

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

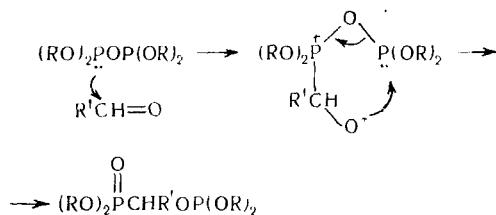
Одной из важных и интересных реакций в химии фосфорорганических соединений является реакция А. Е. Арбузова, заключающаяся в действии на полные эфиры кислот трехвалентного фосфора галоидных алкилов и других галогенсодержащих органических соединений. Однако за последние годы выявилось и другое, весьма 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,

описывались в монографиях, посвященных рассмотрению тех или иных аспектов химии фосфорорганических соединений, опубликованных за рубежом в предыдущие годы^{1,2}, а также в обзора и докладах исследователей, в которых обсуждались результаты собственных работ³⁻⁸. В настоящей статье авторы ставили перед собой задачу полно и систематически рассмотреть описанные в литературе реакции производных кислот трехвалентного фосфора с карбонильными соединениями, не содержащими атома галоида. Реакции этого типа с хлорангидридами кислот трехвалентного фосфора были рассмотрены в обзоре⁹.

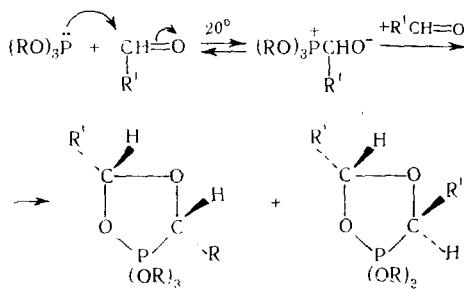
II. РЕАКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ КИСЛОТ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА С АЛЬДЕГИДАМИ И КЕТОНАМИ

1. Реакции с предельными альдегидами и кетонами

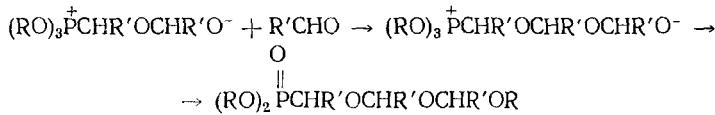
Впервые реакции эфиров кислот трехвалентного фосфора с альдегидами изучили А. Е. Арбузов и П. И. Алимов. Они установили, что пириофосфиты реагируют с альдегидами с образованием продуктов, содержащих трех- и четырехкоординированные атомы фосфора¹⁰.



Алифатические альдегиды с триалкилфосфитами взаимодействуют при комнатной температуре очень медленно¹¹. В результате атаки атома фосфора на углеродный атом карбонильной группы образуется неустойчивый 1:1 аддукт; дальнейшая его реакция со второй молекулой альдегида приводит к диастереоизомерным 1,4,2-диоксафосфоланам¹¹:

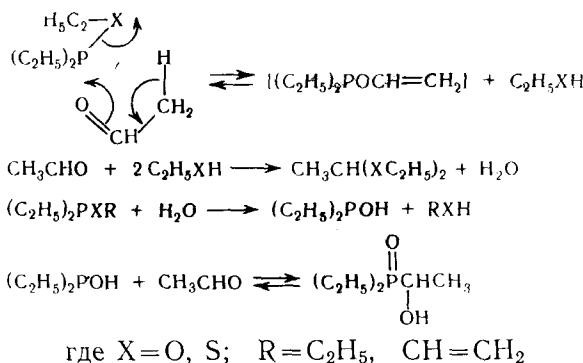


При избытке альдегида образуется 3:1 аддукт, который стабилизируется переходом в результате внутримолекулярного деалкилирования в соответствующий фосфонат⁴:

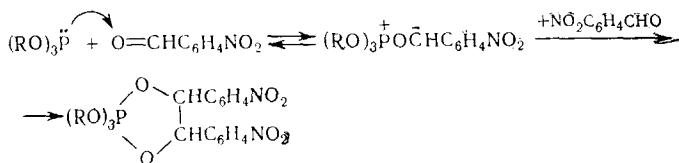


Реакция триалкилfosфитов с алифатическими альдегидами при повышенной температуре также протекает с образованием продуктов присоединения двух и трех молекул альдегида линейной структуры¹².

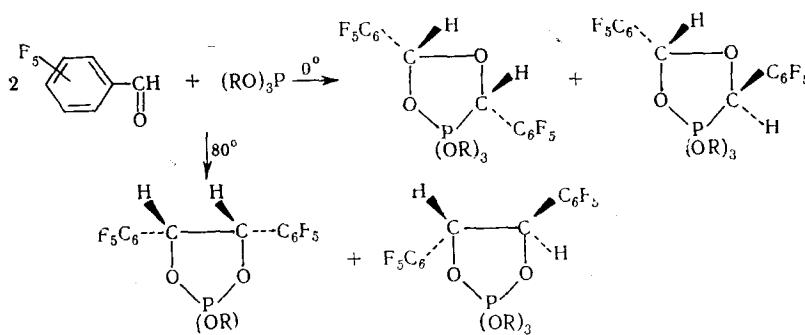
Иначе реагируют эфиры диэтилфосфинистой и диэтилтиофосфинистой кислот с ацетальдегидом: образуются окиси диэтил- α -оксиэтилфосфина, диэтилфосфина и диэтилмеркапталь или диэтилацеталь уксусного альдегида¹³. По мнению авторов, в этих реакциях имеет место нуклеофильное замещение с образованием циклического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



В отличие от ранее опубликованных данных¹⁴, Рамирец показал, что α - и ρ -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:

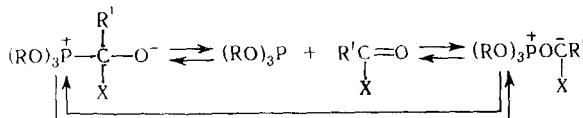


Однако в этих реакциях не исключается возможность атаки атома фосфора и на углерод карбонильной группы, по аналогии с незамещенными альдегидами, с образованием промежуточного аддукта с Р—C-связью, который далее перегруппировывается в аддукт с Р—O—C-связью. Это представление находит свое подтверждение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

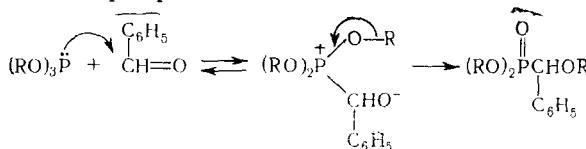


При растворении 1,4,2-диоксафосфолан способен переходить в 1,3,2-диоксафосфолан. Предполагается, что этот процесс включает разрыв Р—O- и C—O-связей в 1,4,2-диоксафосфолане с регенерацией молекулы альдегида и 1:1 аддукта с Р—C—O-связью, который перегруппировывается в 1:1 аддукт с Р—O—C-связью. Этот аддукт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

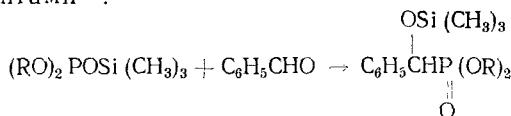
Таким образом, на примере пентафторбензальдегида удалось продемонстрировать первоначальное образование аддукта с $P-C-O$ -связью и его переход в аддукт с $P-O-C$ -связью. Предложенный механизм, по-видимому, имеет общий характер для реакций соединений трехвалентного фосфора с активированными карбонильными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



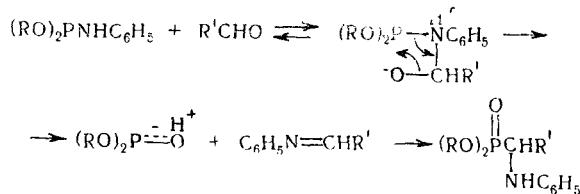
m-Нитробензальдегид и ароматические альдегиды с электроположительными заместителями инертны к триалкилфосфитам ниже 100°¹⁵. При повышенных температурах ароматические альдегиды реагируют с триалкилфосфитами по схеме перегруппировки Арбузова с образованием эфиров алкоциалкилфосфоновых кислот¹⁹:



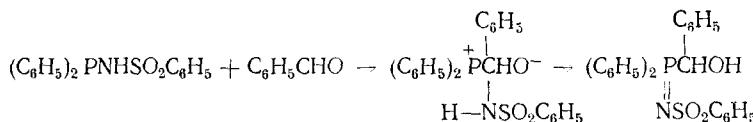
Эти реакции сопровождаются окислением фосфитов до фосфатов²⁰. Аналогично протекает реакция ароматических альдегидов с триалкилсилилалкилфосфитами²¹:



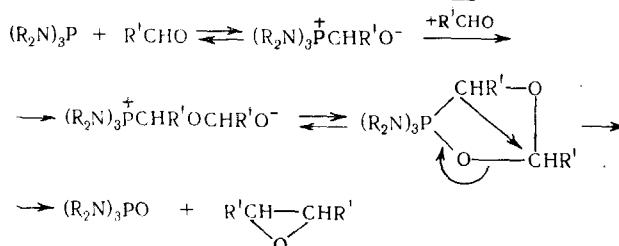
Весьма интересны и своеобразны реакции альдегидов с амидофосфитами. Диалкиламины диалкилфосфористой кислоты^{22, 23} иmonoамины фенилфосфонистой кислоты²⁴ при реакции с альдегидами дают эфиры α -аминоалкилфосфоновых кислот²⁵. Евлаков полагал, что в этих реакциях имеет место атака фосфора на углеродный атом карбонильной группы, однако, как впоследствии показали Хадсон и другие исследователи, эти реакции в большинстве случаев протекают с первоначальной атакой пуркофильным атомом азота углерода карбонильной группы. Аналогично реагируют с альдегидами и анилиды диалкилфосфористых кислот. В качестве промежуточных продуктов образуются диалкилфосфиты и шиффовы основания, взаимодействие которых приводит к конечному продукту реакции²⁶⁻²⁸.



