

УДК 547.558.1.

**РЕАКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ КИСЛОТ ТРЕХВАЛЕНТНОГО
ФОСФОРА С КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ***И. В. Коновалова и А. Н. Пудовик*

В обзоре описаны реакции полных эфиров фосфористой кислоты, амидофосфитов и смешанных ангидридов диалкилфосфористой и карбоновой кислот с карбонильными соединениями, не содержащими галогенов: предельными и непредельными альдегидами и кетонами, α -дикетонами, карбонильными соединениями, активированными карбэтоксильной, фосфорильной, нитрильной или какой-либо другой электроотрицательной группой. Рассмотрены направления и механизмы протекания этих весьма разнообразных и интересных реакций, имеющих важное значение для развития химии фосфорорганических соединений и теоретической органической химии.

Библиография — 188 наименований.

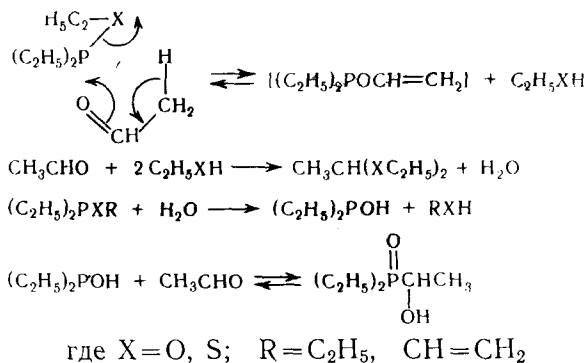
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	799
II. Реакции производных кислот трехвалентного фосфора с альдегидами и кетонами	800
III. Реакции производных кислот трехвалентного фосфора с альдегидами и кетонами, активированными электроотрицательными группами	814

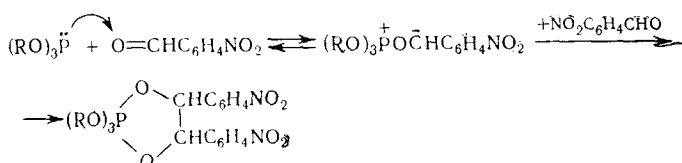
I. ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных и интересных реакций в химии фосфорорганических соединений является реакция А. Е. Арбузова, заключающаяся в действии на полные эфиры кислот трехвалентного фосфора галоидных алкилов и других галогенсодержащих органических соединений. Однако за последние годы выяснилось и другое, весьма интересное и перспективное направление исследований в химии фосфорорганических соединений, заключающееся в реакции полных эфиров фосфористой кислоты, амидофосфитов и смешанных ангидридов с различными органическими соединениями, не содержащими атома галоида. В результате этих реакций образуются соединения с тетра- или пентакоординированным атомом фосфора. Реакции этого типа оказались весьма разнообразными благодаря проявлению атомом фосфора бифильных свойств, что определяет возможность как электрофильного, так и нуклеофильного взаимодействия. Интенсивное изучение этих реакций заметно расширило синтетические возможности фосфорорганической химии, выявило ряд весьма интересных направлений протекания реакций фосфорорганических соединений, позволило внести много нового в изучение их механизма. Особенно большое число исследований выполнено по изучению реакций производных кислот трехвалентного фосфора с различными карбонилсодержащими соединениями, являющихся наиболее важными и интересными реакциями этого типа. Во многих случаях, несмотря на свою специфичность, они могут рассматриваться как разновидности реакции Арбузова и протекают по общей двухстадийной схеме с реализацией ее первой или обеих фаз. Следует отметить, что отдельные реакции карбонилсодержащих соединений, преимущественно с фосфитами,

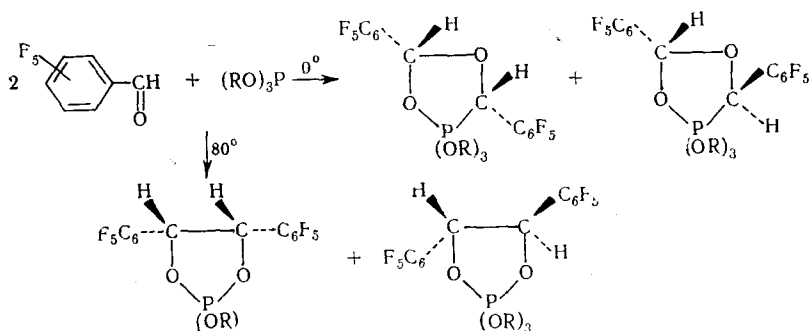
Иначе реагируют эфиры диэтилфосфинистой и диэтилтиофосфинистой кислот с ацетальдегидом: образуются окиси диэтил- α -оксиэтилфосфина, диэтилфосфина и диэтилмеркапталъ или диэтилацеталь уксусного альдегида¹³. По мнению авторов, в этих реакциях имеет место нуклеофильное замещение с образованием циклического переходного комплекса:



В отличие от ранее опубликованных данных¹⁴, Рамирец показал, что *o*- и *p*-нитробензальдегиды в мягких условиях конденсируются с триалкилфосфитами с образованием 1,3,2-диоксафосфоланов¹⁵. Как полагает автор, наличие электроотрицательных заместителей в молекуле альдегида может обуславливать непосредственную атаку атома фосфора на кислородный атом карбонильной группы, приводящую к образованию промежуточного аддукта с РОС-связью:

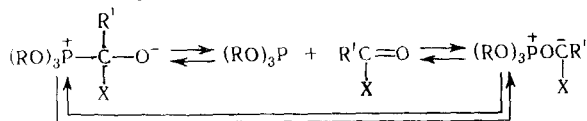


Однако в этих реакциях не исключается возможность атаки атома фосфора и на углерод карбонильной группы, по аналогии с незамещенными альдегидами, с образованием промежуточного аддукта с $P-C$ -связью, который далее перегруппировывается в аддукт с $P-O-C$ -связью. Это предположение находит свое подтверждение в реакции пентафторбензальдегида с триалкилфосфитами, которая при низкой температуре протекает с образованием 1,4,2-диоксафосфоланов, а при повышенной — 1,3,2-диоксафосфоланов^{16,17}:

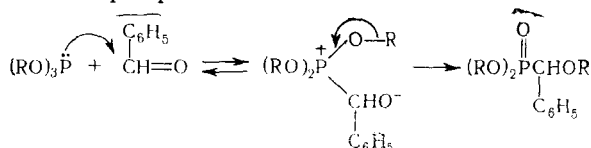


При растворении 1,4,2-диоксафосфолан способен переходить в 1,3,2-диоксафосфолан. Предполагается, что этот процесс включает разрыв Р—О- и С—О-связей в 1,4,2-диоксафосфолане с регенерацией молекулы альдегида и 1:1 аддукта с Р—С—О-связью, который перегруппировывается в 1:1 аддукт с Р—О—С-связью. Этот аддукт далее реагирует с молекулой альдегида, образуя 1,3,2-диоксафосфолан.

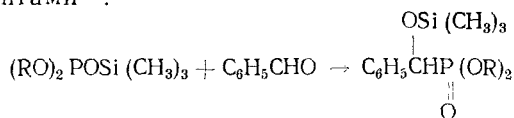
Таким образом, на примере пентафторбензальдегида удалось продемонстрировать первоначальное образование аддукта с Р—С—О-связью и его переход в аддукт с Р—О—С-связью. Предложенный механизм, по-видимому, имеет общий характер для реакций соединений трехвалентного фосфора с активированными карбонильными соединениями. Возможно, что в этих реакциях имеет место равновесие между исходными реагентами и аддуктами с Р—С—О- и Р—О—С-связями¹⁸:



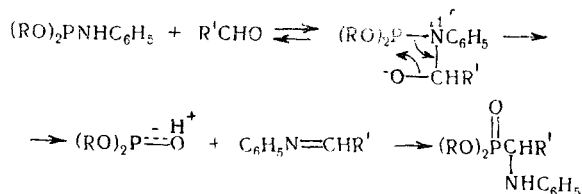
m-Нитробензальдегид и ароматические альдегиды с электроположительными заместителями инертны к триалкилфосфитам ниже 100°¹⁵. При повышенных температурах ароматические альдегиды реагируют с триалкилфосфитами по схеме перегруппировки Арбузова с образованием эфиров алкоксилалкилфосфоновых кислот¹⁹:



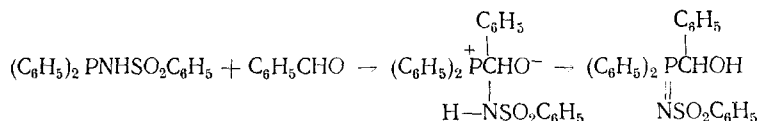
Эти реакции сопровождаются окислением фосфитов до фосфатов²⁰. Аналогично протекает реакция ароматических альдегидов с триалкилсилилалкилфосфитами²¹:



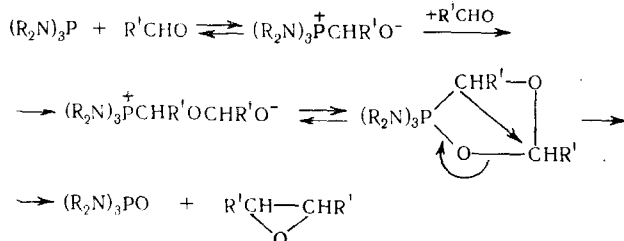
Весьма интересны и своеобразны реакции альдегидов с амидофосфитами. Диалкиламиды диалкилфосфористой кислоты^{22, 23} и моноамиды фенолфосфонистой кислоты²⁴ при реакции с альдегидами дают эфиры α-аминоалкилфосфоновых кислот²⁵. Евдаков полагал, что в этих реакциях имеет место атака фосфора на углеродный атом карбонильной группы, однако, как впоследствии показали Хадсон и другие исследователи, эти реакции в большинстве случаев протекают с первоначальной атакой нуклеофильным атомом азота углерода карбонильной группы. Аналогично реагируют с альдегидами и анииды диалкилфосфористых кислот. В качестве промежуточных продуктов образуются диалкилфосфиты и шиффовы основания, взаимодействие которых приводит к конечному продукту реакции^{26–28}:



Ранее для диалкиланилидофосфитов предлагалась другая схема реакции^{29,30}. Иное направление реакции, как показали Пудовик и Батыева, имеет место в случае фенилсульфамида дифенилфосфинистой кислоты и бензальдегида. В фенилсульфамиде нуклеофильная активность атома азота понижена благодаря соединенной с ним сильной электроноакцепторной группировке, вследствие чего реакция протекает по атому фосфора³¹:

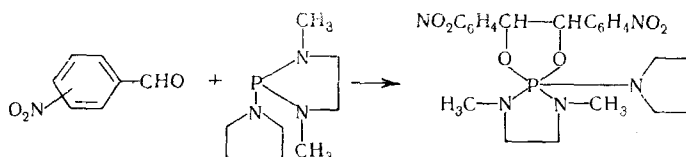


Трис (диалкил) амидофосфиты реагируют с алифатическими, ароматическими и гетероциклическими альдегидами с образованием различных продуктов. При наличии у альдегида электроположительных заместителей образуются 1:1 аддукты биполярного строения с Р—С-связью. Наличие электроотрицательных заместителей способствует взаимодействию 1:1 аддукта со второй молекулой альдегида с образованием *трис*-(диалкил) амидофосфатов и эпокисоединений. Предполагается, что образование эпокисоединений происходит через промежуточный 1,4,2-диоксафосфолан³²:

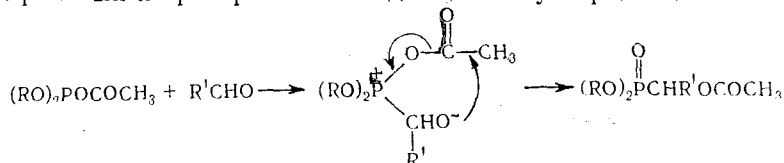


По мнению Рамиреца¹⁸, образование эпоксида при реакции *трис*-(диметил) амидофосфита с нитробензальдегидом протекает через промежуточные 2:1 аддукты, имеющие строение биполярных ионов с РОС-связью.

