита⁴¹:



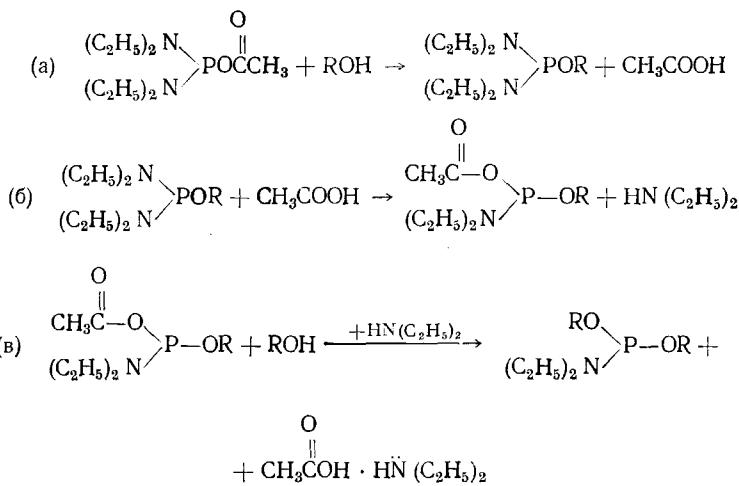
Реакция проходит экзотермически и поэтому во избежание саморазогревания необходимо смешение реагентов проводить очень осторожно с использованием охлаждения. Такие условия проведения реакции соответствуют фосфорилированию спиртов смешанными ангидридами, но не амидами кислот трехвалентного фосфора, которые вступают во взаимодействие со спиртами только при нагревании⁹⁵. Следовательно, можно сделать вывод, что в случае фосфорилирования амидоангидридами на первой стадии процесса получаются амидофосфиты и уксусная кислота, которые взаимодействуют между собой, образуя новые реакционные продукты, способные к легкому фосфорилированию спиртов. Вероятно, указанные промежуточные продукты имеют строение квазифосфониевых солей:





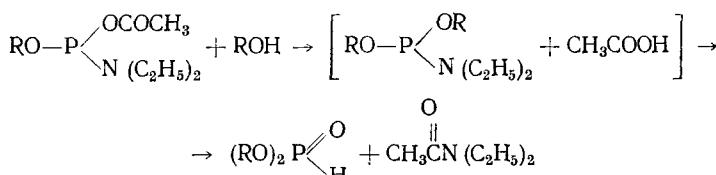
Интересно, что выделение ацетата аммония наблюдается лишь в конце реакции, то есть после того, как произойдет полное замещение Р—N-связей на Р—O-связи в амидофосфите. Вероятно, этот факт можно объяснить большей основностью фосфамида, чем среднего фосфита, квазифосфониевый комплекс которого с карбоновой кислотой крайне неустойчив и легко распадается на исходные соединения. В нашем случае выделившаяся кислота сразу же превращается в соль присутствующим в реакционной смеси диэтиламином.

По-видимому, легкое получение средних фосфитов при алкоголизе ациламидофосфитов нельзя представить другой схемой, включающей в себя образование ацилфосфита при взаимодействии амидофосфита и уксусной кислоты, выделившихся на первой стадии реакции. (Возможность и границы такой реакции показана выше см. II, 4).

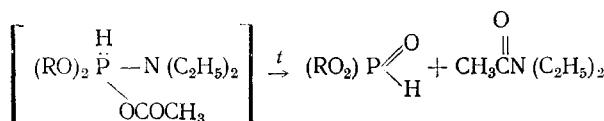


В этом случае уксусная кислота, связанная в виде соли с диэтиламином, уже не может участвовать в образовании следующей ангидридной связи и должен получиться диалкиламилофосфит, а не средний фосфит, как наблюдается в эксперименте. Нужно также учесть, что нуклеофильность амина существенно выше нуклеофильности спирта и поэтому, если допустить образование на стадии (б) амилоацилфосфита и диэтиламина, последний скорее, чем спирт вступит с ним во взаимодействие.