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:

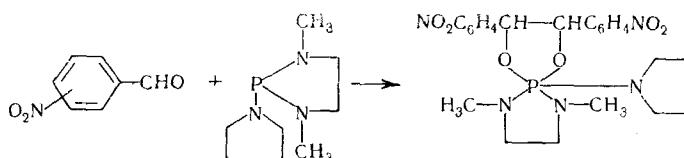


Трис(диалкил)амидофосфиты реагируют с алифатическими, ароматическими и гетероциклическими альдегидами с образованием различных продуктов. При наличии у альдегида электроположительных заместителей образуются 1:1 аддукты биполярного строения с Р—С-связью. Наличие электроотрицательных заместителей способствует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

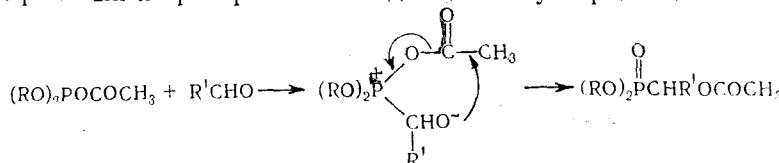


По мнению Рамиреца¹⁸, образование эпоксида при реакции трис-(диметил)амидофосфита с нитробензальдегидом протекает через промежуточные 2:1 аддукты, имеющие строение биполярных ионов с РОС-связью.

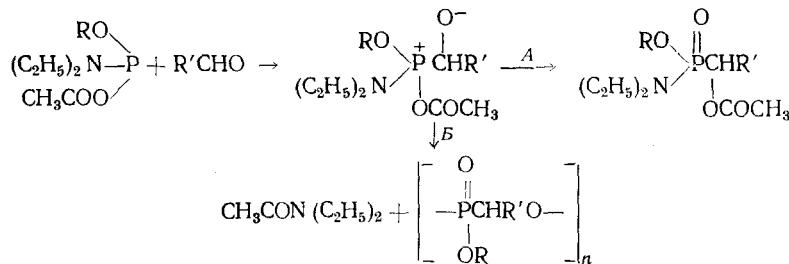
При взаимодействии нитробензальдегида с циклическими триамидофосфитами образуются устойчивые спиро-1,3,2-диоксафосфоланы¹⁸:



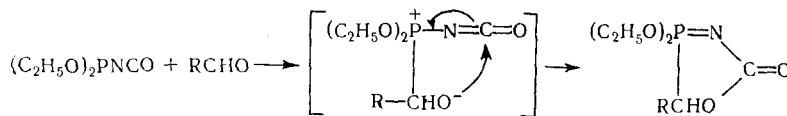
Смешанные ангидриды фосфористой и карбоновых кислот легко вступают в реакцию с альдегидами по схеме перегруппировки Арбузова с образованием ацильных производных эфиров α -оксиалкилфосфоновых кислот³³⁻³⁶. В этом случае в промежуточном биполярном ионе атака отрицательно заряженного кислородного атома направляется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



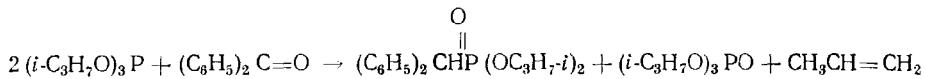
При взаимодействии амидаоацетилфосфитов с алифатическими альдегидами реакция протекает преимущественно по схеме A, а с бензальдегидом по схеме B³⁶:



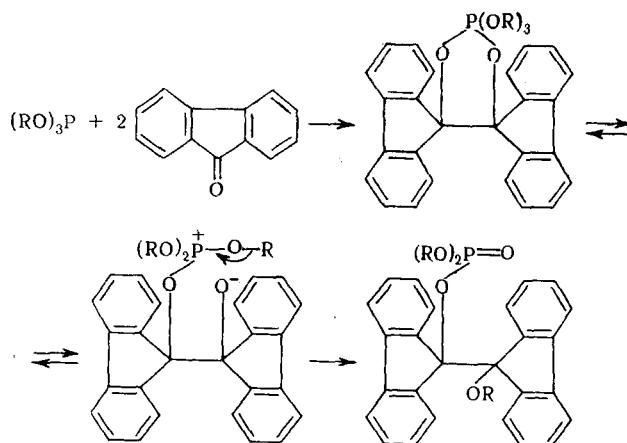
Моноизоцианат диэтилфосфористой кислоты дает с бензальдегидом, *p*-хлор-, *p*-бром-, *p*-метоксибензальдегидами и масляным альдегидом циклические эфиры диэтилоксикарбонильной кислоты и полимерные аддукты состава 1:1; циклический эфир диэтилоксибромбензилфосфазоугольной кислоты при нагревании переходит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



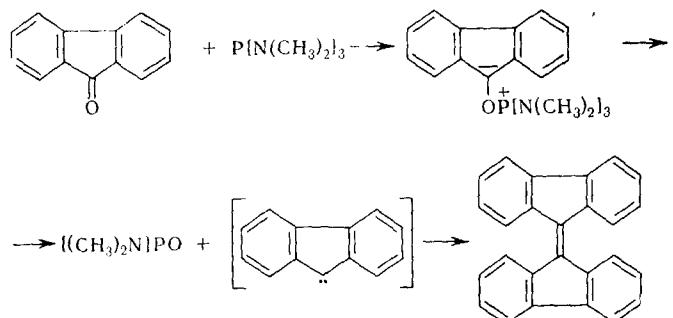
Кетоны с триалкилфосфитами в ряде случаев реагируют несколько иначе, чем альдегиды. Так, реакции триизопропилфосфита с бензофеноном и 4,4'-дихлорбензофеноном протекают медленно при длительном нагревании с образованием триизопропилфосфата, дизопропилового эфира бензидрилфосфоновой кислоты и пропилена³⁸:



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

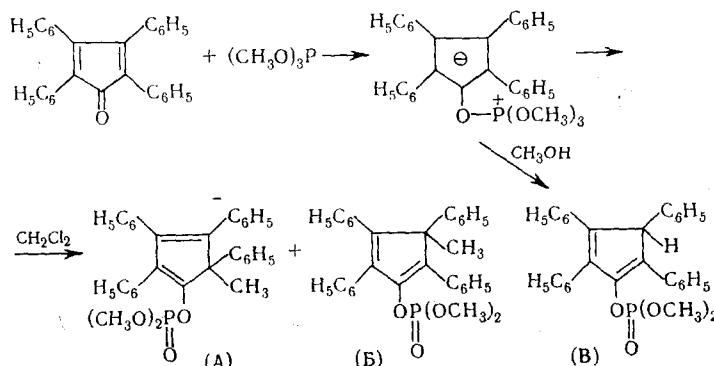


В случае триизопропилfosфита были выделены триизопропилfosфат и фенантрон³⁸, а при избытке fosфита реакция идет по схеме, аналогичной описанной выше для бензофенона³⁸. В результате взаимодействия флюоренона с *тристриалкил*амидоfosфитом образуются *тристриалкил*амидоfosфат и дифениленэтилен, последний, вероятно, возникает за счет димеризации карбена⁴⁰:

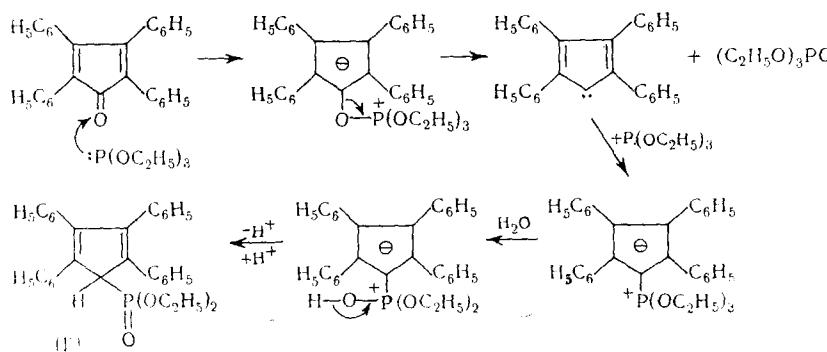


Циклические триамидоfosфиты дают с флюореноном спиро-1,3,2-диоксафосфоланы⁴⁰.