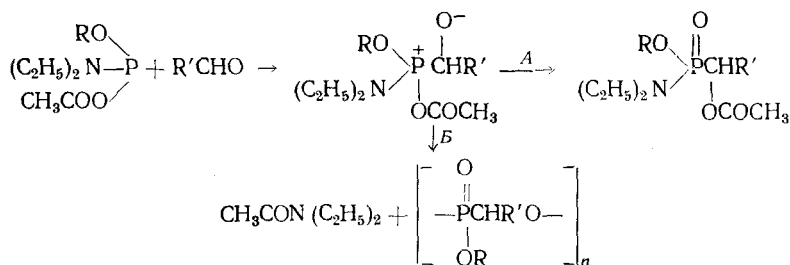
При взаимодействии нитробензальдегида с циклическими триамидофосфитами образуются устойчивые спиро-1,3,2-диоксафосфоланы¹⁸:



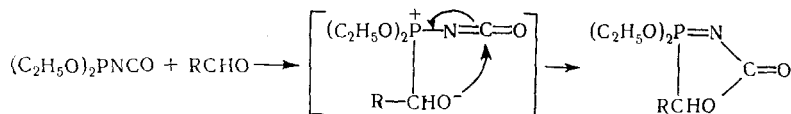
Смешанные ангидриды фосфористой и карбоновых кислот легко вступают в реакцию с альдегидами по схеме перегруппировки Арбузова с образованием ацильных производных эфиров α-оксиалкилфосоновых кислот³³⁻³⁶. В этом случае в промежуточном биполярном ионе атака отрицательно заряженного кислородного атома направляется на электрофильный и пространственно доступный углерод ацетильной группы:



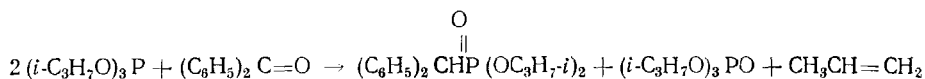
При взаимодействии амидоацетилфосфитов с алифатическими альдегидами реакция протекает преимущественно по схеме А, а с бензальдегидом по схеме Б³⁶:



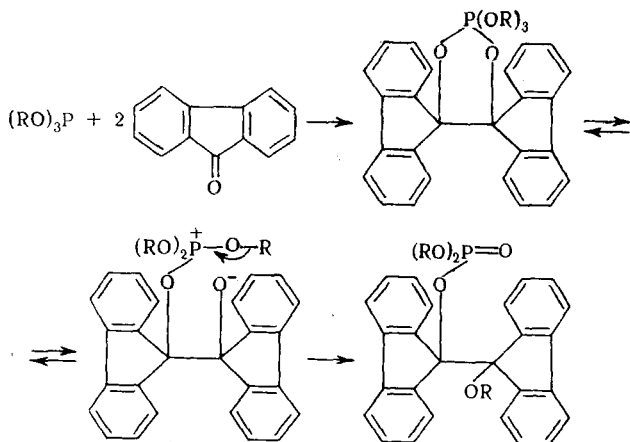
Моноизоцианат диэтилфосфористой кислоты дает с бензальдегидом, *p*-хлор-, *p*-бром-, *p*-метоксибензальдегидами и масляным альдегидом циклические эфиры диэтоксикалфосфазоугольной кислоты и полимерные аддукты состава 1:1; циклический эфир диэтоксикалфосфазоугольной кислоты при нагревании переходит в полимерный аддукт³⁷:



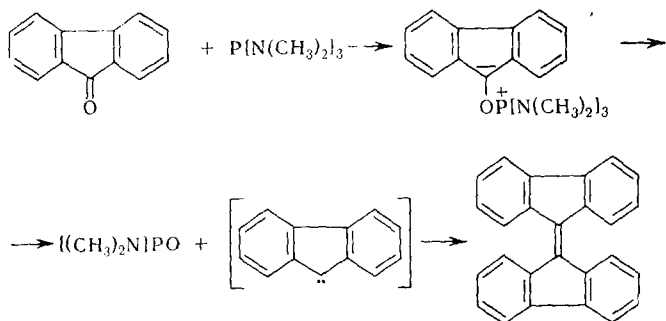
Кетоны с триалкилфосфитами в ряде случаев реагируют несколько иначе, чем альдегиды. Так, реакции триизопропилфосфита с бензофеноном и 4,4'-дихлорбензофеноном протекают медленно при длительном нагревании с образованием триизопропилфосфата, диизопропилового эфира бензгидрилфосфоновой кислоты и пропилена³⁸:



Флуоренон с триалкилфосфитами при комнатной температуре образует 1,3,2-диоксафосфоланы. В полярном растворителе фосфолан может находиться частично в открытой биполярной форме и переходить в фосфат в результате деалкилирования³⁹:

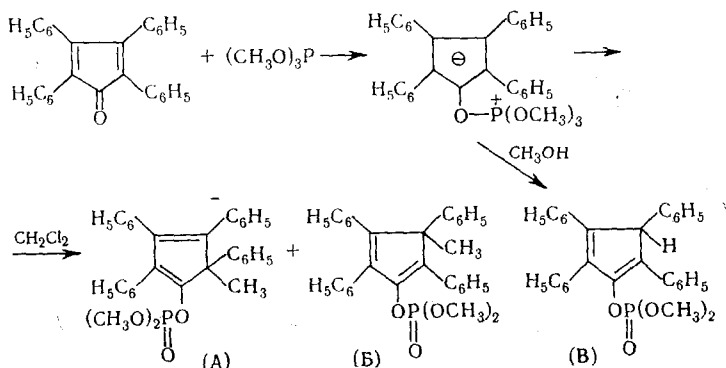


В случае триизопропилфосфита были выделены триизопропилфосфат и фенантрон³⁸, а при избытке фосфита реакция идет по схеме, аналогичной описанной выше для бензофенона³⁸. В результате взаимодействия флюоренона с *трис*(диалкил)амидофосфитом образуются *трис*(диалкил)амидофосфат и дибифениленэтилен, последний, вероятно, возникает за счет димеризации карбена⁴⁰:

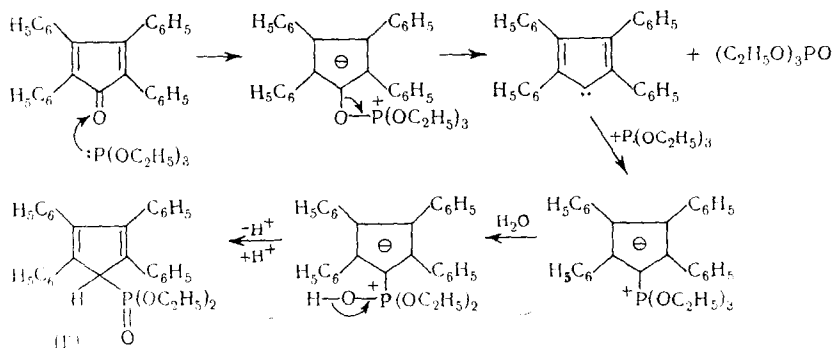


Циклические триамидофосфиты дают с флюореноном спиро-1,3,2-диоксафосфоланы⁴⁰.

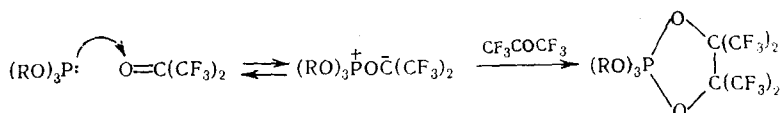
Направление реакции триалкилфосфитов с тетрафенилциклопентадиеноном зависит от условий ее проведения^{41,42}: в дихлорметане образуется смесь изомерных енолфосфатов (А) и (Б), в метаноле — (В)⁴¹:



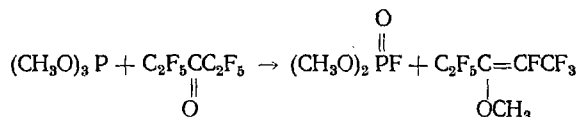
При взаимодействии тетрациклона с триалкилфосфитами в водном этаноле образуется более сложная смесь продуктов, главным из которых является фосфонат (Г). Предложена схема реакции, включающая образование в качестве промежуточных продуктов карбена и илида⁴²:



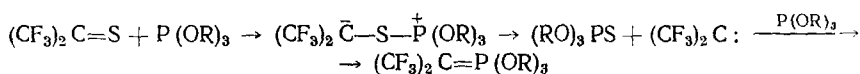
Очень легко протекают реакции производных кислот трехвалентного фосфора с перфторкетонами. Гексафторацетон с триалкилфосфитами, фосфонитами, фосфинитами⁴³⁻⁴⁶, диалкиламидофосфитами⁴⁷, *трис* (диалкил) амидофосфитами^{40, 46}, циклическими триамидофосфитами⁴⁰ взаимодействует при низкой температуре, с образованием 1,3,2-диоксафосфоланов:



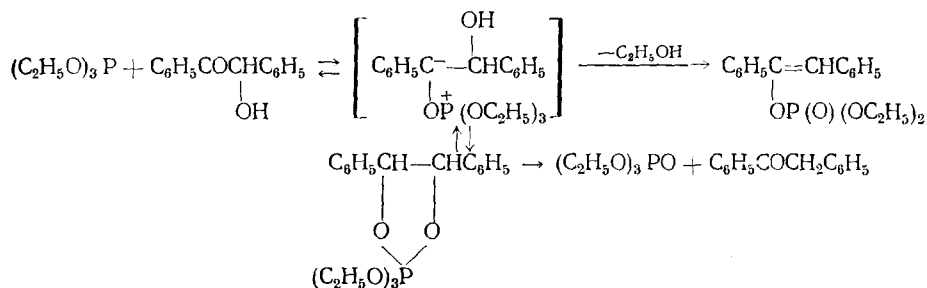
При повышенной температуре перфторкетоны дают с триалкилфосфитами диалкилфторфосфаты и эфиры енолкетонов⁴⁸:



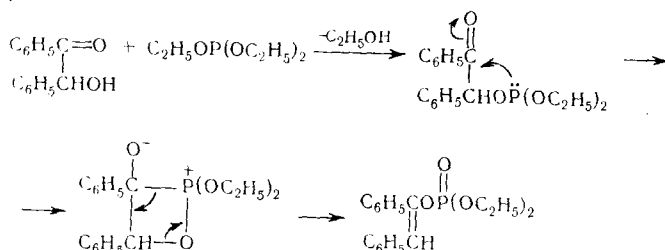
Более сложная смесь образуется при повышенной температуре в случае *трис* (диалкил) амидофосфитов^{46, 49}; главным продуктом является дифторбис(диалкиламино)фосфоран⁴⁶. Иное течение реакции триалкилфосфитов наблюдалось с гексафтортиоацетоном⁵⁰:



Описаны реакции триалкилфосфитов с α -оксикетонами и их производными. Бензоин реагирует с триэтилфосфитом при 180°: предполагается образование промежуточного биполярного иона, который стабилизируется с отщеплением спирта в енолфосфат, либо переходит в 1,3,2-диоксафосфолан. Последний разлагается в условиях реакции на триэтилфосфат и дезоксибензоин⁵¹:

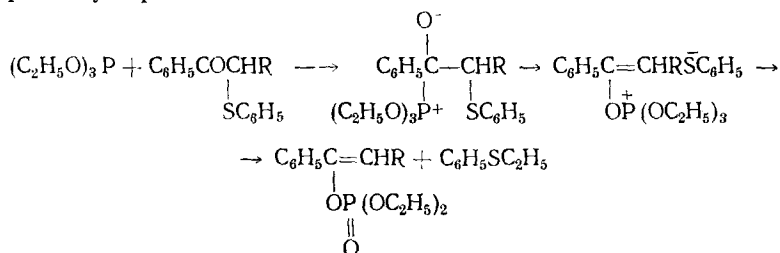


Енолфосфаты образуются в реакциях бензоина с триэтилфосфитом в присутствии натрия⁵². В этом случае предложен несколько иной механизм реакции:

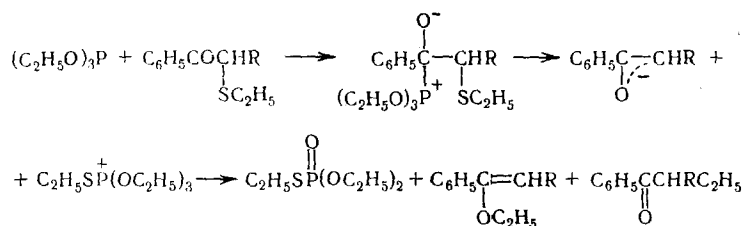


Бензоинацетат также дает с фосфитом енолфосфат⁵¹.