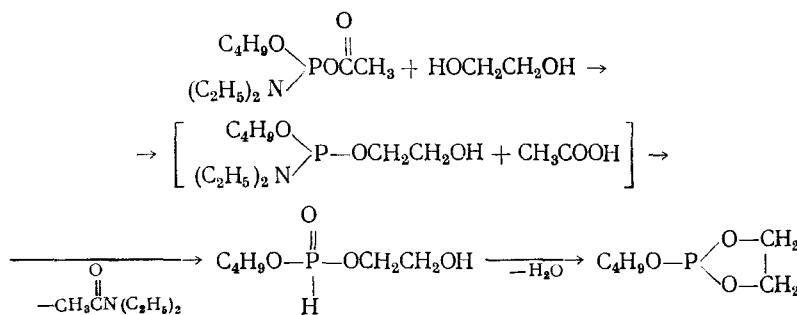
Нельзя согласиться и с другой трактовкой механизма алкоголиза амилоацетилфосфитов⁸⁴. Авторы публикации констатируют, что при взаимодействии эквимолекулярных количеств фосфорного реагента и спирта получаются диалкилфосфит и диэтилацетамид, по следующей схеме:



По-видимому, и в этом случае, образовавшиеся на первой стадии амидофосфит и уксусная кислота не выделяются в чистом виде, а находятся в виде квазифосфониевого соединения. При нагревании может происходить распад этого аддукта до кислых фосфитов и диэтилацетамида.

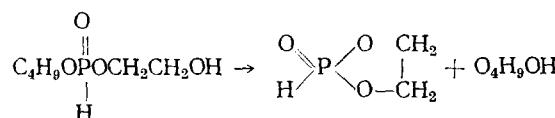


Следовало ожидать, что если процесс был проведен с температурным контролем и при использовании большого количества спирта, то в результате реакции должны быть получены средние, а не кислые фосфиты *. К сожалению, авторы работы⁸⁴ не пришли к такому выводу. Более того, они провели взаимодействие бутилдиэтиламидоацетилфосфита с эквимолекулярным количеством гликоля (что по содержанию гидроксильных групп соответствует двум молям одноатомного спирта) и получили бутилэтиленфосфит — средний эфир фосфористой кислоты. Однако, на основе своей общей схемы алкоголяза, включающей в качестве обязательной стадии образование кислого фосфита, авторы цитируемой статьи дали следующую картину процесса:



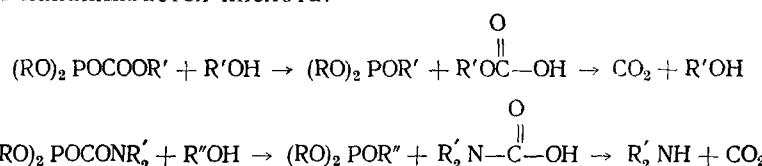
Однако такое объяснение противоречит логике химии фосфитов. Известно, что двузамещенные эфиры фосфористой кислоты в обычных условиях, не этерифицируются спиртами^{96, 97} и вообще переход от производных фосфористой кислоты с четырехкоординационным атомом фосфора к производным с трехкоординационным атомом фосфора крайне затруднителен. Кроме того, утверждение, что алкил- β -эксизиэтилфосфит может циклизоваться в алкилалкиленфосфит, противоречит и конкретным экспериментальным данным, так как показано, что эти соединения подвергаются циклизации не по схеме дегидратации, а переэтерификации⁹¹:

* В последующем⁴¹ было осуществлено взаимодействие бутилдиэтиламидоацетилфосфита с двумя молями бутанола при 0° и с высоким выходом получен трибутилфосфит. Вторым продуктом реакции является ацетат диэтиламмония, а не диэтилацетамид.



Таким образом, включение в механизм алкоголяза амидоацилфосфитов стадии образования кислого фосфита неоправданно. По-видимому, всегда происходит образование продуктов протонирования*, которые в зависимости от конкретных условий превращаются в те или иные соединения в соответствии с изложенными выше обстоятельствами.

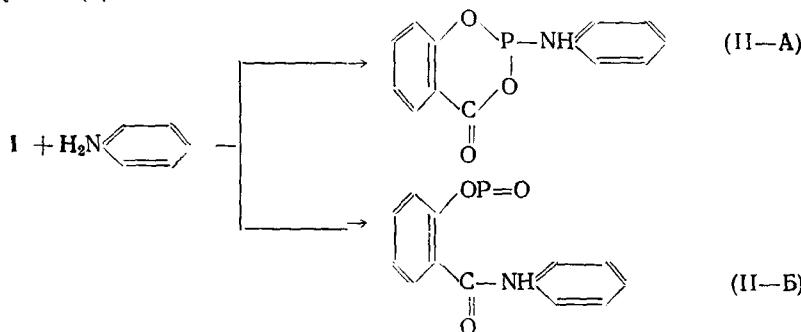
В самое последнее время при изучении фосфорилирования спиртов был расширен круг используемых ацилфосфитов. Кроме смешанных ангидридов кислот трехвалентного фосфора и карбоновых кислот стали применять соответствующие производные алкилугольных³⁷ и карбаминовых⁵⁷ кислот. Полученные результаты представляются весьма интересными: синтез проходит в мягких условиях и, главное, в реакционной смеси не накапливается кислота:



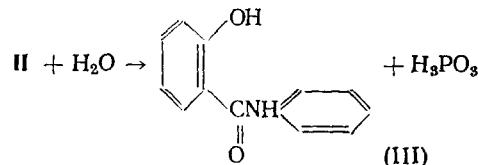
4. Взаимодействие с аминами и фосфинами

В разделе II, 2 указывалось, что при реакции салициловой кислоты с треххлористым фосфором образуется продукт, которому можно придать одну из двух структур (I А) или (I Б), см. стр. 2189.