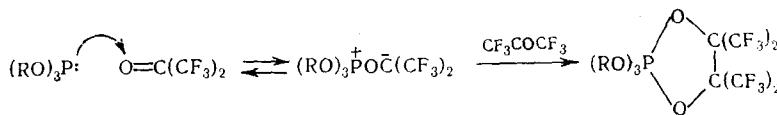
Направление реакции триалкилfosфитов с тетрафенилцикlopентадиеноном зависит от условий ее проведения^{41,42}: в дихлорметане образуется смесь изомерных енолfosфатов (А) и (Б), в метаноле — (В)⁴¹:



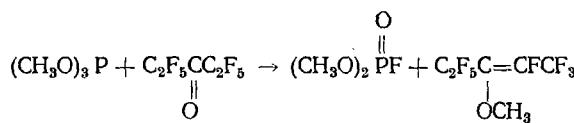
При взаимодействии тетрациклона с триалкилfosфитами в водном этаноле образуется более сложная смесь продуктов, главным из которых является фосфонат (Г). Предложена схема реакции, включающая образование в качестве промежуточных продуктов карбена и илида⁴²:



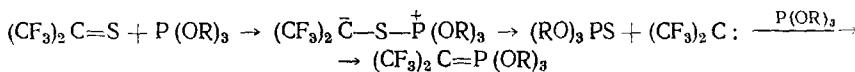
Очень легко протекают реакции производных кислот трехвалентного фосфора с перфторкетонами. Гексафторацетон с триалкилфосфитами, фосфонитами, фосфинитами⁴³⁻⁴⁶, диалкиламидофосфитами⁴⁷, *трист* (диалкил) амидофосфитами^{40, 46}, циклическими триамидофосфитами⁴⁰ взаимодействует при низкой температуре, с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



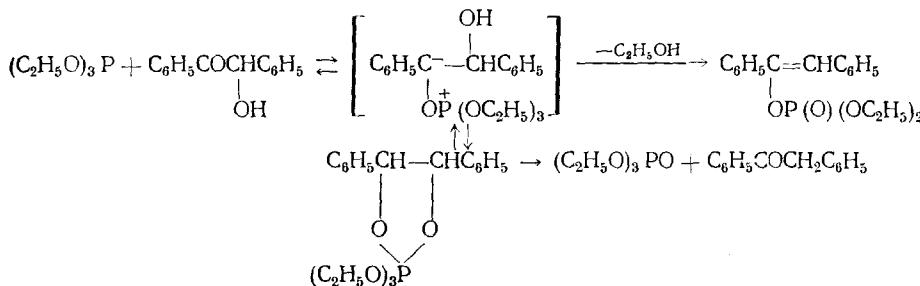
При повышенной температуре перфторкетоны дают с триалкилфосфитами диалкилфторфосфаты и эфиры енолкетонов⁴⁸:



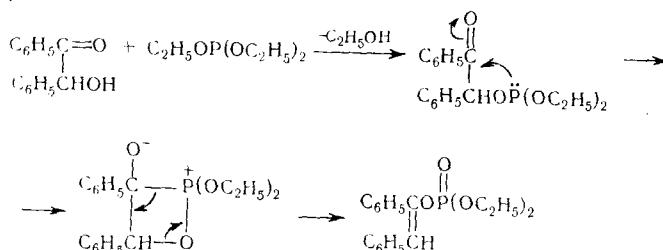
Более сложная смесь образуется при повышенной температуре в случае *трист* (диалкил) амидофосфитов^{46, 49}; главным продуктом является дифторбис (диалкиламино) фосфоран⁴⁶. Иное течение реакции триалкилфосфитов наблюдалось с гексафтортиоацетоном⁵⁰:



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:

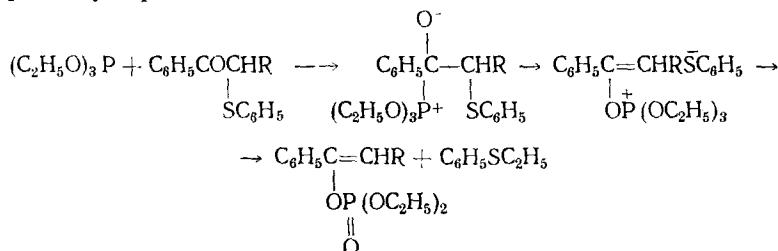


Енолфосфаты образуются в реакциях бензоина с триэтилфосфитом в присутствии натрия⁵². В этом случае предложен несколько иной механизм реакции:

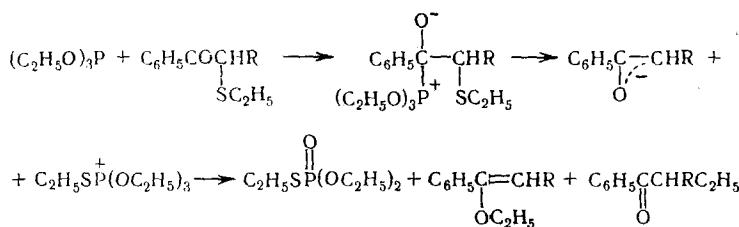


Бензоинацетат также дает с фосфитом енолфосфат⁵¹.

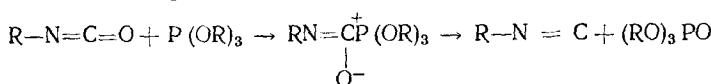
α-Кетосульфиды в зависимости от строения реагируют с триэтилфосфитом в двух направлениях⁵³. Если меркаптогруппа способна к отщеплению в виде аниона, то образуются соответствующие енолфосфат и этилфенилсульфид:



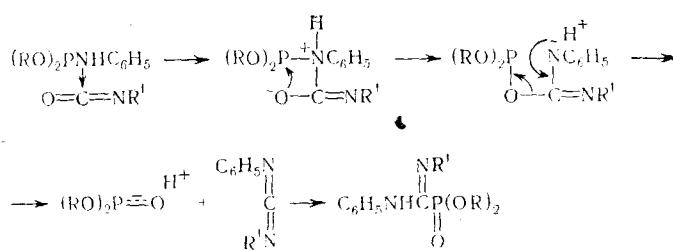
В случае бензилэтилсульфида этилмеркаптогруппа труднее отщепляется в виде аниона и реакция протекает преимущественно с образованием винилового эфира или производных кетона⁵³:



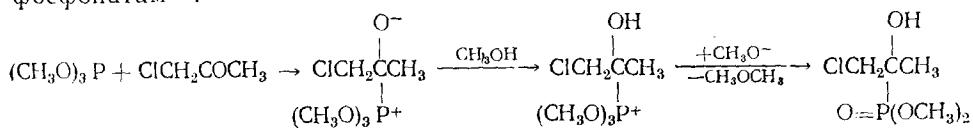
В реакциях изоцианатов с триалкилфосфитами образуются триалкилфосфаты и изонитрилы⁵⁴:



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



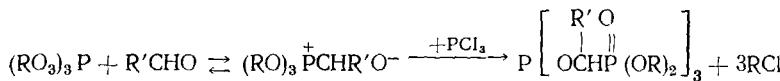
При проведении реакций альдегидов и кетонов с триалкилфосфитами в присутствии протонодонорных реагентов промежуточные биполярные ионы стабилизируются за счет присоединения к ним протона; дальнейшее внутримолекулярное деалкилирование приводит к α -оксиалкилфосфонатам⁵⁶:



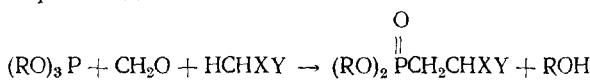
Аналогичные превращения, видимо, имеют место и в реакции трифенилфосфита с альдегидами и кетонами в водной среде^{2,57}:



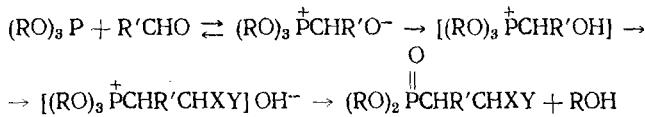
При взаимодействии карбонильных соединений с триалкилфосфитами в присутствии треххлористого фосфора или других хлорангидридов промежуточный продукт присоединения реагирует с ними с образованием *трис*(α -диалкоксифосфоалкил) фосфитов⁵⁸:



Как недавно показал Иванов, триалкилфосфиты способны конденсироваться с формальдегидом и соединениями, содержащими подвижный атом водорода в метиленовой группе, давая соответствующие фосфонометильные производные⁵⁹⁻⁶¹:



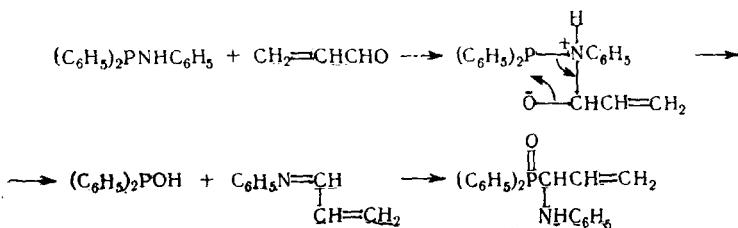
В реакцию вступают алифатические, ароматические альдегиды, фурфурол. Предполагается, что реакция протекает по схеме⁶⁰:



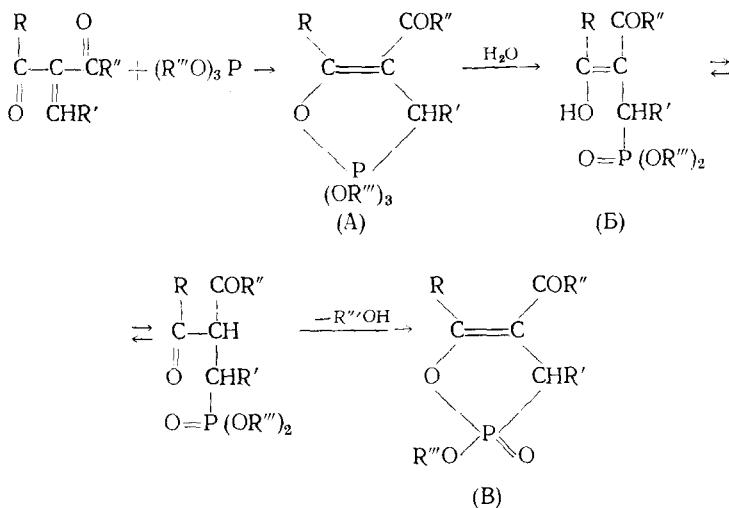
2. Реакция с α, β -непредельными альдегидами и кетонами

Реакции фосфитов и амидофосфитов с α, β -непредельными альдегидами и кетонами оказались весьма интересными; в них в ряде случаев отчетливо удалось проследить образование промежуточных биполярных ионов и выяснить влияние структурных факторов на их устойчивость. Обширные исследования в этом направлении провели Б. А. Арбузов с сотрудниками. При исследовании реакции триэтилфосфита с простейшим непредельным альдегидом — акролеином они показали, что в мягких условиях реакция приводит к образованию 2,2,2-триалкокси- Δ^4 -оксафосфолена⁶²⁻⁶⁴. Высказанное ранее предположение об изомеризации Δ^4 -фосфоленов в эфиры γ -алкоксиалкенилфосфиновых кислот не подтвердилось⁶⁵⁻⁶⁷.