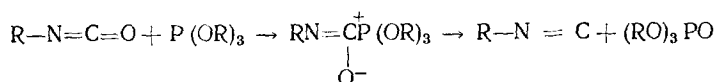
α -Кетосульфиды в зависимости от строения реагируют с триэтилфосфитом в двух направлениях⁵³. Если меркаптогруппа способна к отщеплению в виде аниона, то образуются соответствующие енолфосфат и этилфенилсульфид:



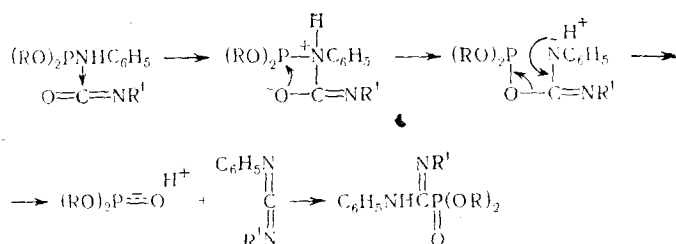
В случае бензилэтилсульфида этилмеркаптогруппа труднее отщепляется в виде аниона и реакция протекает преимущественно с образованием винилового эфира или производных кетона⁵³:



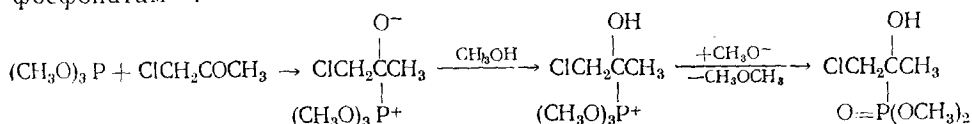
В реакциях изоцианатов с триалкилфосфитами образуются триалкилфосфаты и изонитрилы⁵⁴:



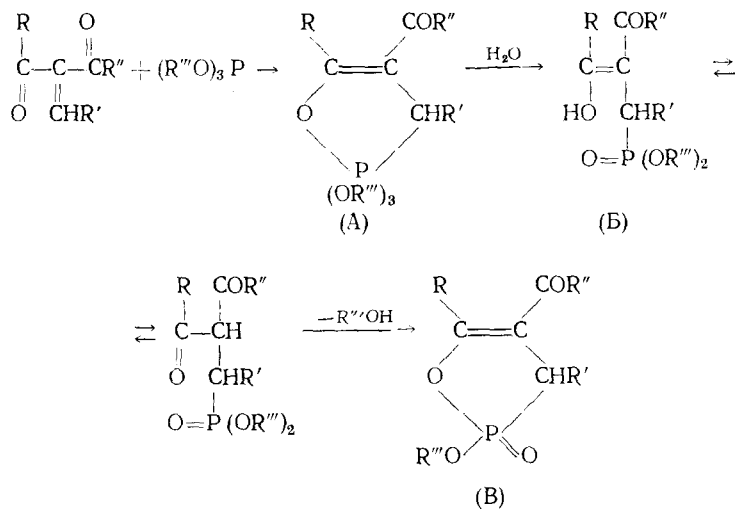
Анилиды диалкилфосфористых кислот дают с ароматическими изоцианатами диалкиловые эфиры N,N'-дифениламидинофосфоновых кислот⁵⁵. Реакция протекает по схеме, включающей первоначальную атаку атомом азота углерода карбонильной группы:



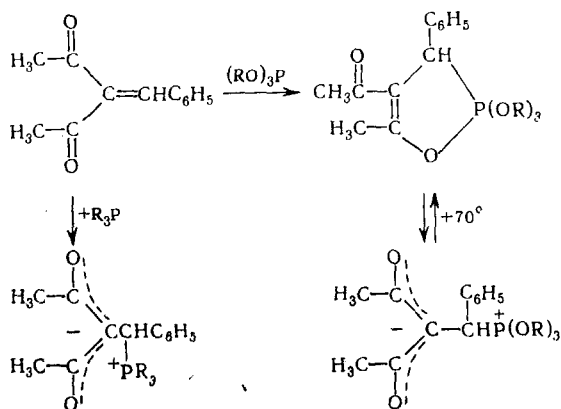
При проведении реакций альдегидов и кетонов с триалкилфосфитами в присутствии протонодонорных реагентов промежуточные биполярные ионы стабилизируются за счет присоединения к ним протона; дальнейшее внутримолекулярное деалкилирование приводит к α -оксиалкилфосфонатам⁵⁶:



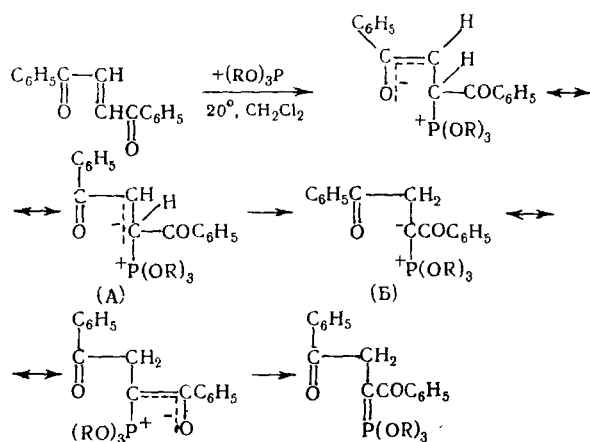
К весьма устойчивым 1,2-оксафосфоленам приводят реакции триалкилфосфитов с этилиденацетилацетоном, этилиден- и бензилиден-ацетоуксусными эфирами^{68,69}. При гидролизе происходит размыкание фосфоленовых циклов (А) и образуются енолы (Б), которые при перегонке в вакууме отщепляют молекулу спирта и переходят в циклические фосфонаты (В)⁷⁰:



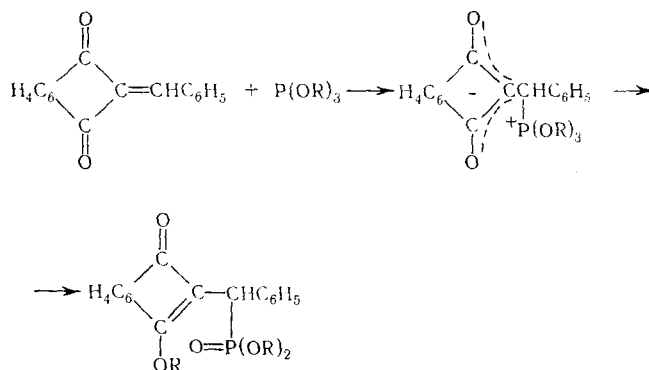
Устойчивые фосфолены с $P-C$ -связью в цикле получены также Рамирецем при реакции 3-бензилиден-2,4-пентандиона с триэтилфосфитом⁷¹, фенолфосфонитом и дифенилфосфинитом⁷². Изучение ЯМР-спектров растворов фосфоленов показало, что при $+70^\circ$ они находятся в равновесии с биполярными ионами, а при $+125^\circ$ полностью в биполярной форме. Устойчивые биполярные ионы образуются при реакции 3-бензилиден-2,4-пентандиона с третиными фосфинами⁷³:



Продукты взаимодействия триалкилфосфитов, фосфонитов и фосфинитов с дибензоилэтиленом имеют строение алкилиденфосфоранов⁷⁴⁻⁷⁷, а не Δ^4 -оксафосфоленов, как это предполагалось ранее^{78,79}. Реакция протекает через биполярный ион (А), который за счет перемещения протона изомеризуется в более устойчивый биполярный ион (Б):



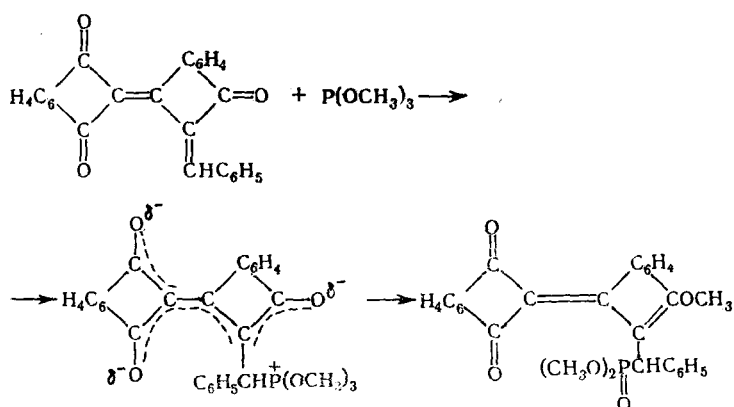
При реакции дибензоилэтилена с триалкилфосфитом в спиртовом растворе и при повышенной температуре образуется сложная смесь продуктов, содержащая триалкилфосфат, 2,5-дифенилфуран, 1,2,3,4-тетрабензоилбутан и 1,2-добензоилэтан^{78, 79}. Продукты присоединения триалкилфосфитов к 2-бензилидениндандиону-1,3 при низкой температуре существуют в форме биполярных ионов, легко изомеризирующихся в эфиры енольной формы индандион-1,3-ил-2-бензилфосфоновой кислоты⁸⁰. При комнатной температуре образуются сразу эти эфиры^{81, 82}:



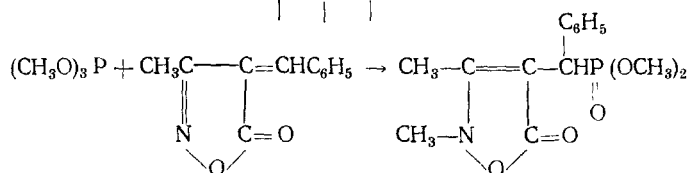
Аналогичная картина наблюдается и при взаимодействии триметилфосфита с 2-бензилиден-3(2Н)-тиафтенон-1,1-диоксидом^{82, 83}. Еще более устойчивые биполярные ионы за счет удлинения сопряженной цепи и выравнивания электронной плотности образуются в результате реакций триалкилфосфитов с бензальбиндоном⁸², 5-бензальбарбитуровой и 1,3-дифенил-5-бензальбарбитуровой кислотами⁸⁴ (см. стр. 811).

В реакциях *трис*(диметиламино)фосфита с 2-бензилидениндандионом-1,3, 2-бензилиден-3(2Н)-тиафтенон-1,1-диоксидом, бензальбиндоном, 5-бензальбарбитуровой и 1,3-дифенил-5-бензальбарбитуровой кислотами также получены устойчивые кристаллические биполярные ионы с Р—С-связью, строение которых доказано методами ИК, УФ, ЯМР-спектроскопии и дипольных моментов^{82, 84, 85}.