При реакции (I) с анилином был выделен продукт (II), строение которого также может быть изображено двумя формулами, соответственно формулам (I):

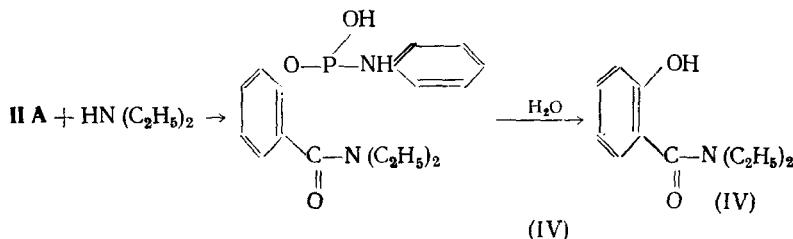


Поскольку при гидролизе II был получен салициланилид (III), то продукту было приписано строение II Б⁸.

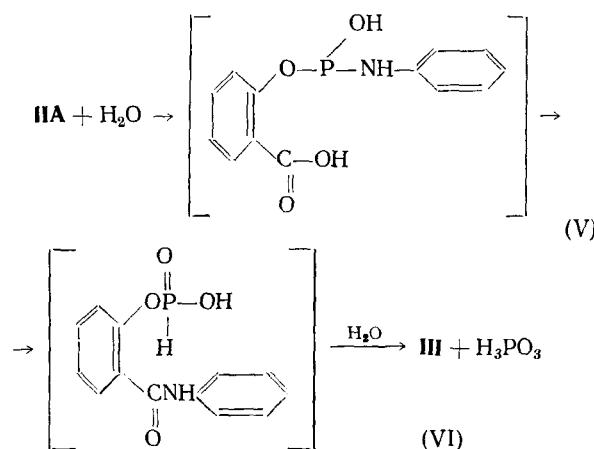


* Кислый катализ, вероятно, имеет общее значение в реакциях производных кислот трехвалентного фосфора с нуклеофильными реагентами. Так, триамиды в присутствии уксусной кислоты с тремя молями спирта превращаются в триалкилфосфиты при 0°⁵³ в то время как ранее, без использования кислоты, этот синтез проводили при температуре, часто превышающей 100°.

Однако, при реакции **II** с диэтиламином и последующем гидролизе промежуточно образующегося продукта был выделен салицилдиэтиламид (**IV**)¹⁰. Образование **IV**, вероятно, возможно только в том случае, если **II** имеет ангидридный цикл, т. е. строение **II A**.

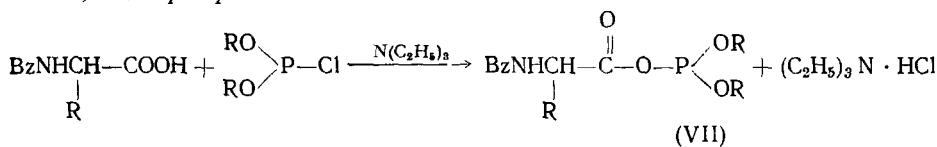


Выделение салициланилида при гидролизе **II** также не противоречит строению **II A** и может быть представлено следующей схемой:

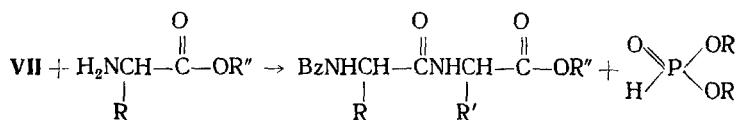


Выше мы уже указывали, что амиды кислот трехвалентного фосфора энергично реагируют с карбоновыми кислотами с образованием амидов последних⁵⁸. Поэтому превращение **V** в **VI** является закономерным процессом. Таким образом, доказательство циклической структуры (**I**) знакомит нас с реакций ацилфосфитов и аминов.