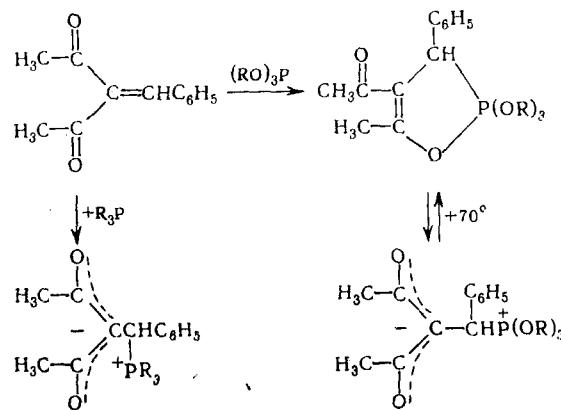
Пудовик и Батыева показали, что в реакциях α, β -непредельных альдегидов с анилидом дифенилфосфонистой кислоты продукты с фосфолановой структурой не образуются. Реакции, по-видимому, протекают с первоначальной атакой атомом азота углерода карбонильной группы и приводят к дифенил- α -ариламино- γ -арил (алкил) аллилфосфиноксидам²⁸:



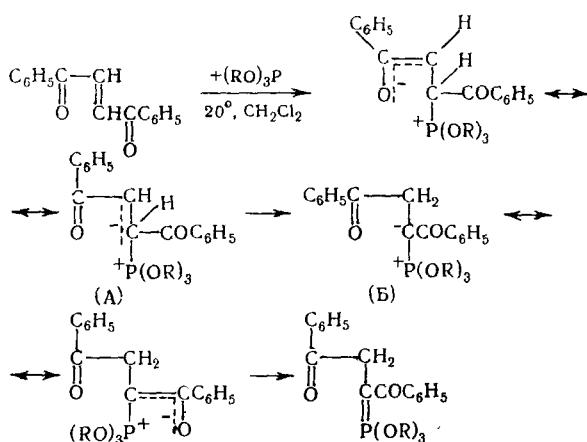
К весьма устойчивым 1,2-оксафосфоленам приводят реакции триалкилфосфитов с этилиденацитилацетоном, этилиден- и бензилиденацитоуксусными эфирами^{68,69}. При гидролизе происходит размыкание фосфоленовых циклов (А) и образуются енолы (Б), которые при перегонке в вакууме отщепляют молекулу спирта и переходят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



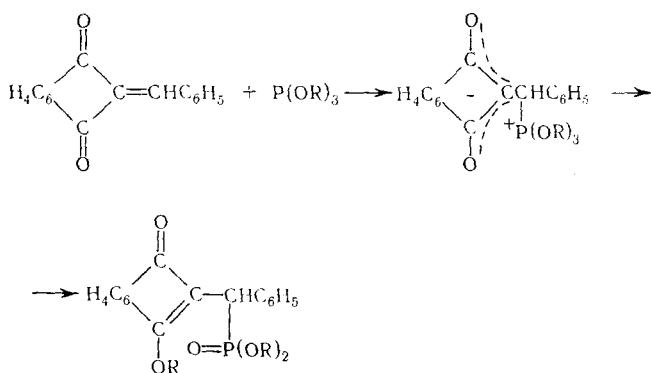
Устойчивые фосфолены с Р—С-связью в цикле получены также Рамиресом при реакции 3-бензилиден-2,4-пентандиона с триэтилфосфитом⁷¹, фенилфосфонитом и дифенилфосфинитом⁷². Изучение ЯМР-спектров растворов фосфоленов показало, что при +70° они находятся в равновесии с биполярными ионами, а при +125° полностью в биполярной форме. Устойчивые биполярные ионы образуются при реакции 3-бензилиден-2,4-пентандиона с третичными фосфинами⁷³:



Продукты взаимодействия триалкилфосфитов, фосфонитов и фосфинитов с дibenзоилэтиленом 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):



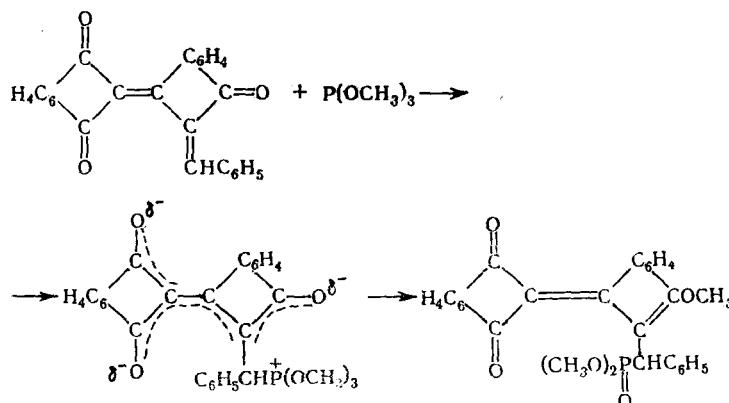
При реакции дibenзоилэтилена с триалкилфосфитом в спиртовом растворе и при повышенной температуре образуется сложная смесь продуктов, содержащая триалкилфосфат, 2,5-дифенилфuran, 1,2,3,4-тетрабензоилбутан и 1,2-дibenзоилэтан^{78, 79}. Продукты присоединения триалкилфосфитов к 2-бензилидениндандиону-1,3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



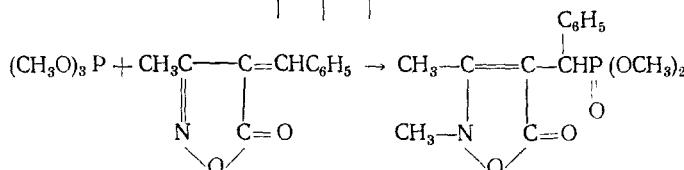
Аналогичная картина наблюдается и при взаимодействии trimетилфосфита с 2-бензилиден-3(2H)-тианафтенон-1,1-диоксидом^{82, 83}. Еще более устойчивые bipolarные ионы за счет удлинения сопряженной цепи и выравнивания электронной плотности образуются в результате реакций триалкилфосфитов с бензальбиноном⁸², 5-бензальбарбитуровой и 1,3-дифенил-5-бензальбарбитуровой кислотами⁸⁴ (см. стр. 811).

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

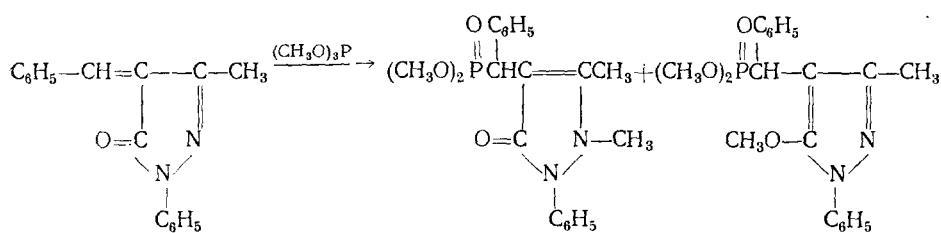
Гетероциклические карбонильные соединения, содержащие семициклическую двойную связь в α -положении к карбонильной группе, с триалкилфосфитами не образуют bipolarных ионов или фосфоленов. Реакция с 3-метил-4-бензилиден-изооксазолоном-5 протекает по систе-



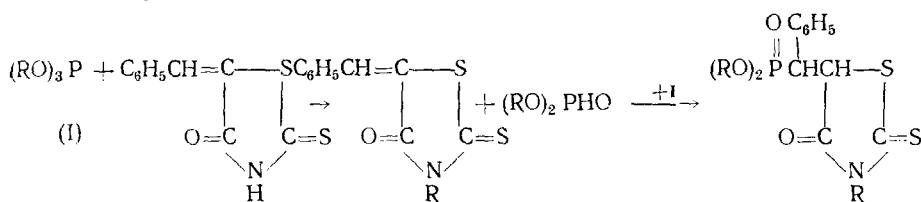
ме сопряженных связей $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ и приводит к фосфонатам⁸⁶:



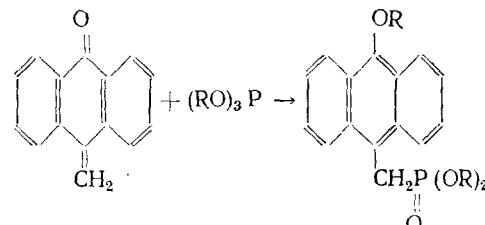
В случае 1-фенил-3-метил-4-бензилиденпиразолона-5 присоединение идет одновременно по $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-$ и $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ -связям⁸⁷:



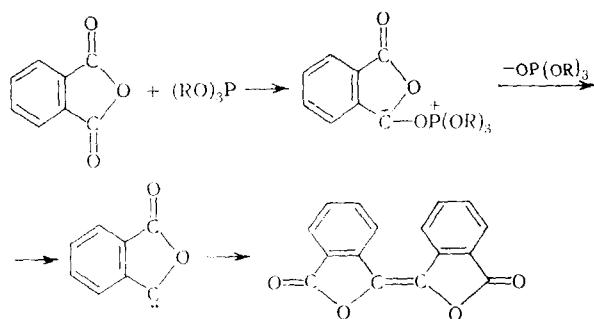
В реакции с бензилиденроданином наблюдалось его N-алкилирование, образующийся при этом диалкилфосфит присоединяется по бензилиденовой кратной связи⁸⁸:



Триалкилфосфиты реагируют с метиленантроном по сопряженной системе, включающей метиленовую группу⁸⁹:

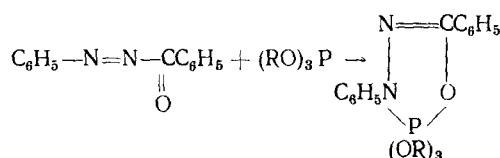


Фталевый ангидрид не реагирует с триалкилфосфитом при комнатной температуре, при длительном нагревании происходит образование бифталила⁹⁰. В этой реакции предполагается промежуточное образование карбена, который далее димеризуется в бифталил; альтернативный механизм включает образование эпоксида, восстановливающегося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

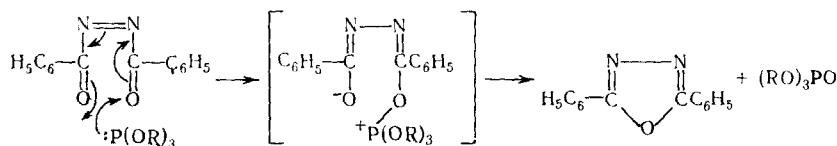


Аналогично и тиофталевый ангидрид подвергается восстановительной димеризации триэтилфосфитом с образованием *транс*-битиофталида⁹¹. Реакция тиофталевого ангидрида с *трист*(диметиламида)фосфитом протекает по иной схеме и приводит к смеси лактонов и тиолактонов⁹¹. Диметил- и дифенилмалеиновые ангидриды дают с триэтилфосфитом соответствующие бифурандионы⁹².

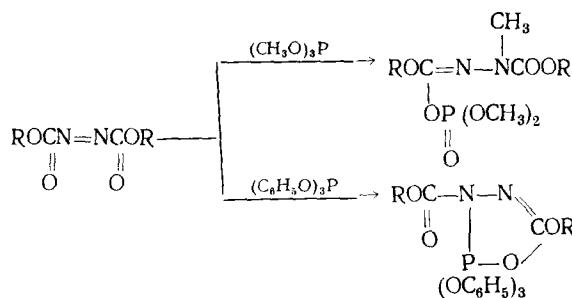
Как показали Б. А. Арбузов с сотрудниками, в образовании циклических фосфоранов может участвовать и сопряженная система $-\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{O}$ ^{93,94}:



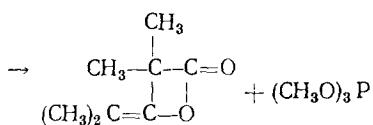
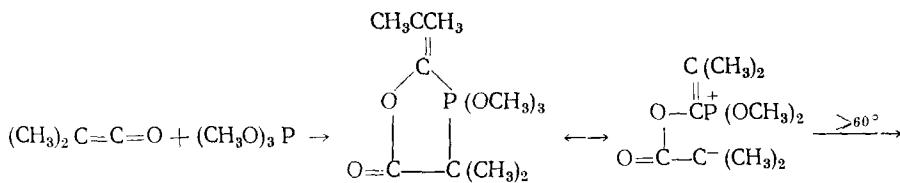
В реакции азодибензоила с триалкилфосфитами промежуточные биполярные ионы вследствие трудности замыкания семичленного фосфоранового цикла распадаются на триалкилфосфат и дифенилфуродиазол^{94, 95}:



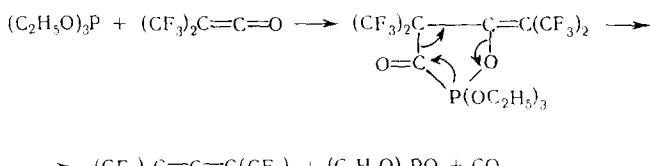
По данным Гинсбурга и Якубовича⁹⁵, в реакции диэтилового эфира азодикарбоновой кислоты с триметил- и трифенилфосфитами образуются линейные фосфаты и циклические фосфораны; их структура недавно была подтверждена методом ИК- и ЯМР-спектроскопии⁹⁴:



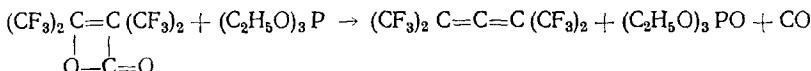
В реакцию с фосфитами легко вступают кетены, однако продукты присоединения большей частью неустойчивы и претерпевают дальнейшие превращения. Диметилкетен образует с trimетилфосфитом 2:1 аддукт циклической фосфорановой структуры, который при $+60^\circ$ превращается в димер диметилкетена и trimетилфосфит^{96,97}:



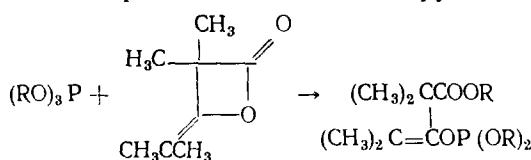
Фосфорановую структуру имеет, по-видимому, и продукт взаимодействия триэтилфосфита с дифенилкетеном⁹⁶⁻⁹⁸. *Bis*(трифторметил)кетен дает с триэтилфосфитом тетра-*bis*-(трифторметил)аллен, триэтилфосфат и окись углерода⁹⁹:



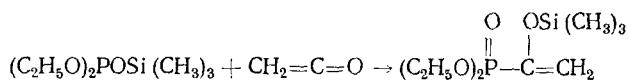
Возможно, первой стадией в этой реакции является образование β -лактон-димера, так как этот димер образует с триэтилфосфитом те же продукты⁹⁹:



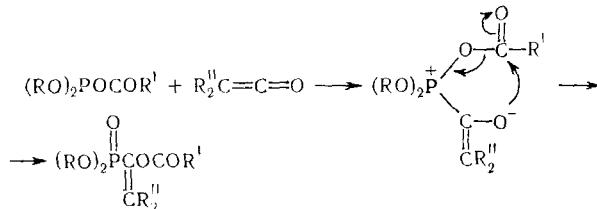
Димеры диметилкетена образуют с триалкилfosфитами 1:1 аддукты с трехвалентным атомом fosфора. Реакции сопровождаются раскрытием кольца и миграцией алcoxильной группы¹⁰⁰:



Очень легко реагируют с кетеном триалкилсиллдиалкилфосфиты²¹:



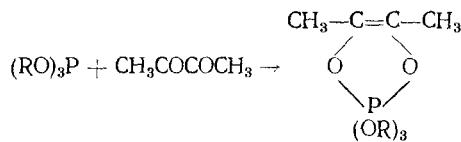
Реакции смешанных ангидридов диалкилфосфористых и карбоновых кислот с кетеном и дифенилкетеном протекают с образованием эфиров α -ацилоксивинилфосфоновых кислот^{101, 102}:



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

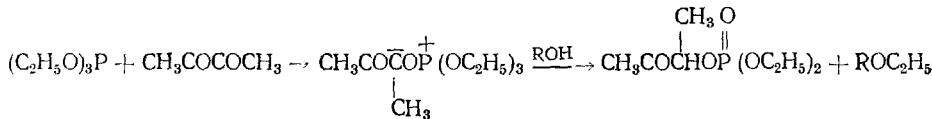
1. Реакции с α -дикетонами

Реакции триалкилфосфитов с α -дикарбонильными 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-диоксафосфоленов^{107, 108}:



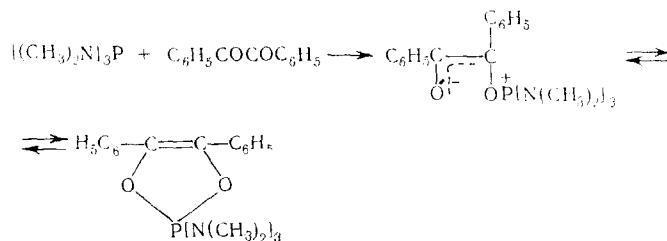
1,3,2-Диоксафосфолены образуются при взаимодействии триалкилфосфитов с бензилом, фенантренхиноном^{109, 110}, 2,3-пентандионом^{106, 107, 111}, дифенилкетоном¹¹², фенилглиоксалем¹¹², 1,2-нафтохиноном^{109, 113}, 1,2-циклогександионом¹¹⁴, метилфенилглиоксалем¹¹⁵, α -хлоранилом¹⁰⁹, а также при реакции диалкиламинофосфитов,monoамидов фенил- и метилфосфинистых кислот с диацетилом^{24, 116}, бензилом^{46, 117} и 1,2-циклогександионом¹¹⁸. Циклические фосфиты и аминофосфиты образуют с α -дикетонами устойчивые спиродиоксафосфолены^{5, 119–121}.