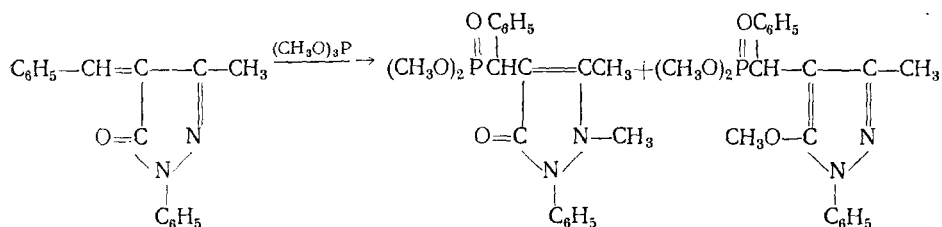
Гетероциклические карбонильные соединения, содержащие семициклическую двойную связь в α-положении к карбонильной группе, с триалкилфосфитами не образуют биполярных ионов или фосфолонов. Реакция с 3-метил-4-бензилиден-изооксазолоном-5 протекает по систе-



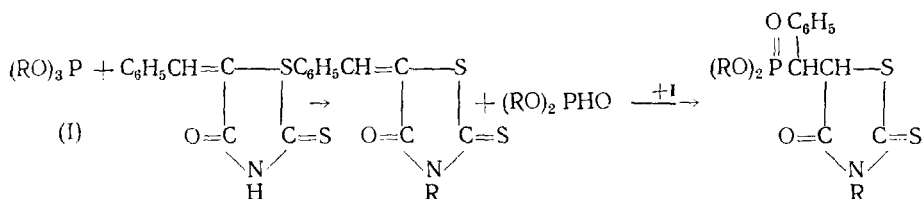
ме сопряженных связей $-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ и приводит к фосфонатам ⁸⁶:



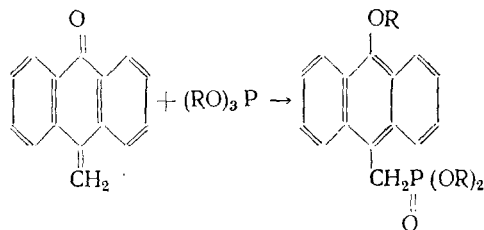
В случае 1-фенил-3-метил-4-бензилиденпиразолона-5 присоединение идет одновременно по $>\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-$ и $>\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}-$ связям ⁸⁷



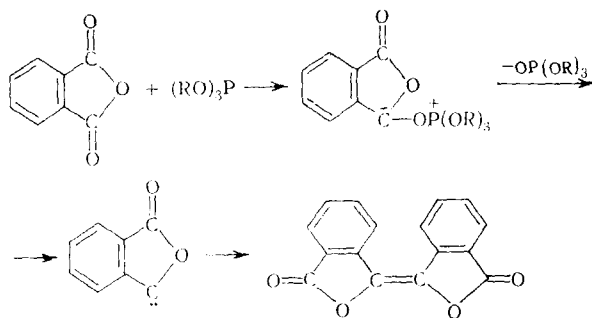
В реакции с бензилиденроданином наблюдалось его N-алкилирование, образующийся при этом диалкилфосфит присоединяется по бензилиденовой кратной связи ⁸⁸:



Триалкилфосфиты реагируют с метиленантроном по сопряженной системе, включающей метиленовую группу ⁸⁹.

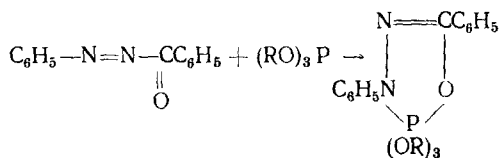


Фталевый ангидрид не реагирует с триалкилфосфитом при комнатной температуре, при длительном нагревании происходит образование бифталила⁹⁰. В этой реакции предполагается промежуточное образование карбена, который далее димеризуется в бифталил; альтернативный механизм включает образование эпоксида, восстанавливающегося фосфитом до олефина⁹¹:

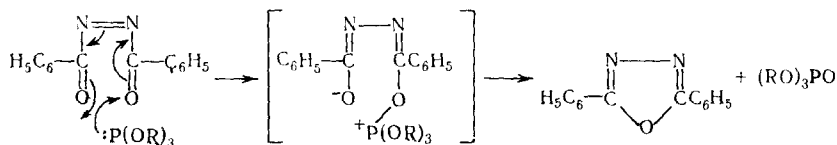


Аналогично и тифталевый ангидрид подвергается восстановительной димеризации триэтилфосфитом с образованием *транс*-битифталида⁹¹. Реакция тифталевого ангидрида с *трис* (диметиламида) фосфитом протекает по иной схеме и приводит к смеси лактонов и тиолактонов⁹¹. Диметил- и дифенилмалеиновые ангидриды дают с триэтилфосфитом соответствующие бифурандионы⁹².

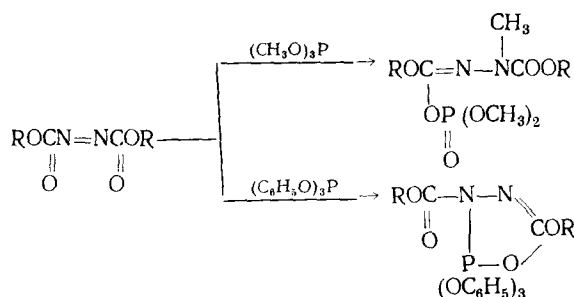
Как показали Б. А. Арбузов с сотрудниками, в образовании циклических фосфоранов может участвовать и сопряженная система $—N=N—C=O$ ^{93,94}.



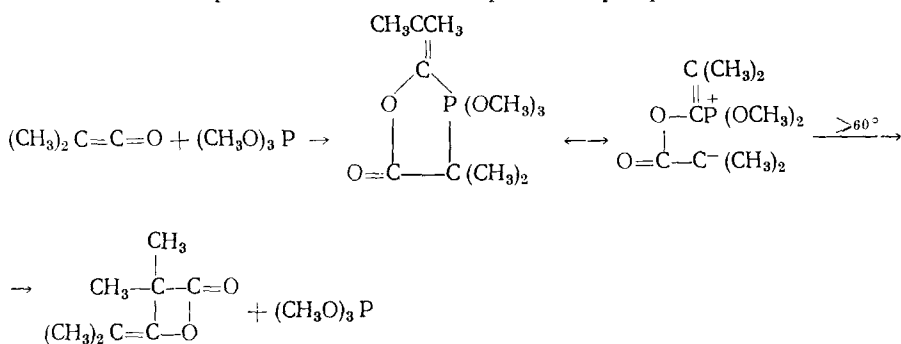
В реакции азодибензоила с триалкилфосфитами промежуточные биполярные ионы вследствие трудности замыкания семичленного фосфоранового цикла распадаются на триалкилфосфат и дифенилфуродиазол^{94, 95}:



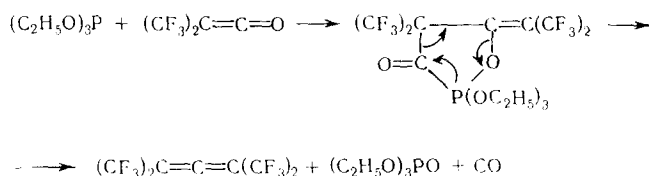
По данным Гинсбурга и Якубовича⁹⁵, в реакции диэтилового эфира азодикарбоновой кислоты с триметил- и трифенилфосфитами образуются линейные фосфаты и циклические фосфораны; их структура недавно была подтверждена методом ИК- и ЯМР-спектроскопии⁹⁴.



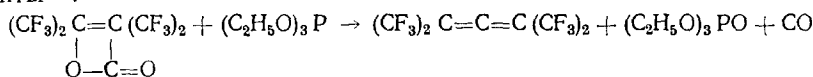
В реакцию с фосфитами легко вступают кетены, однако продукты присоединения большей частью неустойчивы и претерпевают дальнейшие превращения. Диметилкетен образует с триметилфосфитом 2:1 аддукт циклической фосфорановой структуры, который при $+60^\circ$ превращается в димер диметилкетена и триметилфосфит^{96,97}:



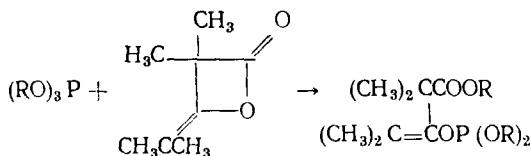
Фосфорановую структуру имеет, по-видимому, и продукт взаимодействия триэтилфосфита с дифенилкетеном⁹⁶⁻⁹⁸. Бис(трифторметил)кетен дает с триэтилфосфитом тетра-бис-(трифторметил)аллен, триэтилфосфат и окись углерода⁹⁹:



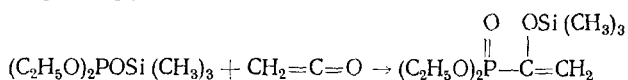
Возможно, первой стадией в этой реакции является образование β -лактон-димера, так как этот димер образует с триэтилфосфитом те же продукты ⁹⁹:



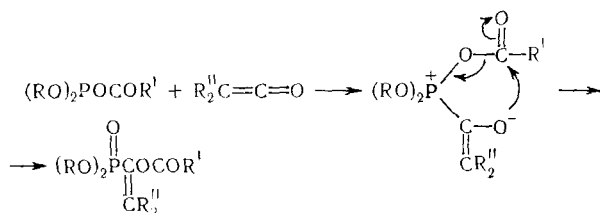
Димеры диметилкетена образуют с триалкилфосфитами 1:1 аддукты с трехвалентным атомом фосфора. Реакции сопровождаются раскрытием кольца и миграцией алкоксильной группы¹⁰⁰:



Очень легко реагируют с кетеном триалкилсилилдиалкилфосфиты ²¹:



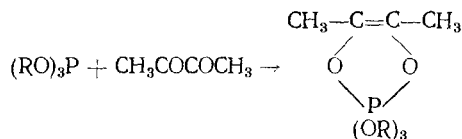
Реакции смешанных ангидридов диалкилфосфористых и карбоновых кислот с кетеном и дифенилкетеном протекают с образованием эфиров α -ацилоксивинилфосфоновых кислот ^{101, 102}:



III. РЕАКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ КИСЛОТ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА С АЛЬДЕГИДАМИ И КЕТОНАМИ. АКТИВИРОВАННЫМИ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

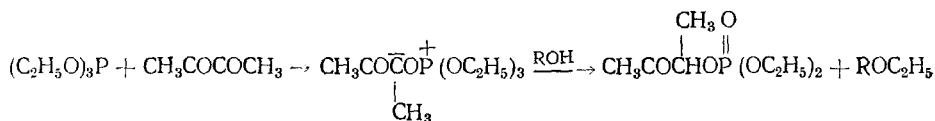
1. Реакции с α -дикетонами

Реакции триалкилфосфитов с α -дикетонильными соединениями изучены на примере простейшего α -дикетона — диацетила рядом авторов ^{103–107}. Протекают они весьма энергично и приводят к образованию 1 : 1 аддуктов, для которых Рамирец и Кухтин предложили, а затем и доказали структуру 1,3,2-диоксафосфолонов ^{107, 108}:



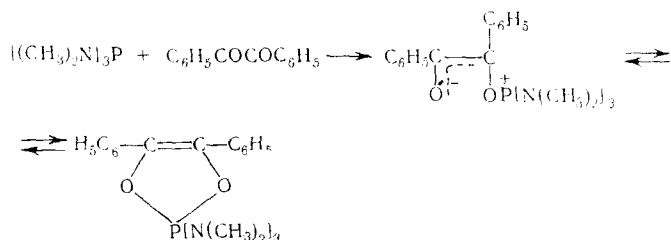
1,3,2-Диоксафосфолены образуются при взаимодействии триалкилфосфитов с бензолом, фенантренхиноном ^{109, 110}, 2,3-пентандионом ^{106, 107, 111}, дибензоилкетеном ¹¹², фенилглиоксалем ¹¹², 1,2-нафтохиноном ^{109, 113}, 1,2-циклогександионом ¹¹⁴, метилфенилглиоксалем ¹¹⁵, *o*-хлоранилом ¹⁰⁹, а также при реакции диалкиламидофосфитов, моноамидов фенил- и метилфосфинистых кислот с диацетилем ^{24, 116}, бензолом ^{46, 117} и 1,2-циклогександионом ¹¹⁸. Циклические фосфиты и амидофосфиты образуют с α -дикетонами устойчивые спиро-диоксафосфолены ^{5, 119–121}.

Реакции триалкилфосфитов с α -дикетонами в протондонорных растворителях приводят к соответствующим фосфатам, что является подтверждением образования промежуточных биполярных ионов в этих реакциях ¹²²:

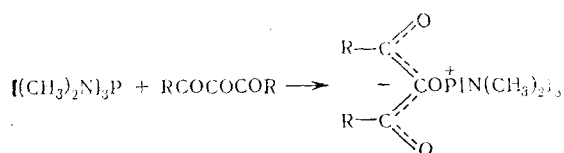


В ряде случаев удалось показать, что 1,3,2-диоксафосфолены находятся в равновесии с биполярными ионами. Так, *трис*(диалкиламидо)фосфиты образуют с бензолом 1 : 1 аддукт диоксафосфолоновой структуры, которая в растворителе находится в равновесии с открытой биполярной

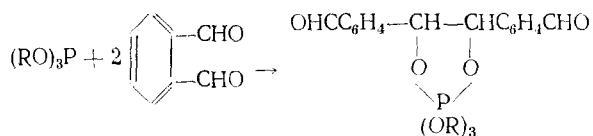
формой. Эти данные получены на основании изучения спектров ЯМР ^{31}P 120, 121, 123.