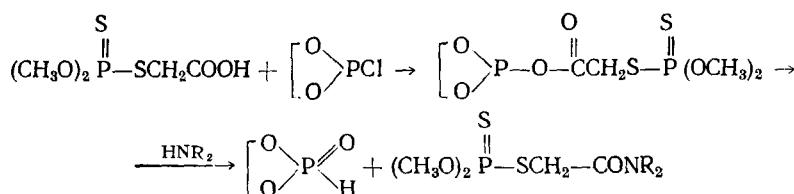
При взаимодействии *N*-бензоилированных α -аминокислот с хлорангидридами кислот трехвалентного фосфора образуются, как мы видели выше, ацилфосфиты:



Эти соединения далее реагируют с α -аминокислотами с образованием пептидов¹⁶:



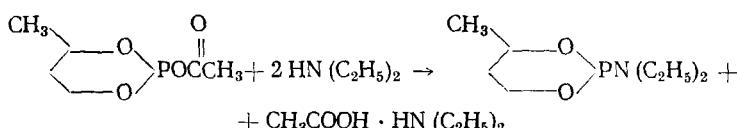
Продукты ацилирования амина были получены при синтезе аналогов инсектицида рагора⁹⁸:



Таким образом, из приведенных данных следует, что аммонолиз ацилфосфитов приводит с высоким выходом к продуктам ацилирования, а не фосфорилирования последних. Этот факт не относится к разряду ordinaryных, поскольку нам известно, что ацилфосфиты реагируют со спиртами с образованием эфиров фосфористой, а не карбоновой кислоты, т. е. выступают в роли фосфорилирующих реагентов.

Было бы неверно искать причину различия в направлении реакции ацилфосфитов со спиртами и аминами только в природе применяемых реагентов и использовать для этого одну из известных концепций, например представления Пирсона⁹⁹, которые в последнее время привлекаются для обсуждения результатов взаимодействия других фосфорсодержащих смешанных ангидридов со спиртами и аминами¹⁰⁰.

Сказанное выше основывается на соответствующем эксперименте. Был проведен опыт, определенно показывающий направление атаки амина на атом фосфора ацилфосфита. Действительно, ацилфосфиты при 0° взаимодействуют с двойным от эквимолекулярного количеством диэтиламина так, что с выходом более 50% образуются амидофосфиты и аммониевые соли карбоновой кислоты^{78, 101}, например:

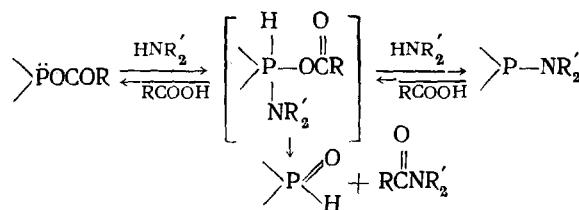


В параллельном опыте без температурного контроля с высоким выходом получен диэтиламид карбоновой кислоты.

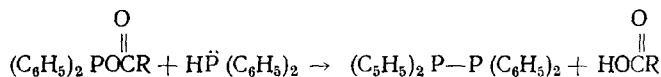
По-видимому, при взаимодействии ацилфосфитов с аминами на первом этапе происходит реакция присоединения, подобная той, которая имеет место при обработке аминами некоторых фторангидридов кислот трехвалентного фосфора ¹⁰².

Продукт присоединения, являющийся, по существу, квазифосфониевой солью, может вступать в реакцию нуклеофильного замещения, если в реакционной смеси находится избыток амина. В случае отсутствия температурного контроля продукт присоединения распадается с образованием кислого фосфита и амида карбоновой кислоты.

Общую картину следует дополнить разложением продукта присоединения при обработке кислотой до ацилфосфита и соли аммония. Суммарную схему процесса можно изобразить следующим образом:



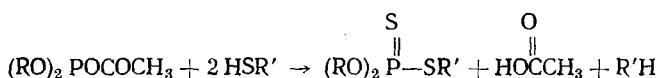
К изложенному выше интересно добавить что, по данным Триппета, дифенилfosфин в отличие от амина, даже при стехиометрическом соотношении реагентов образует с ацилfosфинатом дифосфин и карбоновую кислоту³⁶:



5. Взаимодействие с меркаптанами

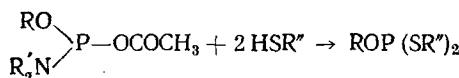
Реакция ацилфосфитов с меркаптанами изучена очень мало, несмотря на то, что она по сравнению с алкоголизом фосфамидов имеет ряд существенных особенностей. При длительной обработке ацилфосфитов эквимолекулярным количеством меркаптана при 20° в условиях исключающих радикальные реакции, новые продукты не были получены^{101, 103}. В том случае, если реакцию вели в присутствии триэтиламина или вместо меркаптана использовали меркаптид натрия, удалось получить тиофосфиты¹⁰¹.