Реакции триалкилфосфитов с α -дикетонами в протонодонорных растворителях приводят к соответствующим фосфатам, что является подтверждением образования промежуточных биполярных ионов в этих реакциях¹²²:

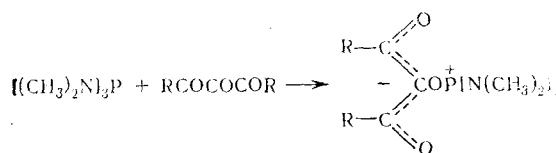


В ряде случаев удалось показать, что 1,3,2-диоксафосфолены находятся в равновесии с биполярными ионами. Так, *тристриалкиламинофосфиты* образуют с бензилом 1:1 аддукт диоксафосфоленовой структуры, которая в растворителе находится в равновесии с открытой биполярной

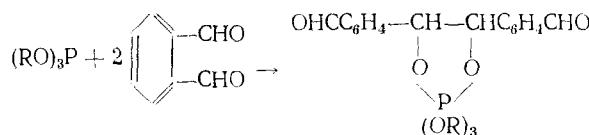
формой. Эти данные получены на основании изучения спектров ЯМР ^{31}P 120, 121, 123.



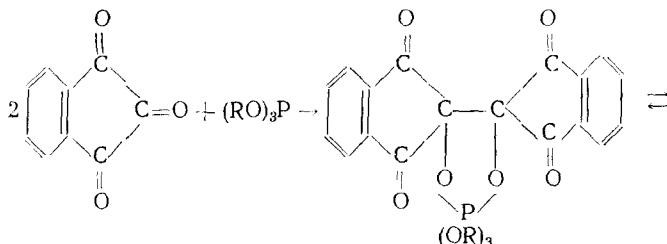
В бензole в основном образуется 1,3,2-диоксафосфолен, в метиленхлориде равновесие смещено в сторону открытой биполярной формы^{5, 121}. Только в биполярной форме образуются продукты в реакции *tris*-(диалкил)амидофосфита с дибензоилкетоном¹²⁴, 9,10-фенантренхиноном¹²⁴:

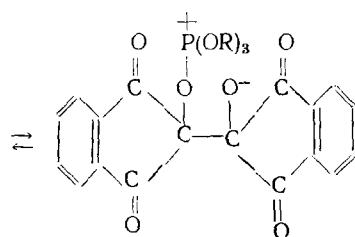


В реакциях *трис*(диалкил)амидофосфитов с поликарбонильными соединениями циклическая фосфорановая структура преобладает перед биполярной при переходе от α -дикетонов к α -хинонам и трикетонам. Увеличение степени делокализации отрицательного заряда на атоме углерода благоприятствует образованию открытой биполярной формы¹²¹. Устойчивость диоксафоленовой структуры возрастает при переходе от ациклических амидофосфитов к 5-членным циклическим амидофосфитам¹²⁵. При реакции триалкилфосфитов с аценафтохиноном¹²⁶, изатином¹²⁷, 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:

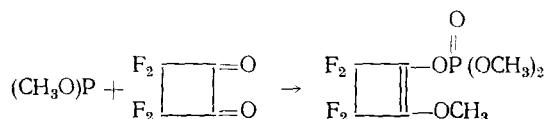


В случае индантриона 1,3,2-диоксафосфоланы находятся в равновесии с биполярными ионами¹²⁹:

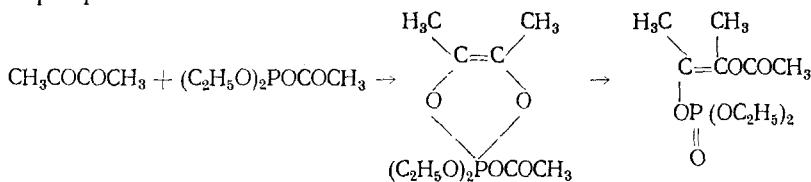




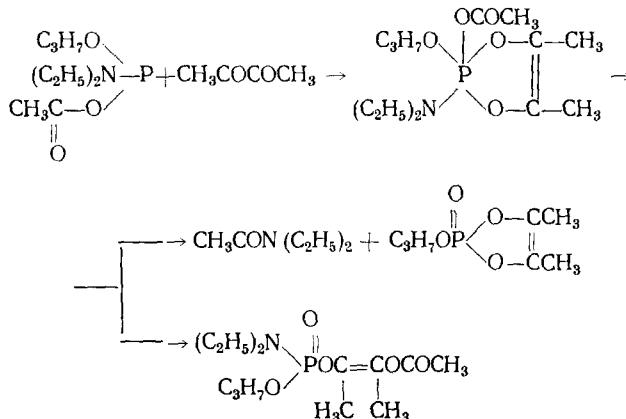
При реакциях триалкилфосфитов с аллоксаном¹³⁰ и тетрафтор-1,2-цикlobутандионом⁴⁸ промежуточные биполярные ионы стабилизируются в результатеdealкилирования в енолфосфаты:



Диалкилацетилфосфиты реагируют с α -дикетонами, аналогично триалкилфосфитам и амидофосфитам. Методом ЯМР³¹Р был уловлен промежуточный продукт присоединения диэтилацетилфосфита к диацетилу—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 -диолфосфата^{36, 131}:

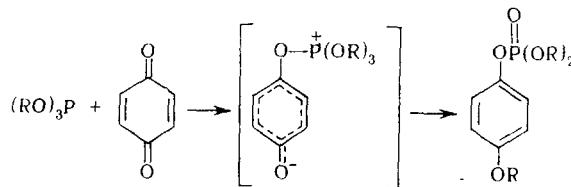


При взаимодействии амидоацетилфосфитов с α -дикетонами протекают две конкурирующие реакции; преимущественной является реакция, приводящая к сохранению диоксафосфоленового цикла³⁶:

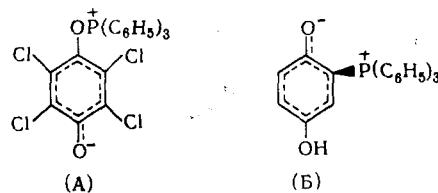


Значительный интерес представляют реакции триалкилфосфитов с *p*-хинонами. *p*-Бензохинон, 2,5-диметилбензохинон, дурохинон, 1,4-нафто-

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



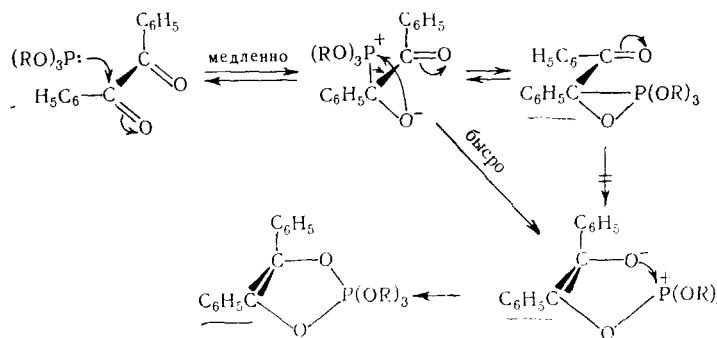
Промежуточные биполярные ионы выделены не были ввиду быстрого перехода их в эфиры фосфорной кислоты. Устойчивый биполярный ион с Р—O—C-связью образуется при взаимодействии трифенилфосфина с хлоранилом (A), а при реакции трифенилфосфина с *p*-бензохиноном образуется биполярный ион с Р—C-связью (Б) ^{142,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



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

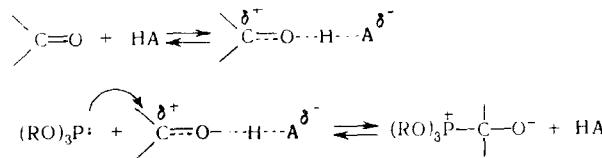
Кинетическое изучение реакции триалкилфосфитов с бензилом спектрофотометрическим методом в безводном диоксане и бензole показало, что она является реакцией 2-го порядка с энергией активации 8,41 ккал/моль и энтропией активации $-47,5$ э. ед.¹⁴⁵. Скорость реакции увеличивается в ряду триалкилфосфитов: $(\text{MeO})_3\text{P} < (\text{втор.-BuO})_3\text{P} < (\text{EtO})_3\text{P} < < (\text{i-PrO})_3\text{P}$, что находится в соответствии с возрастанием нуклеофильности в них атома фосфора.