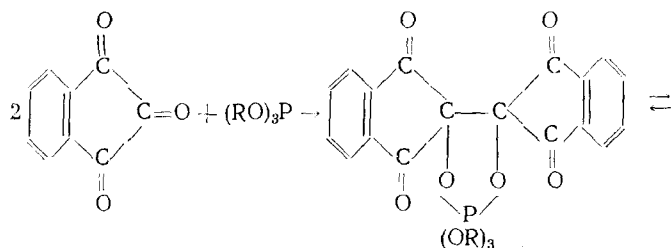
В бензоле в основном образуется 1,3,2-диоксафосфолен, в метилхлориде равновесие смещено в сторону открытой биполярной формы^{5, 121}. Только в биполярной форме образуются продукты в реакции *трис* (диалкил)амидофосфита с дибензоилкетон¹²⁴, 9,10-фенантрехиноном¹²⁴.

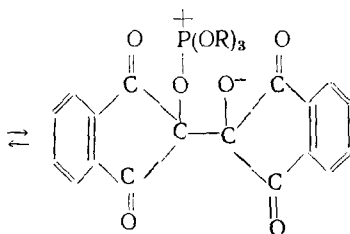


В реакциях *трис* (диалкил)амидофосфитов с поликарбонильными соединениями циклическая фосфорановая структура преобладает перед биполярной при переходе от α -дикетон⁵ к *о*-хинон¹²¹ и трикетон¹²¹. Увеличение степени делокализации отрицательного заряда на атоме углерода благоприятствует образованию открытой биполярной формы¹²¹. Устойчивость диоксафосфоленовой структуры возрастает при переходе от ациклических амидофосфитов к 5-членным циклическим амидофосфитам¹²⁵. При реакции триалкилфосфитов с аценафтохиноном¹²⁶, изатин¹²⁷, фталевым альдегидом¹²⁸ 1 : 1 аддукты не были выделены, так как они на стадии биполярного иона быстро реагируют со второй молекулой карбонильного соединения и образуют 1,3,2-диоксафосфоланы:

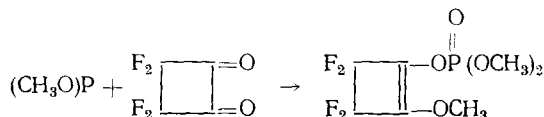


В случае индантриона 1,3,2-диоксафосфоланы находятся в равновесии с биполярными ионами¹²⁹:

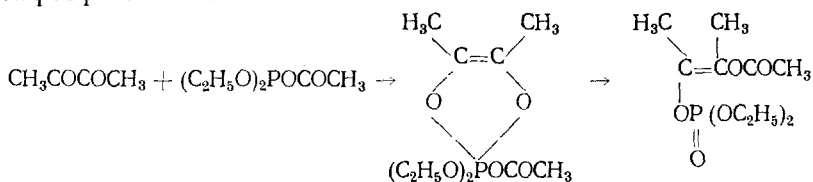




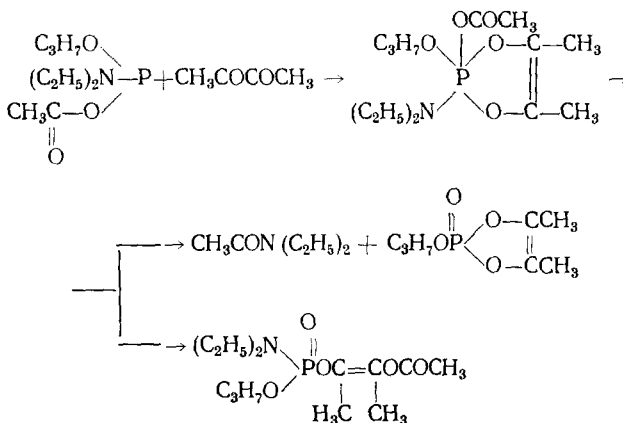
При реакциях триалкилфосфитов с аллоксаном¹³⁰ и тетрафтор-1,2-циклобутандионом⁴⁸ промежуточные биполярные ионы стабилизируются в результате деалкилирования в енолфосфаты:



Диалкилацетилфосфиты реагируют с α -дикетонами, аналогично триалкилфосфитам и амидофосфитам. Методом ЯМР³¹P был уловлен промежуточный продукт присоединения диэтилацетилфосфита к диацетилю—1,3,2-диоксафосфолену с пентакоординированным атомом фосфора¹³¹. Однако наличие анионоидной ацетильной группы делает диоксафосфолены неустойчивыми и они претерпевают превращение по схеме второй стадии перегруппировки Арбузова с разрывом цикла и образованием α,α -ендиолфосфата^{36, 131}:

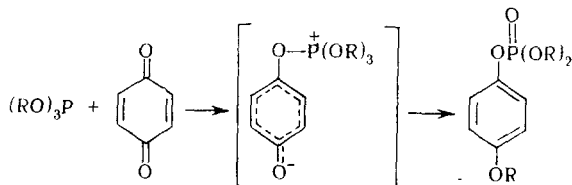


При взаимодействии амидоацетилфосфитов с α -дикетонами протекают две конкурирующие реакции; преимущественной является реакция, приводящая к сохранению диоксафосфоленового цикла³⁶:

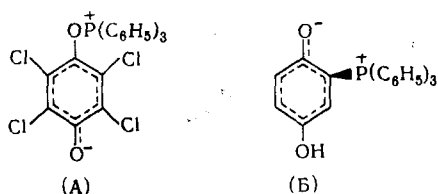


Значительный интерес представляют реакции триалкилфосфитов с *p*-хинонами. *p*-Бензохинон, 2,5-диметилбензохинон, дурохинон, 1,4-нафто-

хинон, антрахинон, 1,8-дихлорантрахинон реагируют с триалкилфосфитами по сопряженной системе 1,6 с образованием диалкил(*p*-алкоксифенил)фосфатов ^{24, 27, 89, 109, 132–139}, а не по схеме 1,4-присоединения, как это предполагалось ранее ^{140, 141}:



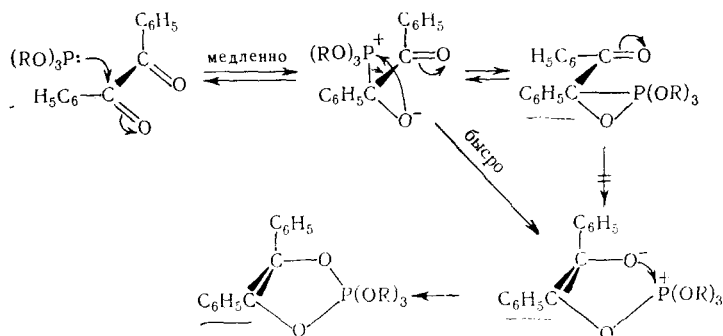
Промежуточные биполярные ионы выделены не были ввиду быстрого перехода их в эфиры фосфорной кислоты. Устойчивый биполярный ион с $P-O-C$ -связью образуется при взаимодействии трифенилфосфина с хлоранилом (А), а при реакции трифенилфосфина с *p*-бензохиноном образуется биполярный ион с $P-C$ -связью (Б) ^{142, 143}:



В реакции хлоранила с три(изоалкил)фосфитами наблюдается замещение всех атомов хлора на диизоалкоксифосфоногруппы ¹⁴⁴.

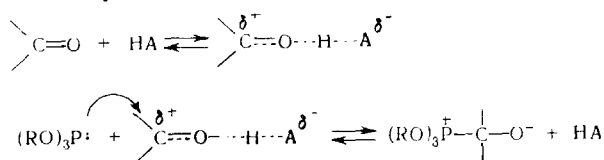
Кинетическое изучение реакции триалкилфосфитов с бензилом спектрофотометрическим методом в безводном диоксане и бензоле показало, что она является реакцией 2-го порядка с энергией активации 8,41 ккал/моль и энтропией активации $-47,5$ э. ед. ¹⁴⁵. Скорость реакции увеличивается в ряду триалкилфосфитов: $(MeO)_3P < (втор.-BuO)_3P < (EtO)_3P < (i-PrO)_3P$, что находится в соответствии с возрастанием нуклеофильности в них атома фосфора.

В случае *трис*(вторичнобутил)фосфита существенное влияние оказывает стерический эффект. На основании полученных данных предложен следующий механизм реакции:

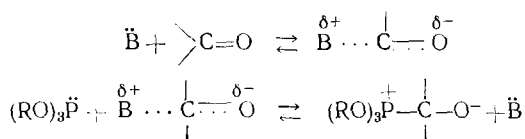


Нуклеофильная атака атома фосфора на углерод карбонильной группы определяет скорость реакции. При добавлении кислоты за счет образования водородной связи происходит активация карбонильной группы и

скорость реакции возрастает:



Основание, присоединяясь к карбонильному углероду, уменьшает его электрофильность, что приводит к снижению скорости реакции:

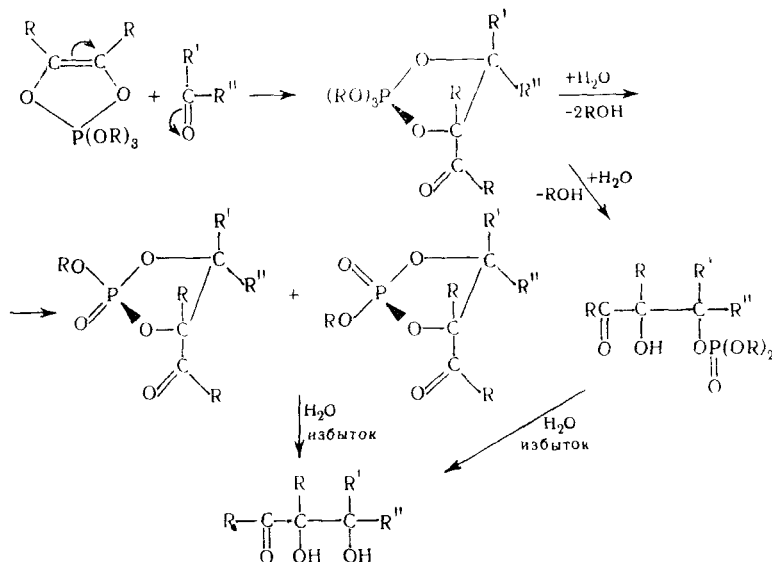


Низкое значение энергии активации показывает, что в стадии, определяющей скорость реакции, не требуется большой энергии и, вероятно, не происходит разрыва Р—С-связи. Большое отрицательное значение энтропии активации указывает на высокую степень ориентации переходного состояния. Относительно малая зависимость скорости реакции от полярности растворителя объясняется тем, что переходное состояние более напоминает ионную пару с минимальным разделением зарядов за счет 2s—3p-связывания кислорода с атомом фосфора. Переход иона с Р—С-связью в ион с Р—О—С-связью протекает как трехцентровая перегруппировка с нуклеофильной атакой отрицательно заряженного кислорода на этом фосфора. Перегруппировка иона с промежуточным образованием трехчленного цикла менее вероятна, так как энергетический барьер для полного разрыва Р—С-связи более высок.

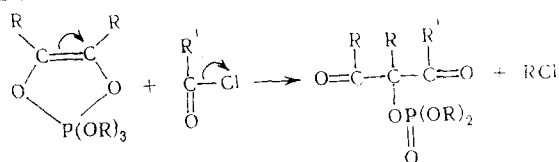
Однако в вопросе о механизме реакций фосфитов, амидофосфитов и смешанных ангидридов с дикарбонильными соединениями пока еще нет общего мнения. Наряду с представлениями о первоначальной атаке атомом фосфора углерода карбонильной группы с последующей изомеризацией биполярного иона с Р—С-связью, развитыми в рассмотренной выше работе ¹⁴⁵ и в наших более ранних исследованиях ^{146, 147}, в литературе, главным образом в работах Рамиреца, высказывалось мнение о возможности первоначальной атаки фосфором атома кислорода с непосредственным образованием Р—О—С-связи. Наиболее вероятна такая атака в реакциях фосфитов с хинонами, а также в реакциях *трис* (диалкил)-амидофосфитов с α -дикарбонильными соединениями ¹⁸. Имеются мнения и о возможности сплехронного или почти сплехронного переноса неподеленной пары электронов фосфора на сопряженную систему α -дикетона с последующим принятием π -электронов на свои *d*-орбитали. В зависимости от групп, окружающих фосфор, последний может в начальном акте реакции проявлять как нуклеофильные, так и электрофильные свойства ¹³¹. Весьма вероятно, что в зависимости от природы реагентов и условий проведения эти реакции могут протекать по различным механизмам.