При обработке диалкилцилфосфитов избытком меркаптана синтезированы средние дитиофосфаты¹⁰⁴:



Вероятно, в этом случае фосфорилирование дополнилось обессериванием меркаптана, т. е. процессом хорошо известным в химии фосфитов^{105, 106}.

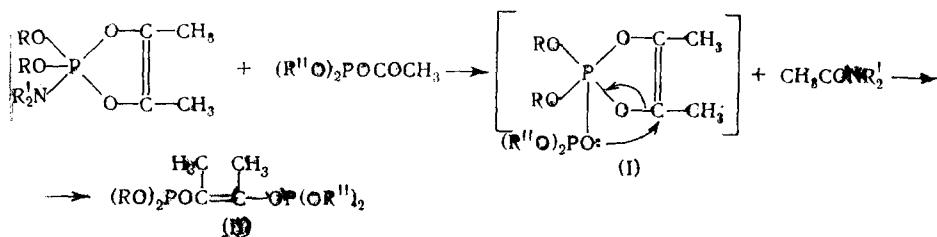
В литературе также описана реакция амидоацилфосфитов с меркаптанами, которая приводит к средним дитиофосфитам, но не тритиофосфатам¹⁰⁴:



Авторы работы¹⁰⁴ не анализируют причин различия в направлении двух формально близких реакций.

6. Взаимодействие с амидофосфоленами

Амидофосфораны с фосфоленовым циклом представляют собой интересный тип нуклеофилов, имеющих несколько центров, способных подвергаться атаке электрофильными реагентами. В работе¹⁰⁷ описано взаимодействие амидофосфоленов с ацилфосфитами, причем приведена следующая схема:

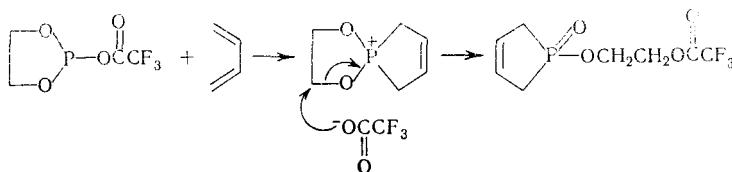


Предполагается, что на первой стадии происходит нуклеофильная атака углерода карбонильной группы с образованием ацетамида и промежуточного пентаковалентного соединения (I), которое далее перегруппировывается в конечный продукт (II). Странно, что в работе¹⁰⁷ обсуждается возможность нуклеофильной атаки только азотом и только одного электрофильного центра в ацилфосфитах — углерода карбонильной группы. Между тем, констатируя образование II (выход 23%), авторы не приводят строгого доказательства его строения. Например, не приводятся данные, подтверждающие наличие в молекуле трехвалентного атома фосфора. В то же время не доказывается отсутствие фосфор-углеродной связи, хотя хорошо известно, что она всегда образуется при алкилировании непредельными соединениями аниона диалкилфосфористых кислот¹⁰⁸ (именно этот случай и имеет место в предложенной схеме). Кроме того, остается не ясным, почему анион диалкилфосфористой кислоты атакует углерод кратной связи, а не более электрофильный углерод алcoxигруппы.

Таким образом, в настоящее время нельзя отнести реакцию ацилфосфитов с амилофосфоленами к изученным процессам.

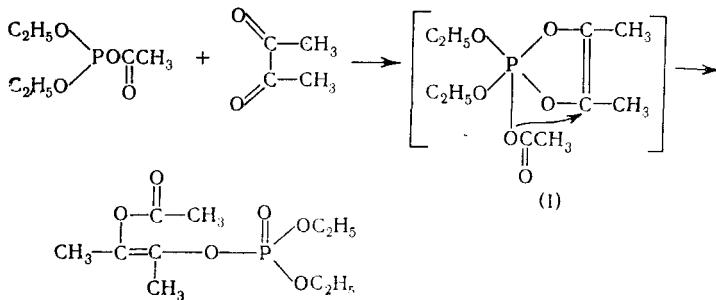
7. Взаимодействие с диенами

Несколько условно можно рассмотреть в данном разделе обзора взаимодействие ацилфосфитов с сопряженными диенами, которое стали изучать только в самое последнее время¹⁰⁹, например:



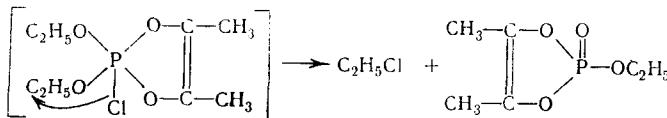
Отмечено, что смешанные ангидриды, содержащие в своем составе остаток трифторуксусной кислоты, легче реагируют с диенами по сравнению с соответствующими производными уксусной кислоты.