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

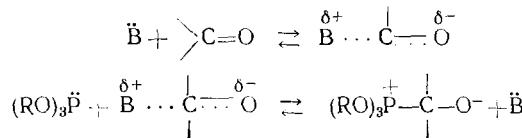


Изучение атаки атома фосфора на углерод карбонильной группы определяет скорость реакции. При добавлении кислоты за счет образования водородной связи происходит активация карбонильной группы и

скорость реакции возрастает:



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

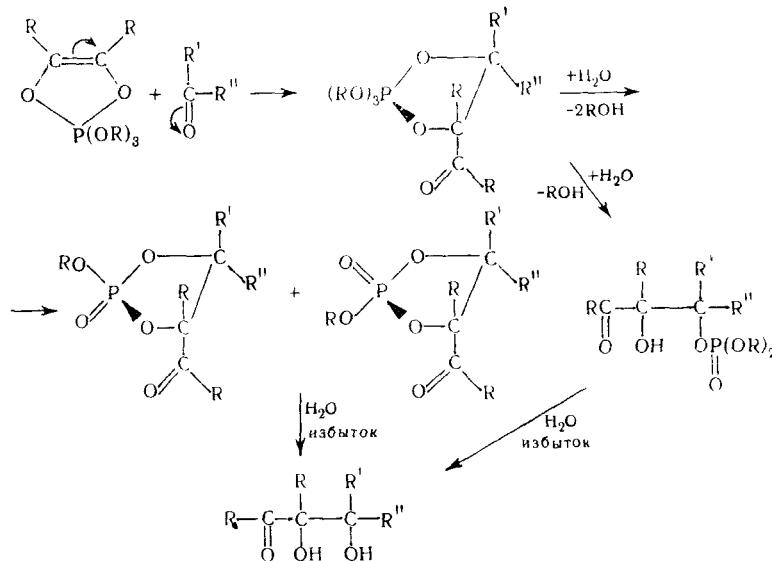


Низкое значение энергии активации показывает, что в стадии, определяющей скорость реакции, не требуется большой энергии и, вероятно, не происходит разрыва Р—С-связи. Большое отрицательное значение энтропии активации указывает на высокую степень ориентации переходного состояния. Относительно малая зависимость 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 фосфоре. Перегруппировка иона с промежуточным образованием трехчленного цикла менее вероятна, так как энергетический барьер для полного разрыва Р—С-связи более высок.

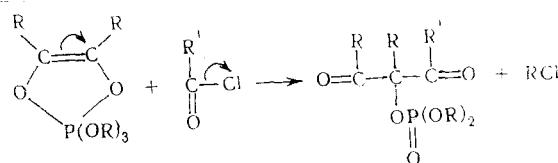
Однако в вопросе о механизме реакций фосфитов, амидофосфитов и смешанных ангидридов с дикарбонильными соединениями пока еще нет общего мнения. Наряду с представлениями о первоначальной атаке атомом фосфора углерода карбонильной группы с последующей изомеризацией биполярного иона с Р—С-связью, развитыми в рассмотренной выше работе¹⁴⁵ 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 неносредственным образованием Р—О—С-связи. Наиболее вероятна такая атака в реакциях фосфитов с хинонами, а также в реакциях *трист(диалкил)-амидофосфитов с α-дикарбонильными соединениями*¹⁸. Имеются мнения и о возможности синхронного или почти синхронного переноса неподеленной пары электронов фосфора на сопряженную систему α-дикетона с последующим принятием π-электронов на свои d-орбитали. В зависимости от группы, окружающих фосфор, последний может в начальном акте реакции проявлять как нуклеофильные, так и электрофильные свойства¹³¹. 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-дикетонов¹⁵¹,monoальдегидов^{151–153}, фталевого, терефталевого¹⁵⁴ альдегидов, монокетонов¹⁵⁵, α,β-ненасыщенных альдегидов^{156, 157}, фенилизоцианата¹⁵⁸, *p*-хинонов¹⁵⁹, кетена¹⁶⁰ 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 группеmono- 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}:



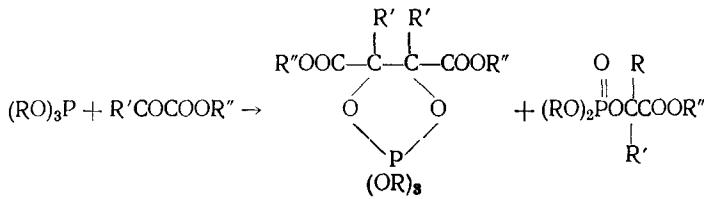
При фотооблучении 1,3,2-диоксафосфолены подвергаются распаду на триалкилфосфит, α -дикетон и триалкилфосфат¹⁶⁷. При действии на них избытком триалкилфосфита при 215° образуются триалкилфосфат и ди-арил- или алкиларилакетилены⁹⁸. В реакциях со спиртами имеет место частичный обмен радикалов в алcoxильных группах¹⁶⁸.

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

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

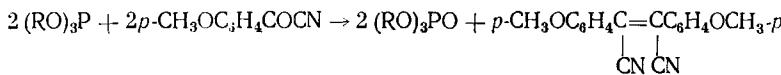
Значительный интерес представляют реакции производных кислот трехвалентного фосфора с карбонильными соединениями, в которых карбонильная группа активирована электроноакцепторными заместителями. Исследованиями авторов этой статьи показано, что реакции триалкилфосфитов с эфирами пировиноградной, глиоксиловой и мезоксалевой 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}:

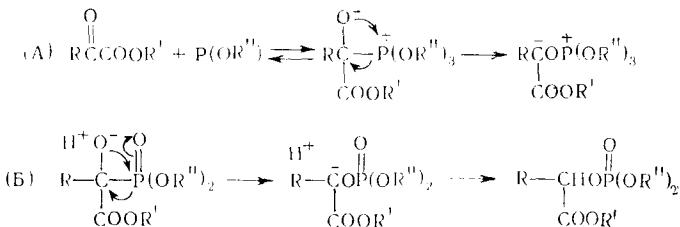


где $R' = H, CH_3, COOAlk$, $R, R'' = Alk$.

Рамирец в реакциях триалкилфосфитов с пировиноградным¹⁷² и мезо-оксалевым эфирами⁵ наблюдал образование только диоксафосфоланов. Кнунянц с сотр. доказали образование 1,3,2-диоксафосфоланов в реакции фосфитов с эфирами трифтормировиноградной кислоты¹⁷³ 2 : 1. Аддукты диоксафосфолановой структуры образуются и при реакции триалкилфосфитов с нитрилами бензоил-, *p*-нитро-, *p*-хлор- и *p*-метилбензоилмуравьиных кислот¹⁷⁴. В случае нитрила *p*-анизоилмуравьиной кислоты продукт присоединения неустойчив, в результате реакции выделяются триалкилфосфат и α, α -дициан-*p*,*p*'-диметоксистильбен¹⁷⁴:

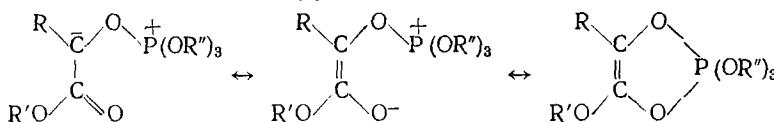


Нами было высказано мнение^{146, 147}, что в реакциях триалкилфосфитов с α -кетокарбоновыми эфирами лимитирующим процессом является нуклеофильная атака неподеленных электронов атома фосфора на атом углерода карбонильной группы как на наиболее электрофильный центр молекулы, в результате чего образуется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

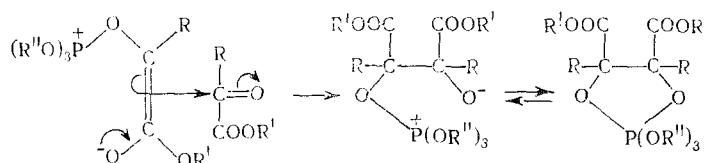


Определенное подтверждение этого механизма нашел в упоминавшейся выше работе¹⁴⁵, в которой изучена кинетика реакции триалкилфосфитов с бензилом. Однако прямых доказательств такого механизма пока еще нет, что не позволяет полностью исключить возможность протекания этих реакций и по кислородному атому карбонильной группы. Дальнейшая стабилизация образующегося биполярного иона с Р—О—С-связью может происходить в двух направлениях: а) возможен переход этого иона в более устойчивую енолят-фосфониевую систему с определенным

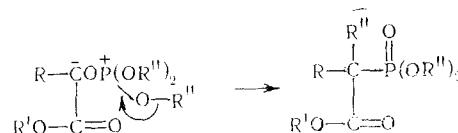
вкладом пентаковалентной структуры²:



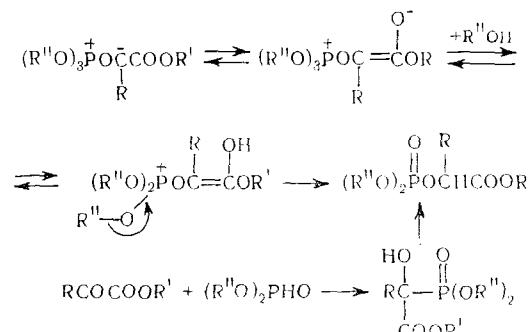
В результате атаки атома углерода енолятной группы на карбонильную группу второй молекулы α -кетоэфира образуется новый биполярный ион, который стабилизируется в 1,3,2-диоксафосфолан:



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



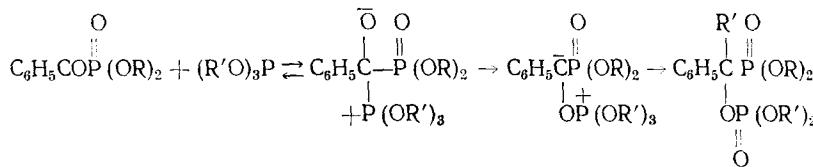
При проведении реакций триалкилфосфитов с пировиноградными эфирами в протонодонорных растворителях (уксусная кислота, метанол) биполярные ионы стабилизируются посредством протонирования с последующим деалкилированием в соответствующие фосфаты; образования диоксафосфоланов не наблюдается¹⁷⁷:



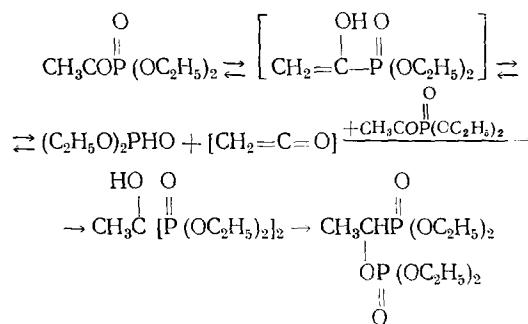
Образующиеся фосфаты оказались идентичны таковым, полученным при изомеризации диалкил- α -окси- α -карбалкоксиалкилфосфонатов¹⁷⁸. Склонность к образованию фосфоланов в реакциях фосфитов с карбонильными соединениями зависит от строения карбонильного соединения и уменьшается в ряду: $\text{RCOCOOR}' > \text{HCOCOOR}' > \text{R}'\text{OOC}-\text{CO}-$

$\text{COOR}' \gg \text{RCOP}(\text{OR}')_2$. Эфиры α -кетофосфоновых кислот отличаются малой реакционной способностью в реакциях с триалкилфосфитами, они не образуют продуктов фосфоланового типа. Эфиры бензоилфосфоновых кислот реагируют с триалкилфосфитами при длительном нагревании реагентов. В отличие от ранее опубликованных данных¹⁷⁹, авторы статьи показали, что стабилизация промежуточных биполярных ионов происходит

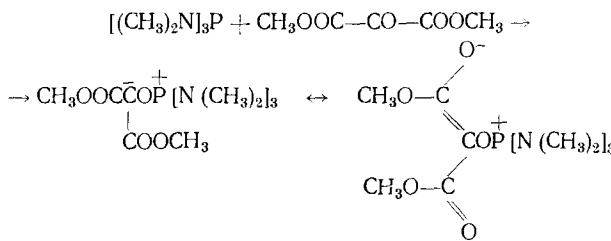
в результате их внутримолекулярного деалкилирования и перехода в диалкил- α -фенил- α -диалкилоксифосфонаты¹⁸⁰:



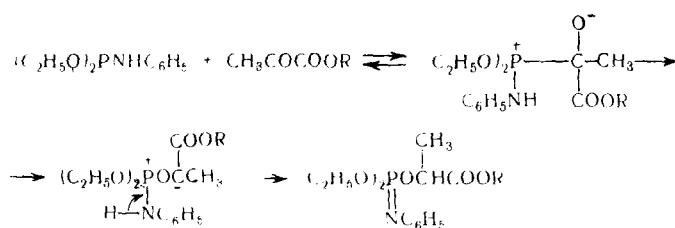
Аналогично протекают реакции фосфитов с α -ацетофосфоновым эфиром¹⁸¹. При более высокой температуре доминирует термическое расщепление α -ацетофосфонового эфира и образование диэтил- α - (диэтоксифосфоно) этилфосфата¹⁸¹:



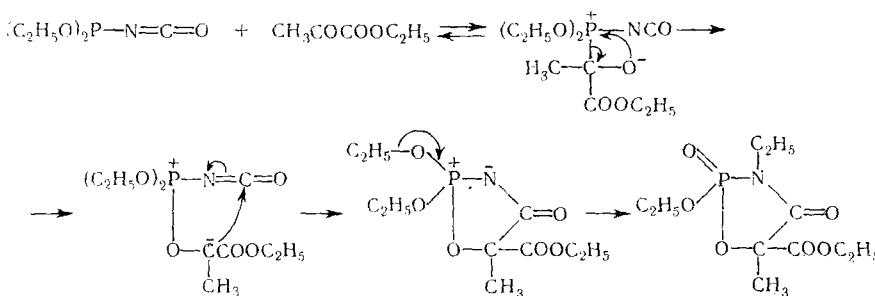
Направление реакции зависит и от строения производного трехвалентного фосфора. Так, при переходе от триалкилфосфитов к амидофосфитам и аминофосфинам снижается склонность к образованию диоксафосфоланов^{169, 182}. Одной из причин, обусловливающих это снижение, могут быть пространственные препятствия, возникающие в тригонально-бипирамидальной конфигурации и возрастающие при замене аллоксильных заместителей у фосфора диалкиламильными. Это приводит к уменьшению устойчивости фосфолановой структуры по сравнению с открытой биполярной формой. В соответствии с этим продукт присоединения *tris*(диалкил)амидафосфита к мезоксалевому эфиру существует в виде биполярного иона¹²⁴, а не в виде фосфолена, как утверждали ранее¹⁸³:



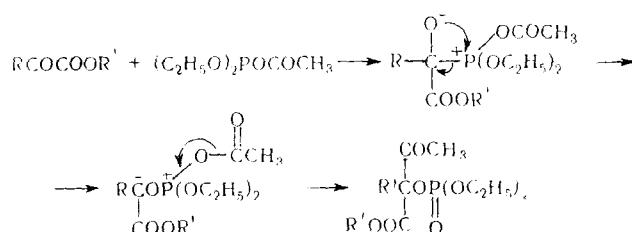
При реакции *tris*(диалкил)амидафосфитов с пировиноградным и глиоксиловым эфирами были выделены лишь продукты окисления¹⁸⁴. Образование 1,3,2-диоксафосфоланов не наблюдалось и при реакции эфиров пировиноградной кислоты с диалкиламильофосфитами. В этом случае биполярные ионы стабилизируются благодаря миграции протона анилидогруппы к карбаниону в диалкил- α -карбоксиалкил-*N*-фениламидафосфаты¹⁸⁵:



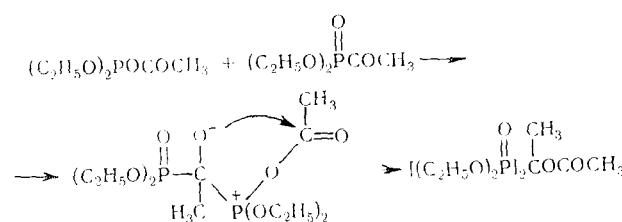
Как показали авторы статьи, эфиры пировиноградной кислоты энергично реагируют и с изоцианатом диэтилфосфористой кислоты. В этом случае стабилизация биполярного иона происходит в результате атаки карбаниона на электрофильный атом углерода изоцианатной группы и приводит к замыканию пятичленного цикла.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



Смешанные ангидриды фосфористой и карбоновых кислот взаимодействуют с эфирами α -кетокарбоновых кислот только в одном направлении с образованием замещенных дикарбонильных фосфатов. 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(диэтокси-фосфоно)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 a. 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. De Sombre, *Topics in Phosphorus Chemistry*, M. Grayson and E. J. Griffith Editors, Inters. Publ. N. Y., 1964, T. 1, стр. 57.
7. B. A. Агбузов, *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. Зороastrова, 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. Кислицина, А. Н. Пудовик, *ЖОХ*, **41**, 1992 (1971).
38. A. C. Poshkus, J. E. Negweh, *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. Gray, G. E. Gymer, A. W. Oppenheim, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 1735.
43. Н. П. Гамбариан, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 1526.
44. Е. М. Рохлин, Ю. В. Зейфман, Ю. А. Чебурков, Н. П. Гамбариан, 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. Simmonds, *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. Kumatoto, T. Nagaoka, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 5563.
52. Haus-Georg Henning, Там же, **1966**, 2585.
53. T. Mukaijama, T. Nagaoka, S. Fukuyama, Там же, **1967**, 2461.
54. T. Mukaijama, H. Nambu, M. Okamoto, *J. Org. Chem.*, **27**, 3651 (1962).
55. А. Н. Пудовик, Э. С. Батырева, *ЖХХ*, **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, *ЖХХ*, **28**, 3056 (1958).
58. G. H. Bird, 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. Hague, *Tetrahedron*, **22**, 2561 (1966).
65. Г. Камай, В. А. Кухтий, *ДАН*, **112**, 868 (1957).
66. Г. Камай, В. А. Кухтий, *ЖХХ*, **27**, 2376 (1957).
67. Г. Камай, В. А. Кухтий, 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. Кухтий, К. М. Орехова, *ЖХХ*, **30**, 1526 (1960).
79. R. C. Hague, 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. Yamamoto, 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, *ЖХХ*, **30**, 2854 (1960).
96. W. G. Bentruide, W. D. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5924 (1968).

97. E. U. Elam, *J. Org. Chem.*, **32**, 215 (1967).
98. F. Mukaijama, H. Nambu, F. Kumatotto, Там же, **29**, 2243 (1964).
99. Ю. Е. Аронов, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнуниц, Изв. АН СССР, ОХН, **1967**, 1758.
100. W. G. Bentruide, 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); С. А., **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); С. А., **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. Kop, *J. Org. Chem.*, **33**, 2942 (1968).
140. E. C. Ladd, M. B. Нагуев, Ам. пат. 2609376 (1952); С. А., **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); С. А., **54**, 19598 (1960).
145. Yoshiro Ogata, Mitsuji 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. Mitra, *Там же*, **88**, 492 (1961).
167. W. G. Bentruide, *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. Куняянц, Н. П. Гамбарян, В. В. Тюленева, *Изв. АН СССР, ОХХ*, **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. Cadogan, B. J. Bungay, *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. Терентьевна, *Там же*, **39**, 337 (1969).
183. R. Burgada, 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).