1,3,2-Диоксафосфолены, образующиеся из α -дикетонов и фосфитов, являются весьма реакционноспособными соединениями. Они вступают в реакцию конденсации по карбонильной группе симметричных ^{148–150} и несимметричных α -дикетонов ¹⁵¹, моноальдегидов ^{151–153}, фталевого, терефталевого ¹⁵⁴ альдегидов, монокетонов ¹⁵⁵, α,β -ненасыщенных альдегидов ^{156, 157}, фенилизотиоцианата ¹⁵⁸, *p*-хинонов ¹⁵⁹, кетена ¹⁶⁰ с образованием 1,3,2-диоксафосфоланов. Из последних путем гидролиза и алкоголиза были получены циклические и линейные эфиры фосфорной кислоты, а

также полиоксикарбонильные соединения^{152, 161–163}. Реакция нуклеофильного присоединения 1,3,2-диоксафосфоленов по карбонильной группе моно- и поликарбонильных соединений представляет собой новый стереоселективный метод образования углерод-углеродной связи; он получил название оксафосфорановой конденсации^{156, 157}:



1,3,2-Диоксафосфоленовый цикл раскрывается при взаимодействии с хлорангидридами карбоновых кислот, фосгеном¹⁶¹, бромом¹⁶⁴, кислородом¹⁰⁷, озоном^{165, 166}:



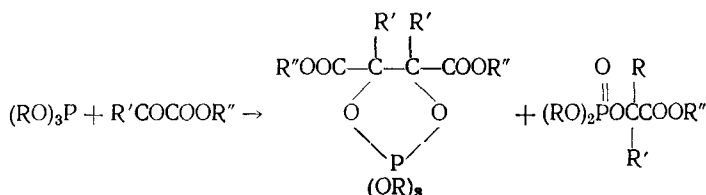
При фотооблучении 1,3,2-диоксафосфолены подвергаются распаду на триалкилфосфит, α-дикетон и триалкилфосфат¹⁶⁷. При действии на них избытком триалкилфосфита при 215° образуются триалкилфосфат и диарил- или алкиларилацетилены⁹⁸. В реакциях со спиртами имеет место частичный обмен радикалов в алкоксильных группах¹⁶⁸.

Интересные исследования по изучению строения и стереохимии диоксафосфоленов провел Рамирец^{4, 5, 8}.

2. Реакции с альдегидами и кетонами, активированными карбалкоксильной, фосфорильной и нитрильной группами

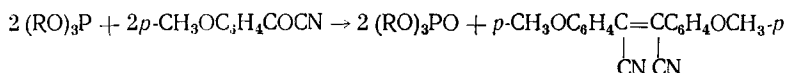
Значительный интерес представляют реакции производных кислот трехвалентного фосфора с карбонильными соединениями, в которых карбонильная группа активирована электроноакцепторными заместителями. Исследованиями авторов этой статьи показано, что реакции триалкилфосфитов с эфирами пировиноградной, глиоксиловой и мезоксалево́й кислот протекают в двух направлениях. При низкой температуре триалкилфосфиты реагируют преимущественно с двумя молекулами карбонильного соединения с образованием 1,3,2-диоксафосфоланов; при повышенной

температуре наряду с диоксафосфоланами образуются соответствующие диалкил- α -замещенные алкилфосфаты ^{146, 147, 169–171}:

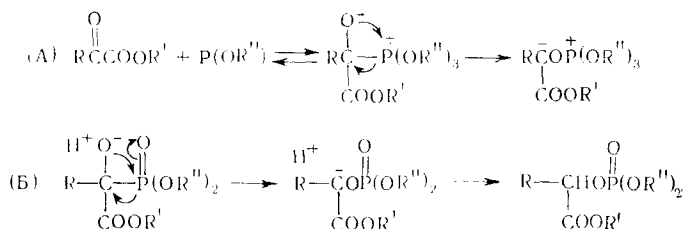


где $R' = H, CH_3, COOAlk, R, R'' = Alk$.

Рамирец в реакциях триалкилфосфитов с пировиноградным ¹⁷² и мез-оксалевым эфирами ⁵ наблюдал образование только диоксафосфоланов. Кнуныц с сотр. доказали образование 1,3,2-диоксафосфоланов в реакции фосфитов с эфирами трифторпировиноградной кислоты ¹⁷³ 2:1. Аддукты диоксафосфолановой структуры образуются и при реакции триалкилфосфитов с нитрилами бензоил-, *p*-нитро-, *p*-хлор- и *p*-метилбензоилмуравьиных кислот ¹⁷⁴. В случае нитрила *p*-анизоилмуравьиной кислоты продукт присоединения неустойчив, в результате реакции выделяются триалкилфосфат и α, α -дигидро-*p, p'*-диметоксистербен ¹⁷⁴:

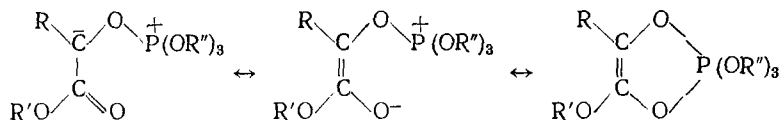


Нами было высказано мнение ^{146, 147}, что в реакциях триалкилфосфитов с α -кетокислотными эфирами лимитирующим процессом является нуклеофильная атака неподеленных электронов атома фосфора на атом углерода карбонильной группы как на наиболее электрофильный центр молекулы, в результате чего образуется биполярный ион с $P-C$ -связью (А). Далее происходит быстрая внутримолекулярная перегруппировка по типу реакции нуклеофильного замещения у фосфониевого центра с образованием биполярного иона с $P-O-C$ -связью. Это превращение подобно фосфонат-фосфатной перегруппировке (Б) α -оксидилфосфоновых эфиров, подробно изученной авторами статьи на том же типе карбонильных соединений; показана определяющая роль электроноакцепторных заместителей в этой перегруппировке ^{175, 176}:

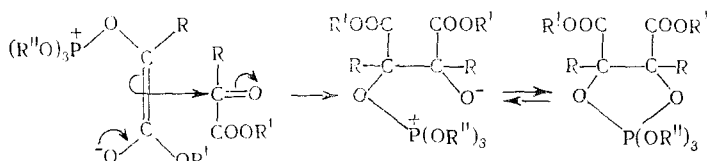


Определенное подтверждение этот механизм нашел в упоминавшейся выше работе ¹⁴⁵, в которой изучена кинетика реакции триалкилфосфитов с бензилом. Однако прямых доказательств такого механизма пока еще нет, что не позволяет полностью исключить возможность протекания этих реакций и по кислородному атому карбонильной группы. Дальнейшая стабилизация образующегося биполярного иона с $P-O-C$ -связью может происходить в двух направлениях: а) возможен переход этого иона в более устойчивую енолят-фосфониевую систему с определенным

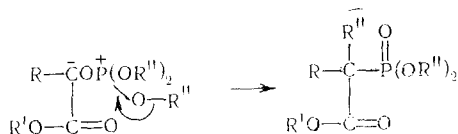
вкладом пентаковалентной структуры ²:



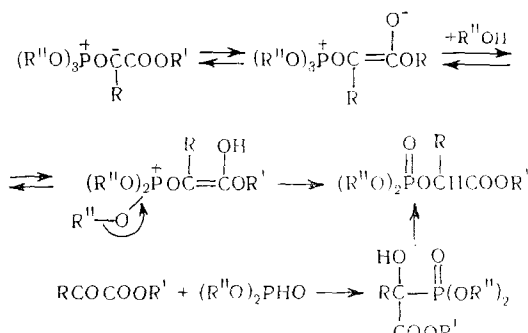
В результате атаки атома углерода енолятной группы на карбонильную группу второй молекулы α -кетозфира образуется новый биполярный ион, который стабилизируется в 1,3,2-диоксафосфан:



б) биполярный ион может стабилизироваться и иным путем — в результате деалкилирования в соответствии со второй стадией перегруппировки Арбузова:



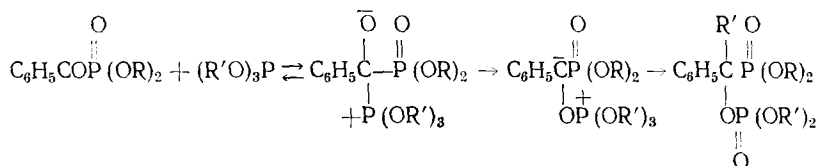
При проведении реакций триалкилфосфитов с пировиноградными эфирами в протондонорных растворителях (уксусная кислота, метанол) биполярные ионы стабилизируются посредством протонирования с последующим деалкилированием в соответствующие фосфаты; образования диоксафосфанов не наблюдается ¹⁷⁷:



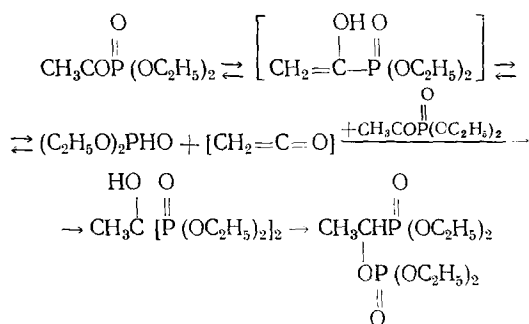
Образующиеся фосфаты оказались идентичны таковым, полученным при изомеризации диалкил- α -окси- α -карбалкоксиялкилфосфонатов ¹⁷⁸. Склонность к образованию фосфанов в реакциях фосфитов с карбонильными соединениями зависит от строения карбонильного соединения и уменьшается в ряду: $\text{RCOOR}' > \text{HCOR}' > \text{R}'\text{OOC}-\text{CO}-$

$-\text{COOR}' \gg \text{RCOP}(\text{OR}')_2$. Эфиры α -кетофосфоновых кислот отличаются малой реакционной способностью в реакциях с триалкилфосфитами, они не образуют продуктов фосфанового типа. Эфиры бензоилфосфоновых кислот реагируют с триалкилфосфитами при длительном нагревании реагентов. В отличие от ранее опубликованных данных ¹⁷⁹, авторы статьи показали, что стабилизация промежуточных биполярных ионов происходит

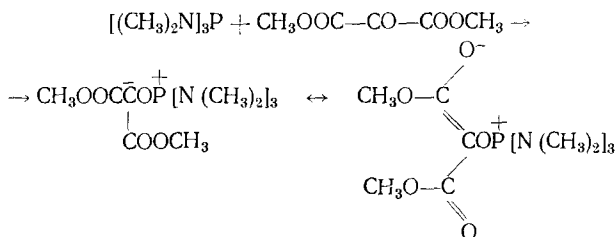
в результате их внутримолекулярного деалкилирования и перехода в диалкил- α -фенил- α -диалкоксифосфоноалкилфосфаты ¹⁸⁰:



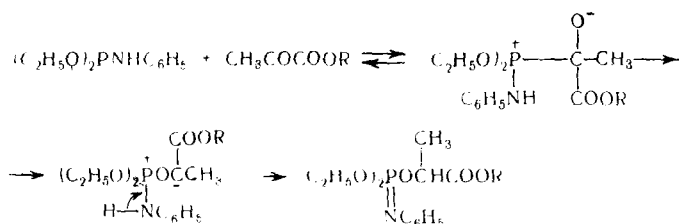
Аналогично протекают реакции фосфитов с α -ацетофосфоновым эфиром ¹⁸¹. При более высокой температуре доминирует термическое расщепление α -ацетофосфонового эфира и образование диэтил- α -(диэтоксифосфоно)этилфосфата ¹⁸¹:



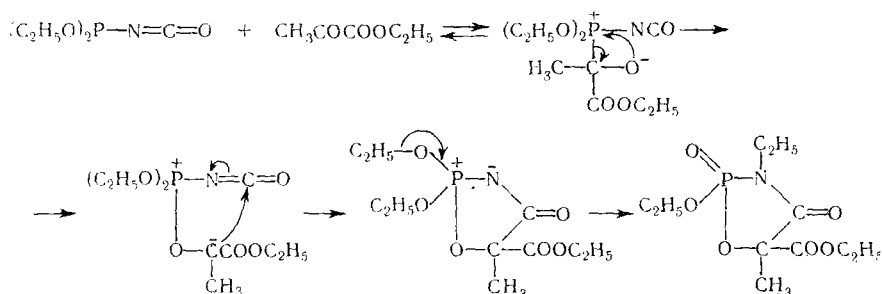
Направление реакции зависит и от строения производного трехвалентного фосфора. Так, при переходе от триалкилфосфитов к амидофосфитам и аминоксифосфинам снижается склонность к образованию диоксафосфоланов ^{169, 182}. Одной из причин, обуславливающих это снижение, могут быть пространственные препятствия, возникающие в тригонально-бипирамидальной конфигурации и возрастающие при замене алкоксильных заместителей у фосфора диалкиламидами. Это приводит к уменьшению устойчивости фосфолановой структуры по сравнению с открытой биполярной формой. В соответствии с этим продукт присоединения *трис* (диалкил) амидофосфита к мезоксалевому эфиру существует в виде биполярного иона ¹²⁴, а не в виде фосфолена, как утверждали ранее ¹⁸³:



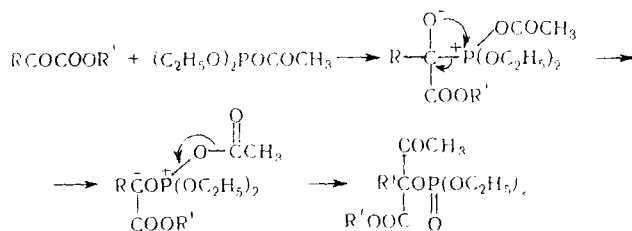
При реакции *трис* (диалкил) амидофосфитов с пировиноградным и глиоксиловым эфирами были выделены лишь продукты окисления ¹⁸⁴. Образование 1,3,2-диоксафосфоланов не наблюдалось и при реакции эфиров пировиноградной кислоты с диалкиланидофосфитами. В этом случае биполярные ионы стабилизируются благодаря миграции протона анилидогруппы к карбаниону в диалкил- α -карбалкоксиалкил-N-фенил-иминофосфаты ¹⁸⁵:



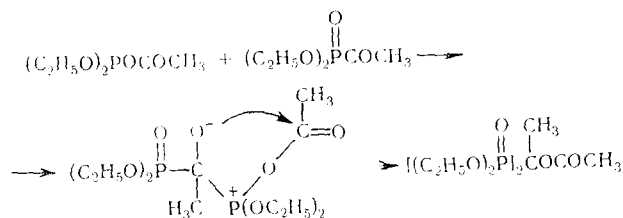
Как показали авторы статьи, эфиры пировиноградной кислоты энергично реагируют и с изоцианатом диэтилфосфористой кислоты. В этом случае стабилизация биполярного иона происходит в результате атаки карбаниона на электрофильный атом углерода изоцианатной группы и приводит к замыканию пятичленного цикла. Последующее деалкилирование дает продукт присоединения — 2-этоксн-2-окса-3-этил-5-метил-5-карбоэтоксн-2-фосфаоксазолидин-4-он¹⁸⁶:



Смешанные ангидриды фосфористой и карбоновых кислот взаимодействуют с эфирами α -кетокрбоновых кислот только в одном направлении с образованием замещенных диалкил- α -ацетиалкилфосфатов. В этом случае стабилизация биполярного иона осуществляется в результате миграции ацетильной группы к карбаниону¹⁸⁷:



В реакции смешанных ангидридов диэтилфосфористой и карбоновых кислот с α -кетофосфонатами были получены ацетаты алкилбис(диэтоксифосфо)карбинолов^{101, 188}:



ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Хадсон, Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений, «Мир», М., 1967, стр. 209.
2. A. J. Kirby, S. G. Warren, The Organic Chemistry of Phosphorus, Elsevier Publishing Co, N. Y., 1967, стр. 49.
3. A. N. Pudovik, I. V. Konovalova, I. M. Aladsheva, Abstracts of Congress lectures and scientific papers, Presented at the XIX-th International Congress of Pure and Applied Chemistry, London, 1963, стр. 181.
4. F. Ramirez, Pure Appl. Chem., **9**, 337 (1964).
5. F. Ramirez, Bull. soc. chim. France, **8**, 2443 (1966).
6. R. G. Harvey, E. R. DeSombre, Topics in Phosphorus Chemistry, M. Grayson and E. J. Griffith Editors, Inters. Publ. N. Y., 1964, T. 1, стр. 57.
7. B. A. Arbuzov, Chemie organique du phosphore, Centre National de Recherche Scientifique, Paris, 1970, стр. 3.
8. F. Ramirez, Там же, стр. 61.
9. А. Н. Пудовик, В. К. Хайруллин, Усп. химии, **37**, 745 (1968).
10. А. Е. Арбузов, П. И. Алимов, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 530.
11. F. Ramirez, A. V. Patwardhan, S. R. Heller, J. Am. Chem. Soc., **86**, 514 (1964).
12. В. А. Гинсбург, А. Н. Якубович, ЖОХ, **30**, 3979 (1960).
13. Е. А. Красильникова, Н. А. Москва, А. И. Разумов, Там же, **40**, 2001 (1970).
14. В. А. Кухтин, К. М. Кириллова, Там же, **31**, 2226 (1961).
15. F. Ramirez, S. B. Bhatia, C. P. Smith, Tetrahedron, **23**, 2067 (1967).
16. F. Ramirez, C. P. Smith, J. Pilot. J. Org. Chem., **33**, 3787 (1968).
17. F. Ramirez, Accounts Chem. Res., **1**, 168 (1968).
18. F. Ramirez, A. Gulati, C. P. Smith, J. Org. Chem., **33**, 13 (1968).
19. В. С. Абрамов, ДАН, **95**, 991 (1954).
20. Б. А. Арбузов, В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1030.
21. З. С. Новикова, И. Ф. Луценко, ЖОХ, **40**, 2129 (1970).
22. В. П. Евдаков, Л. И. Мизрах, Л. Ю. Сандалова, ДАН, **162**, 573 (1965).
23. Л. И. Мизрах, Л. Ю. Сандалова, В. П. Евдаков, Авт. свид. СССР 199877, (1966); Бюл. изобр., **1967**, № 16.
24. В. П. Евдаков, Л. И. Мизрах, Л. Ю. Сандалова, ЖОХ, **37**, 1875 (1967).
25. Л. Ю. Сандалова, Л. И. Мизрах, В. П. Евдаков, Там же, **35**, 1314 (1965).
26. А. Н. Пудовик, С. А. Терентьева, Э. С. Батыева, ДАН, **175**, 616 (1967).
27. R. F. Hudson, R. J. G. Searle, F. H. Devitt, J. Chem. Soc., **B**, 1966, 789.
28. А. Н. Пудовик, Э. С. Батыева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2391.
29. В. С. Абрамов, Н. А. Ильина, ДАН, **125**, 1027 (1959).
30. В. С. Абрамов, Н. А. Ильина, Там же, **132**, 823 (1960).
31. А. Н. Пудовик, Э. С. Батыева, В. Д. Нестеренко, ЖОХ, **40**, 502 (1970).
32. V. Mark, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1884 (1963).
33. П. И. Алимов, И. В. Чепланова, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 939.
34. А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов, Ю. Ю. Самитов, Т. В. Зыкова, ДАН, **166**, 615 (1966).
35. А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов, Ю. Ю. Самитов, Т. В. Зыкова, ЖОХ, **37**, 706 (1967).
36. Л. И. Мизрах, Л. Ю. Сандалова, В. П. Евдаков, ЖОХ, **38**, 1107 (1968).
37. Р. И. Тарасова, Н. М. Кислицына, А. Н. Пудовик, ЖОХ, **41**, 1992 (1971).
38. A. C. Poskus, J. E. Herweh, J. Org. Chem., **29**, 2567 (1964).
39. J. I. Borowitz, M. Anshel, Tetrahedron Letters, **1967**, 1517.
40. F. Ramirez, A. S. Gulati, C. P. Smith, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6283 (1967).
41. M. J. Gallagher, I. D. Jenkins, J. Chem. Soc., **C**, 1969, 2605.
42. A. J. Floyd, K. C. Symes, G. J. Fray, G. E. Gymer, A. W. Oppenheimer, Tetrahedron Letters, **1970**, 1735.
43. Н. П. Гамбарян, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 1526.
44. Е. М. Рохлин, Ю. В. Зейфман, Ю. А. Чебурков, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, ДАН, **161**, 1356 (1956).
45. F. Ramirez, C. P. Smith, A. S. Gulati, A. V. Patwardhan, Tetrahedron Letters, **1966**, 2151.
46. F. Ramirez, C. P. Smith, Там же, **1966**, 3651.
47. В. П. Евдаков, Л. И. Мизрах, Л. Ю. Сандалова, ЖОХ, **37**, 1818 (1967).
48. D. W. Wiley, H. E. Simmons, J. Org. Chem., **29**, 1876 (1964).
49. V. Mark, Tetrahedron Letters, **1964**, 3139.