Если в качестве диена используется диацетил, то реакция протекает легко и в случае смешанных ангидридов, в состав которых входят и не галоидированные карбоновые кислоты¹¹⁰:



Промежуточный продукт (I), строение которого доказано методом ЯМР по ^{31}P ¹¹⁰, оказался неустойчивым соединением, претерпевающим, по мнению авторов работы, перегруппировку по схеме второй стадии реакции Арбузова. Однако в работе не объясняется причина направления атаки аниона на углерод кратной связи. В то же время это обстоятельство необходимо изучить подробно, так как близкий по строению фос-

фолен, образующийся при взаимодействии диацетила с диалкилхлорфосфитом¹¹¹ претерпевает распад с отщеплением хлористого алкила, а не с раскрытием цикла:



ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Меншуткин, Магистерская диссертация, О водороде фосфористой кислоты, неспособном к металлическому замещению при обычных условиях для кислот, СПб., 1866.
2. В. Веденский, ЖРФХО, **20**, 29 (1888).
3. В. Н. Brooks, J. Am. Chem. Soc., **34**, 492 (1912).
4. J. A. Cade, J. Chem. Soc., **1960**, 1948.
5. А. Е. Арбузов, М. М. Азановская, ДАН, **58**, 1961 (1947).
6. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, М. Г. Зимин, ЖХО, **37**, 2088 (1967).
7. Г. Ф. Гаврилова, Б. А. Вовси, Авт. свид. СССР №189849; Бюлл. изобрет. 1967, № 1, 19.
8. R. Anshutz, W. O. Emett, Lieb. Ann., **239**, 301 (1887).
9. J. M. Kosolapoff, Organophosphorous compounds, N. Y., 1950.
10. R. W. Young, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1672 (1952).
11. J. A. Cade, W. Geggard, Chem. a. Ind., **1954**, 402.
12. J. A. Cade, W. Geggard, J. Chem. Soc., **1954**, 2030.
13. W. Geggard, A. M. Thrush, Там же, **1953**, 2117.
14. Э. Е. Нифантьев, И. В. Фурсенко, ЖХО, **37**, 511 (1967).
15. G. W. Anderson, R. W. Young, J. Am. Chem. Soc., **73**, 501 (1951).
16. G. W. Anderson, R. W. Young, Там же, **74**, 5307 (1952).
17. Ам. пат. 2659777 (1954); С. А., **49**, 11027 (1955).
18. F. Agndt, N. Bekig, Вег., **63**, 2390 (1930).
19. Ю. Л. Кругляк, Г. А. Лейбовская, О. Г. Стреков, И. В. Мартынов, ЖХО, **39**, 944 (1969).
20. К. И. Новицкий, А. А. Петров, Там же, **36**, 244 (1966).
21. К. И. Новицкий, М. А. Разумова, А. А. Петров, Там же, **36**, 1649 (1966).
22. А. Н. Пудовик, А. П. Муратова, Т. И. Коинова, Т. Феоктистова, Л. И. Левкова, Там же, **30**, 2624 (1960).
23. Японск. пат. 6374 и 6375 (1960); РЖХим., **1962**, 2Л395.
24. А. Н. Пудовик, В. К. Хайруллин, М. А. Васянина, ЖХО, **37**, 411 (1967).
25. В. К. Хайруллин, М. А. Васянина, А. Н. Пудовик, Ю. Ю. Самитов, Сб. Химия органических соединений фосфора, 1967, стр. 29.
26. В. К. Хайруллин, Р. В. Шагидуллин, Т. И. Собчук, А. Н. Пудовик, Там же, стр. 35.
27. В. К. Хайруллин, Г. В. Дмитриева, А. Н. Пудовик, Там же, стр. 40.
28. В. С. Цивуши, С. Х. Нуртдинов, Р. Р. Шагидуллин, Г. Х. Камай, ЖХО, **39**, 1561 (1969).
29. В. К. Хайруллин, Г. В. Дмитриева, А. Н. Пудовик, Там же, **37**, 1838 (1967).
30. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, И. И. Сопикова, В. М. Буданов, Там же, **31**, 2373 (1961).
31. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, И. И. Сопикова, ДАН, **151**, 859 (1963).
32. А. Н. Пудовик, Э. И. Кашеварова, В. М. Горчакова, ЖХО, **34**, 2213 (1964).
33. И. В. Фурсенко, Г. Т. Бахвалов, Э. Е. Нифантьев, Там же, **38**, 1299 (1968).
34. Л. В. Нестеров, Р. А. Сабирова, И. Е. Крепышева, Там же, **39**, 1943 (1969).
35. J. K. Peterson, A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2587 (1964).
36. R. S. Davidson, R. A. Sheldon, S. Trippett, J. Chem. Soc., **1967**, 1547.
37. Э. Е. Нифантьев, И. В. Фурсенко, ЖХО, **37**, 1134 (1967).
38. G. Losse, E. Wottgen, J. prakt. Chem., **13**, 260 (1961).
39. E. Wottgen, D. Lufta, Там же, **30**, 93 (1965).
40. D. Samvel, B. L. Silver, J. org. Chem., **28**, 1155 (1963).
41. Э. Е. Нифантьев, И. В. Фурсенко, ЖХО, **39**, 1028 (1969).

42. F. Nerdel, W. Burgkhardt, *Naturwiss.*, **47**, 178 (1960).
43. А. Е. Арбузов, П. М. Алимов, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 409.
44. G. W. Anderson, J. Blodinger, A. D. Wether, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5309 (1952).
45. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, А. Э. Шипов, *ЖОХ*, **33**, 320 (1963).
46. В. П. Евдаков, Е. К. Шленкова, *Там же*, **35**, 739 (1965).
47. J. Brasier, R. Wolf, R. Burgada, *Bull. soc. chim. France*, **1966**, 2109.
48. D. Gagnaire, J. Robert, J. Verrier, R. Wolf, *Там же*, **1966**, 3719; D. Novalla, M. Sanchez, R. Wolf, *Там же*, **1965**, 2368.
49. Р. Ж. Ченборисов, А. Л. Карисова, *ЖОХ*, **39**, 931 (1969).
50. А. В. Вилков, Л. С. Хайкин, *ДАН*, **168**, 810 (1966).
51. T. Rettz, B. Katalasky, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5036 (1960).
52. R. Isslieb, H. Bruchlas, *Ztschr. anorg. allg. chem.*, **316**, 1 (1962).
53. Э. Е. Нифантьев, И. В. Фурсенко, И. Л. Иванова, *ЖОХ*, **39**, 854 (1969).
54. G. Dertil, H. Maltz, H. Haltsehmig, *Пат. ФРГ* 1172260 (1964); *РЖХим.*, **1966**, 3Н182.
55. O. Velter, *Chem. Ber.*, **96**, 1308 (1964).
56. G. Dertil, H. Maltz, H. Haltsehmig, *Там же*, **97**, 891 (1964).
57. Н. К. Кочетков, Э. Е. Нифантьев, И. П. Гудкова, М. П. Коротеев, *ЖОХ* (в печати).
58. R. Burgada, *Ann. Chim.*, **8**, 347 (1963).
59. Э. Е. Нифантьев, И. В. Фурсенко, А. М. Сакуренко, *ЖОХ*, **38**, 1909 (1968).
60. N. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2371 (1952).
61. Н. Ф. Орлов, Б. Л. Кауфман, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, **1966**, 946.
62. Л. В. Нестеров, Р. А. Сабирова, *ЖОХ*, **31**, 897 (1961).
63. А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов, А. П. Пошинкин, *ЖОХ*, **36**, 563 (1966).
64. А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов, А. П. Пошинкин, *ЖОХ*, Сб. Химия. орг. соед. фосфора, 1967, стр. 25.
65. Л. В. Нестеров, Р. А. Сабирова, *ЖОХ*, **31**, 2358 (1961).
66. А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов, *Там же*, **39**, 2225 (1969).
67. П. И. Алимов, И. В. Чепланова, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 939.
68. Л. В. Нестеров, Р. А. Сабирова, И. Е. Крыпешева, *Авт. свид. СССР* 118970 (1965); *РЖХим.*, **1966**, 1Н164.
69. Л. И. Мизрах, Л. Ю. Сандалова, В. П. Евдаков, *ЖОХ*, **38**, 1107 (1968).
70. А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов, Ю. Ю. Самитов, Т. В. Зыкова, *ДАН*, **166**, 615 (1966).
71. А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов, Ю. Ю. Самитов, Т. В. Зыкова, *ЖОХ*, **37**, 706 (1967).
72. W. Perkow, *Chem. Ber.*, **87**, 755 (1954).
73. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, С. П. Перевезенцева, Т. В. Зыкова, *Там же*, **37**, 1317 (1967).
74. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, С. П. Перевезенцева, Т. В. Зыкова, *Там же*, **39**, 2421 (1969).
75. А. Н. Пудовик, Э. И. Кашеварова, Л. И. Головенькина, Высокомол. соед., **7**, 1248 (1965).
76. W. Geggard, J. A. Soda, *J. Chem. Soc.*, **1960** (1949).
77. А. В. Нестеров, Р. А. Сабирова, *ЖОХ*, **35**, 1976 (1965).
78. Cf. J. A. Sade, Thesis, London, **73** (1955).
79. Э. Е. Нифантьев, И. В. Фурсенко, *ЖОХ*, **38**, 1295 (1968).
80. Л. И. Мизрах, В. П. Евдаков, Л. Ю. Сандалова, *Там же*, **35**, 1871 (1965).
81. А. Н. Пудовик, В. К. Крупнов, *Там же*, **38**, 305 (1968).
82. J. Michalski, T. Modgo, *Chem. Ber.*, **95**, 1629 (1961).
83. В. П. Евдаков, К. А. Билевич, С. П. Сизова, *ЖОХ*, **33**, 3770 (1963).
84. В. П. Евдаков, Е. К. Шленкова, К. А. Билевич, *Там же*, **35**, 728 (1965).
85. К. А. Билевич, В. П. Евдаков, *Там же*, **35**, 365 (1965).
86. Г. Камай, В. А. Кухтин, О. А. Строгова, Тр. Казанск. хим. технол. ин-та, **21**, 155 (1956).
87. И. В. Фурсенко, Г. Т. Бахвалов, Э. Е. Нифантьев, *ЖОХ*, **38**, 2528 (1968).
88. В. Х. Каднерова, П. А. Кирпичников, П. Г. Токарев, Тр. Казанск. хим. технол. ин-та, **30**, 58 (1962).
89. В. В. Родз, Т. И. Большакова, С. Р. Рафинов, *ДАН*, **176**, 606 (1966).
90. Б. А. Арбузов, К. В. Никаноров, Г. М. Виноградова, О. Н. Федорова, Э. Г. Шимова, Изв. Каз. фил. АН СССР, сер. хим., **1955**, в. 2, 3; *РЖХим.*, **1956**, 6859.
91. Э. И. Нифантьев, А. И. Завалишина, И. С. Насоновский, И. В. Комлев, *ЖОХ*, **38**, 2538 (1968).
92. К. А. Петров, И. И. Сопикова, *ЖПХ*, **40**, 1564 (1967).