50. W. J. Middleton, W. Sharkey, *J. Org. Chem.*, **30**, 1384 (1965).
51. F. Mukaijama, F. Kumamoto, T. Nagaoka, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 5563.
52. Haus-Georg Henning, Там же, **1966**, 2585.
53. Т. Mukaijama, Т. Nagaoka, S. Fukuyama, Там же, **1967**, 2461.
54. Т. Mukaijama, H. Nambu, M. Okamoto, *J. Org. Chem.*, **27**, 3651 (1962).
55. А. Н. Пудовик, Э. С. Батыева, *ЖОХ*, **38**, 285 (1968).
56. P. A. Chopard, V. M. Clark, R. F. Hudson, A. J. Kirby, *Tetrahedron*, **21**, 1961 (1965).
57. В. С. Абрамов, Н. А. Семенова, *ЖОХ*, **28**, 3056 (1958).
58. G. H. Vigum, Ам. пат. 3014944 (1961); С. А., **56**, 11622 (1962).
59. Б. Е. Иванов, Л. А. Кудрявцева, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, 480.
60. Б. Е. Иванов, Л. А. Кудрявцева, Т. Г. Быкова, Там же, **1969**, 889.
61. Б. Е. Иванов, Л. А. Кудрявцева, Т. Г. Быкова, Т. А. Зябликова, Там же, **1969**, 1851.
62. Б. А. Арбузов, О. Д. Золова, В. С. Виноградова, Ю. Ю. Самитов, *ДАН*, **173**, 335 (1967).
63. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, О. Д. Золова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 2290.
64. R. C. Harvey, *Tetrahedron*, **22**, 2561 (1966).
65. Г. Камай, В. А. Кухтин, *ДАН*, **112**, 868 (1957).
66. Г. Камай, В. А. Кухтин, *ЖОХ*, **27**, 2376 (1957).
67. Г. Камай, В. А. Кухтин, Там же, **28**, 939 (1958).
68. Б. А. Арбузов, Н. А. Полежаева, В. С. Виноградова, Ю. Ю. Самитов, *ДАН*, **173**, 93 (1967).
69. Б. А. Арбузов, Э. Н. Дианова, В. С. Виноградова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, 1109.
70. Б. А. Арбузов, Н. А. Полежаева, В. С. Виноградова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1967**, 2281.
71. F. Ramirez, O. P. Madan, S. R. Heller, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 731 (1965).
72. F. Ramirez, J. Pilot, O. Madan, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1275 (1968).
73. F. Ramirez, J. Pilot, C. Smith, *Tetrahedron*, **24**, 3735 (1968).
74. F. Ramirez, O. P. Madan, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5339 (1964).
75. F. Ramirez, O. P. Madan, C. P. Smith, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 201.
76. F. Ramirez, O. P. Madan, C. P. Smith, *J. Org. Chem.*, **30**, 2284 (1965).
77. F. Ramirez, O. P. Madan, C. P. Smith, *Tetrahedron*, **22**, 567 (1966).
78. В. А. Кухтин, К. М. Орехова, *ЖОХ*, **30**, 1526 (1960).
79. R. C. Harvey, E. V. Jensen, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1801.
80. Б. А. Арбузов, Т. Д. Сорокина, Н. П. Богоносцева, В. С. Виноградова, *ДАН*, **171**, 605 (1966).
81. A. Mustata, M. M. Sidky, F. M. Soliman, *Tetrahedron*, **23**, 99 (1967).
82. Б. А. Арбузов, Т. Д. Сорокина, В. С. Виноградова, А. А. Мусина, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, 2727.
83. Б. А. Арбузов, Т. Д. Сорокина, В. С. Виноградова, *ДАН*, **177**, 1337 (1967).
84. Б. А. Арбузов, Т. Д. Сорокина, В. С. Виноградова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1971**, 573.
85. Б. А. Арбузов, Т. Д. Сорокина, В. С. Виноградова, Г. Н. Сергеева, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1972**, 865.
86. Б. А. Арбузов, Э. Н. Дианова, В. С. Виноградова, Ю. Ю. Самитов, *ДАН*, **173**, 1321 (1967).
87. Б. А. Арбузов, Э. Н. Дианова, В. С. Виноградова, А. А. Мусина, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, 1530.
88. Б. А. Арбузов, В. М. Зороастрова, Н. Д. Ибрагимова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1967**, 1972.
89. Б. А. Арбузов, В. М. Зороастрова, Н. Д. Ибрагимова, Там же, **1967**, 704.
90. F. Ramirez, H. Yamataka, O. H. Basedow, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 173 (1961).
91. J. H. Markgraf, C. J. Heller, N. L. Avery, *J. Org. Chem.*, **35**, 1588 (1970).
92. C. W. Bird, D. Y. Wong, *Chem. Commun.*, **1969**, 932.
93. Б. А. Арбузов, Н. А. Полежаева, В. С. Виноградова, Ю. Ю. Самитов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1967**, 1605.
94. Б. А. Арбузов, Н. А. Полежаева, В. С. Виноградова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 2525.
95. В. А. Гинсбург, М. Н. Васильева, С. С. Дубов, А. А. Якубович, *ЖОХ*, **30**, 2854 (1960).
96. W. G. Bentrude, W. D. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5924 (1968).

97. E. U. Elam, *J. Org. Chem.*, **32**, 215 (1967).
98. F. Mukaijama, H. Hambu, F. Kumamoto, Там же, **29**, 2243 (1964).
99. Ю. Е. Аронов, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1967**, 1758.
100. W. G. Bentrude, E. R. Witt, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2522 (1963).
101. А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов, *ЖОХ*, **38**, 140 (1968).
102. А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов, *ДАН*, **175**, 1073 (1967).
103. В. А. Кухтин, К. М. Орехова, *ЖОХ*, **30**, 1208 (1960).
104. В. А. Кухтин, *ДАН*, **121**, 466 (1958).
105. G. H. Birum, J. L. Dever, *J. Am. Chem. Soc., Abs. 134-th Meeting*, **1958**, 101.
106. G. H. Birum, J. L. Dever, *Ам. пат.* 2961455 (1960); *C. A.*, **55**, 8292 (1961).
107. F. Ramirez, R. B. Mitra, N. B. Desai, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2651 (1960).
108. В. А. Кухтин, К. М. Кириллова, Р. Р. Шагидуллин, *ЖОХ*, **32**, 649 (1962).
109. F. Ramirez, S. Bhatia, A. Patwardhan, E. Chen, C. Smith, *J. Org. Chem.*, **33**, 20 (1968).
110. F. Ramirez, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2268 (1967).
111. F. Ramirez, N. B. Desai, Там же, **85**, 3252 (1963).
112. F. Ramirez, A. V. Patwardhan, C. P. Smith, *J. Org. Chem.*, **30**, 2575 (1965).
113. К. М. Кириллова, В. А. Кухтин, *ЖОХ*, **32**, 2338 (1962).
114. В. А. Кухтин, Т. Н. Воскобоева, К. М. Кириллова, Там же, **32**, 2333 (1962).
115. В. А. Кухтин, К. М. Кириллова, Там же, **35**, 544 (1965).
116. В. А. Кухтин, И. П. Гозман, *ДАН*, **158**, 157 (1964).
117. В. П. Евдаков, Л. И. Мизрах, Л. Ю. Сандалова, *Авт. свид. СССР* 199880, (1966); *Бюл. изобр.*, **1967**, № 16.
118. Л. Ю. Сандалова, Л. И. Мизрах, В. П. Евдаков, *ЖОХ*, **36**, 1451 (1966).
119. F. Ramirez, M. Nagabhushanam, C. P. Smith, *Tetrahedron*, **24**, 1785 (1968).
120. F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler, C. P. Smith, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 3053.
121. F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. G. Kugler, C. P. Smith, *Tetrahedron*, **24**, 2275 (1968).
122. G. H. Birum, J. L. Dever, *Ам. пат.* 3014949 (1961); *C. A.*, **56**, 10190 (1962).
123. R. Burgada, *Bull. soc. chim. France*, **1967**, 347.
124. F. Ramirez, A. V. Patwardhan, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4973 (1965).
125. F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler, C. P. Smith, Там же, **89**, 6276 (1967).
126. F. Ramirez, N. Ramanathan, *J. Org. Chem.*, **26**, 3041 (1961).
127. A. Mustafa, M. M. Sidky, F. M. Soliman, *Tetrahedron*, **22**, 393 (1966).
128. F. Ramirez, S. Bhatia, A. Patwardhan, C. Smith, *J. Org. Chem.*, **32**, 2194 (1967).
129. A. Mustafa, M. M. Sidky, Salah M. A. D. Zayed, *Ann. Chem.*, **712**, 116 (1968).
130. F. Ramirez, S. B. Bhatia, C. P. Smith, *J. Org. Chem.*, **31**, 4105 (1966).
131. Я. А. Левин, И. П. Гозман, С. Г. Салихов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 2609.
132. F. Ramirez, S. Dershowitz, *J. Org. Chem.*, **22**, 856 (1957).
133. F. Ramirez, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 587 (1959).
134. F. Ramirez, E. H. Chen, S. Dershowitz, Там же, **81**, 4338 (1959).
135. И. И. Ризположенский, Л. В. Степашкина, Р. Р. Шагидуллин, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1967**, 3006.
136. F. Ramirez, S. Dershowitz, *J. Org. Chem.*, **23**, 778 (1958).
137. F. Ramirez, V. P. Catto, D. Rhum, S. Dershowitz, *Tetrahedron*, **22**, 637 (1966).
138. В. А. Кухтин, К. М. Орехова, Н. С. Гарифьянов, *ЖОХ*, **31**, 1157 (1961).
139. J. S. Meek, L. L. Kon, *J. Org. Chem.*, **33**, 2942 (1968).
140. E. C. Ladd, M. B. Harvey, *Ам. пат.* 2609376 (1952); *C. A.*, **47**, 7540 (1953).
141. В. А. Кухтин, К. М. Орехова, *ДАН*, **124**, 819 (1959).
142. F. Ramirez, S. Dershowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5614 (1956).
143. F. Ramirez, D. Rhum, C. Smith, *Tetrahedron*, **21**, 1941 (1965).
144. F. T. Rut, *Ам. пат.* 2935518 (1960); *C. A.*, **54**, 19598 (1960).
145. Yoshiro Ogata, Mitsui Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4670 (1970).
146. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, *ЖОХ*, **34**, 3848 (1964).
147. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Там же, **35**, 1591 (1965).
148. F. Ramirez, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3465 (1963).
149. F. Ramirez, N. Ramanathan, Там же, **85**, 3056 (1963).
150. F. Ramirez, N. Ramanathan, N. Desai, Там же, **84**, 1317 (1962).
151. F. Ramirez, A. Patwardhan, C. Smith, *J. Org. Chem.*, **31**, 474 (1966).

152. F. Ramirez, N. Ramanathan, N. Desai, C. V. Greco, S. R. Heller, J. Am. Chem. Soc., **87**, 549 (1965).
153. F. Ramirez, Там же, **87**, 543 (1965).
154. F. Ramirez, S. Bhatia, A. Patwardhan, C. Smith, J. Org. Chem., **32**, 3547 (1967).
155. F. Ramirez, A. Patwardhan, C. P. Smith, Там же, **31**, 3159 (1966).
156. F. Ramirez, H. Kugler, A. Patwardhan, C. Smith, Там же, **33**, 1185 (1968).
157. F. Ramirez, H. J. Kugler, C. P. Smith, Tetrahedron, **24**, 3153 (1968).
158. F. Ramirez, S. Bhatia, C. Smith, J. Am. Chem. Soc., **89**, 3030 (1967).
159. F. Ramirez, H. Kugler, C. Smith, Tetrahedron, **24**, 1931 (1968).
160. F. Ramirez, S. Bhatia, C. Smith, J. Am. Chem. Soc., **89**, 3026 (1967).
161. F. Ramirez, S. Bhatia, A. Bigler, C. Smith, J. Org. Chem., **33**, 1192 (1968).
162. F. Ramirez, J. Am. Chem. Soc., **87**, 670 (1965).
163. F. Ramirez, N. B. Desai, N. Ramanathan, Там же, **85**, 1874 (1963).
164. F. Ramirez, K. Tasaka, N. B. Desai, C. P. Smith, J. Org. Chem., **33**, 25 (1968).
165. F. Ramirez, S. B. Bhatia, R. B. Mitra, Z. Hamlet, N. Desai, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4394 (1964).
166. F. Ramirez, N. B. Desai, R. B. Mirta, Там же, **83**, 492 (1961).
167. W. G. Bentrude, Chem. Commun. (London), **1967**, 174.
168. F. Ramirez, K. Tasaka, N. B. Desai, C. P. Smith, J. Am. Chem. Soc., **90**, 751 (1968).
169. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, С. П. Перевезенцева, Т. В. Зыкова, ЖОХ, **37**, 1317 (1967).
170. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, С. П. Перевезенцева, Там же, **38**, 942 (1968).
171. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, С. П. Перевезенцева, Там же, **39**, 1532 (1969).
172. F. Ramirez, N. B. Desai, N. Ramanathan, Tetrahedron Letters, **1963**, 323.
173. И. Л. Кнуляни, Н. П. Гамбарян, В. В. Тюленева, Изв. АН СССР, ОХИ, **1967**, 2662.
174. F. Mukaijama, J. Kuwajima, Ohnok, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1954 (1965).
175. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Л. В. Дедова, ДАН, **153**, 616 (1963).
176. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, Л. В. Бандерова, Г. В. Романов, ЖОХ, **38**, 143 (1968).
177. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, С. П. Перевезенцева, Там же, **39**, 2424 (1969).
178. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Л. В. Дедова, Там же, **33**, 483 (1963).
179. J. J. Sadogan, B. J. Bungan, J. Chem. Soc., **1963**, 1527.
180. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, С. П. Перевезенцева, ЖОХ, **37**, 1093 (1967).
181. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Там же, **33**, 3100 (1963).
182. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, С. П. Перевезенцева, С. А. Терентьева, Там же, **39**, 337 (1969).
183. R. Bugada, C. r., **258**, 4789 (1964).
184. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, В. П. Какурина, Н. П. Аношина, ЖОХ, **41**, 1227 (1971).
185. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, Л. Х. Рахматуллина, Там же, **40**, 1485 (1970).
186. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, В. П. Какурина, ЖОХ, **41**, 1976 (1971).
187. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, С. П. Перевезенцева, Т. В. Зыкова, ЖОХ, **39**, 2421 (1969).
188. А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов, А. Н. Пашинкин, Там же, **36**, 951 (1966).