93. Э. Е. Нифантьев, И. В. Фурсенко, Д. А. Предводителев, Авт. свид. СССР 216725 (1968); Бюлл. изобр., 1968, № 15.
94. Э. Е. Нифантьев, И. В. Фурсенко, Д. А. Предводителев, Высокомолек. соед., 11Б, 32 (1969); Бюлл. изобр., 1968, № 15.
95. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Т. М. Лысенко, В. П. Евдаков, ЖОХ, 31, 2377 (1961).
96. G. O. Doak, G. O. Freedmann, Chem. Revs., 61, 31 (1964).
97. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, М. А. Белавенцев, С. М. Корнеев, ЖОХ, 32, 1277 (1962).
98. G. Вегкеевнапил, R. W. Young, J. Org. Chim., 26, 2281 (1961).
99. R. Y. Pearson, Y. Songgartad, J. Am. Chem. Soc., 89, 1827 (1967).
100. Ю. Я. Ефремов, В. К. Хайруллин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2214.
101. Э. Е. Нифантьев, И. В. Фурсенко, Вестник МГУ (в печати).
102. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, В. В. Шелученко, Б. И. Тегельбаум, ЖОХ, 37, 957 (1967).
103. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, И. И. Сопикова, В. М. Будаков, Там же, 31, 2373 (1961).
104. Е. К. Шленкова, В. П. Евдаков, Там же, 37, 898 (1967).
105. F. W. Hoffmann, R. Y. Ess, T. C. Simmonds, J. Am. Chem. Soc., 68, 6414 (1956).
106. М. Г. Имаев, И. С. Ахметжанова, ЖОХ, 36, 85 (1966).
107. Л. И. Мизрах, Л. Ю. Сандалова, В. П. Евдаков, ДАН, 171, 116 (1966).
108. А. Н. Пудовик, Там же, 85, 349 (1952).
109. Ж. Л. Евтихов, Н. А. Разумова, А. А. Петров, ЖОХ, 39, 2367 (1969).
110. Я. А. Левин, И. П. Гозман, С. Г. Салихов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2609.
111. В. А. Кухтин, И. П. Гозман, ДАН, 158, 157 (1964).

Кафедра химической технологии
химфака МГУ