

УДК 547.241 : 547.316.3; 547.451

**АМИНОАЛКИЛЬНЫЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ*****К. А. Петров, В. А. Чаузов и Т. С. Ерохина***

В обзоре приведены данные по способам получения аминокильных соединений фосфора (методами преобразования функциональных групп и аминокильирования соединений трехвалентного фосфора), их физическим и химическим свойствам, а также кратко освещены направления практического использования веществ этого типа.

Библиография — 528 наименований.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение . . . . .	2045
II. Методы синтеза . . . . .	2045
III. Физические и химические свойства . . . . .	2063
IV. Применение аминокильных фосфорорганических соединений . . . . .	2072

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Аминокильные фосфорорганические соединения используются в качестве комплексообразователей с хелатными свойствами, экстрагентов, гербицидов, инсектицидов, моющих средств, фармацевтических препаратов, ионообменников и т. д. В настоящее время для их синтеза предложен ряд оригинальных методов. Между тем, в отечественной и зарубежной печати нет обзорных статей, посвященных химии соединений этого класса. Указанные обстоятельства, а также потенциальная перспективность рассматриваемых соединений в смысле их практической и теоретической значимости послужили основанием для публикации настоящего обзора.

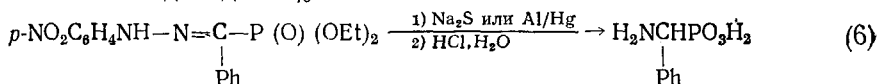
**II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА**

Для аминокильных фосфорорганических соединений предложено много разнообразных методов синтеза, причем некоторые из них отличаются простотой и могут быть использованы для получения таких соединений в больших количествах. По исходным веществам и особенностям введения аминокильных групп все методы синтеза целесообразно разделить на две группы. К первой группе относятся методы, аналогичные тем, которые применяются для введения аминокильных групп в любые органические соединения. Эти методы основаны на преобразовании различных функциональных групп фосфорорганических соединений в аминокильную; такие реакции классифицируются как реакции аминокильирования фосфорорганических соединений без образования новых фосфоруглеродных связей.

Ко второй группе относятся методы, специфические для фосфорорганических соединений, приводящие к образованию фосфоруглеродных связей. Эти методы классифицируются как аминокильирование соединений фосфора с образованием фосфоруглеродных связей.

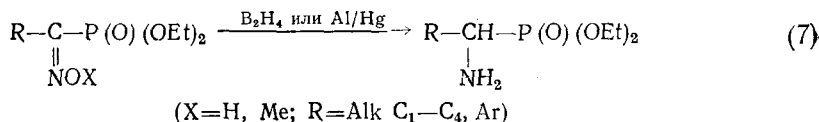
Другие методы синтеза рассматриваемых веществ основаны на восстановлении азотсодержащих органических соединений фосфора. Так, восстановлением *p*-нитрофенилгидразона диэтилового эфира бензоилфосфоновой кислоты сульфидом натрия или, лучше, амальгамой алюми-

ния и последующим гидролизом получена  $\alpha$ -аминобензилфосфоновая кислота<sup>12, 13</sup> с выходом до 50%:

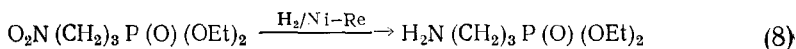


Восстановление *p*-нитрофенилгидразона диэтилового эфира формилфосфоновой кислоты цинком в уксусной кислоте и последующий гидролиз приводят к аминометилфосфоновой кислоте<sup>6</sup>.

Оксимы и *o*-метилоксимы  $\alpha$ -кетопосфонатов также восстанавливаются до  $\alpha$ -аминофосфонатов<sup>14, 15</sup>:

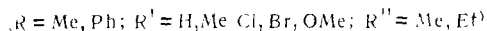
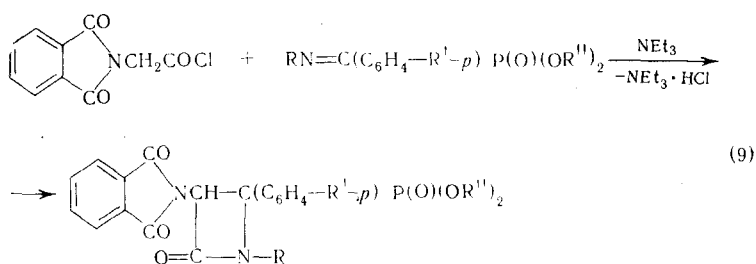


Выходы целевых продуктов в этом случае составляют 48—90%. Описано каталитическое восстановление водородом  $\alpha$ -нитробензилдифенилфосфиноксида до  $\alpha$ -аминобензилдифенилфосфиноксида с 50%-ным выходом<sup>16</sup>. Использование относительно более доступных  $\beta$ - и  $\gamma$ -нитроалкилфосфонатов является удобным методом синтеза  $\beta$ - и  $\gamma$ -аминоалкилфосфонатов<sup>17–22</sup>. Так, восстановление диэтилового эфира  $\gamma$ -нитропропилфосфоновой кислоты водородом над никелем Ренея при нормальном давлении приводит к диэтиловому эфиру  $\gamma$ -аминопропилфосфоновой кислоты с 82%-ным выходом<sup>17</sup>:



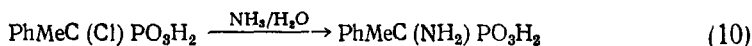
2-Нитро-1-фенилэтилдифенилфосфин восстановлен алюмогидридом лития до 2-амино-1-фенилэтилдифенилфосфина<sup>23</sup>. При восстановлении цианалкилфосфорорганических соединений получены фенил-бис-3-аминопропилфосфин<sup>24</sup> и  $\omega$ -аминоэтил (пропил) фосфонаты<sup>4</sup>.

Взаимодействием  $\alpha$ -иминофосфонатов с фталилглицинхлоридом в присутствии триэтиламина получают<sup>25</sup> 4-диалкоксифосфинилацетидины-2 с выходами 17—40%:

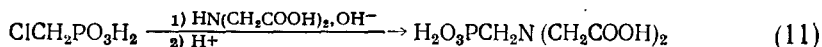


Все рассмотренные методы страдают рядом недостатков, главными из которых являются: малая доступность исходных веществ, во многих случаях невысокие выходы целевых продуктов и большие ограничения при синтезе сложных аминоалкилфосфорорганических соединений. По упомянутым причинам эти методы относятся к числу второстепенных и редко применяются.

Более важным, по сравнению с перечисленными, является метод синтеза аминоксифосфорорганических соединений по Гофману, заключающийся в алкилировании галоидалкилфосфорорганическими соединениями аммиака и аминов. Таким способом (действием водного раствора аммиака на 1-фенил-1-хлорэтилфосфоновую кислоту при 20°) получена 1-фенил-1-аминоэтилфосфоновая кислота<sup>12</sup> с выходом 12%:

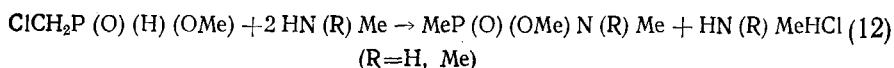


Для фосфорилирования часто используют хлорметилфосфоновую кислоту. Например, взаимодействием ее с иминобисуксусной кислотой в щелочной среде получена диоксифосфинилметиламинобисуксусная кислота<sup>26</sup>:



Сравнением данных по взаимодействию хлорметилфосфоновой и хлоруксусной кислот с водными растворами аммиака установлено, что в первом случае по причине пассивирующего действия фосфинильной группы атом хлора менее подвижен, чем во втором<sup>27</sup>. Еще менее активны в этой реакции эфиры галоидметилфосфоновых кислот<sup>27, 28</sup>. Однако при проведении реакций хлорметилфосфоновой кислоты с высококипящими аминами<sup>26, 29</sup>, например, этилендиамином, в воднощелочном растворе (рН среды 10—11) при 90—100° или еще лучше в присутствии катализатора — солей двухвалентной меди<sup>29, 30</sup> — можно с выходами от 25 до 90% получать аминоксифосфоновые и полифосфоновые кислоты. Для выделения и очистки этих кислот используют их свинцовые соли или ионообменные смолы.

В реакцию фосфоалкилирования аминов вовлекались помимо хлорметилфосфоновой кислоты бихлорметилфосфиновая<sup>31, 32</sup>, хлорметилфосфонистая<sup>33</sup> и иодметилфенилфосфиновая<sup>34</sup> кислоты, эфиры и амиды бихлорметилфосфиновой кислоты<sup>35</sup>, хлорметилдифенил(бензил)фосфиноксиды<sup>36, 37</sup>, метил-бис-хлорметилфосфиноксид<sup>38</sup> и трис-хлорметилфосфин<sup>39</sup>. В последнем случае вместо замещения протекает псевдоаллильная перегруппировка и образуется метил-бис-хлорметилфосфиноксид. Близкая по характеру перегруппировка наблюдается при действии аминов на метиловый эфир хлорметилфосфонистой кислоты<sup>40</sup>:



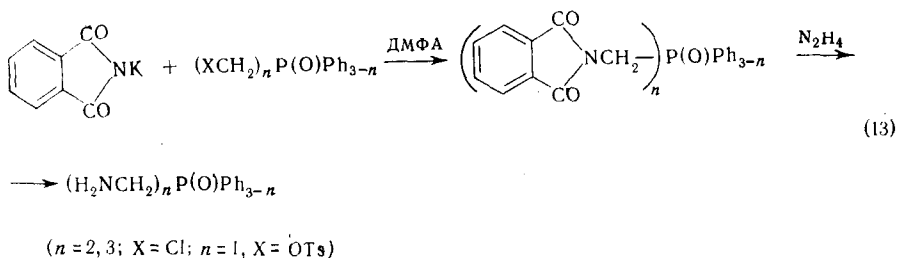
В качестве аминов в реакцию вводили: аммиак<sup>33, 36, 37, 39</sup>, алифатические амины<sup>31, 32, 34, 35, 38</sup>, алкиленди- и полиамины<sup>29, 30, 41—48</sup>, ароматические амины<sup>31, 32, 49</sup>, полиэтиленмин<sup>50</sup>, алканол- и полиалканолламины<sup>51—53</sup>, гетероциклические амины<sup>54—56</sup>. Этиленмин в эту реакцию ввести не удалось<sup>57</sup>. Фосфоалкилирование третичных аминов приводит к аммонииалкилфосфорорганическим соединениям<sup>58, 59</sup>.

Использование в качестве фосфоалкилирующих средств ω-галогеналкилфосфонатов<sup>57, 60—66</sup> и -фосфоновых кислот<sup>12, 31, 67</sup> приводит к соответствующим ω-аминоалкилфосфорорганическим соединениям с удовлетворительными выходами. Соли β-аминоэтилтриалкил(арил)фосфония могут быть получены действием вторичных аминов на соли β-арилоксиэтилтриалкил(арил)фосфония в диметилсульфоксиде<sup>68, 69</sup>.

Существенным недостатком рассматриваемого метода, как и вообще алкилирования по Гофману, является образование трудноразделимой смеси веществ. Однако доступность исходных продуктов и, в первую очередь, хлорметилфосфоновой кислоты, а также широкий спектр применяемых аминов и простота условий синтеза позволяют отнести этот

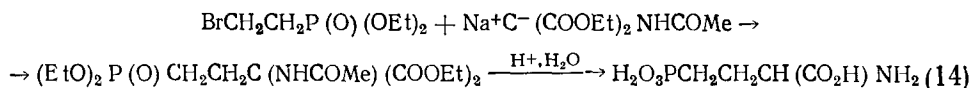
метод к перспективным.

Некоторые незамещенные аминоалкильные производные фосфора удобно получать по Габриэлю. Так, в реакцию с фталимидом калия в диметилформамиде вводили трисхлорметил-<sup>70, 71</sup>, бисхлорметилфенил-<sup>72</sup> и тозил оксиметилдифенилфосфиноксиды<sup>73</sup>:

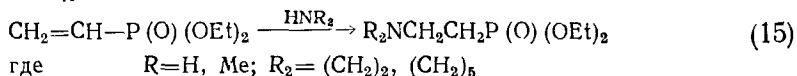


Соответствующие фталимидометилфосфиноксиды, образующиеся с выходами 46—81%, обработкой гидразином легко превращаются в аминометилфосфиноксиды с выходами 70—95%.

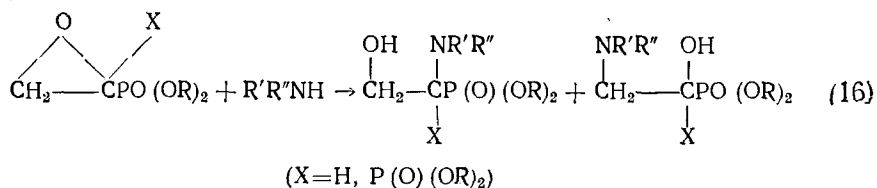
Фосфонэтирование натриевого производного диэтилового эфира β-ацетамидомалоновой кислоты привело после гидролиза к γ-амино-γ-карбоксипропилфосфоновой кислоте с 46%-ным выходом<sup>1</sup>:



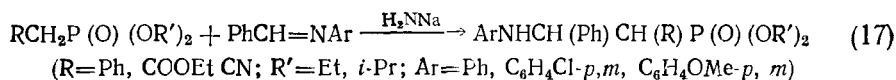
Специфическим методом синтеза β-аминоалкилфосфонатов является присоединение аминов к винилфосфонатам<sup>57, 61, 63, 74–79</sup>. Так, реакцией диэтилвинилфосфоната с рядом аминов в присутствии катализатора — этилата натрия — и в его отсутствие при нагревании получены соответствующие диэтиловые эфиры β-аминоэтилфосфоновых кислот<sup>74, 76</sup> с выходами 53—83%:



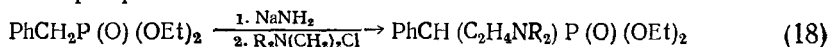
В эту реакцию вводили также эфиры винилтиофосфоновой кислоты<sup>80</sup>, амиды винилфосфоновой и тиофосфоновой кислот<sup>81</sup>, кислые эфиры винилфосфонистой кислоты, винилфосфониты<sup>82</sup>, винилфосфинаты, винилфосфины<sup>82–84</sup>, винилфосфиноксиды<sup>83–86</sup> и соли триалкил(арил)винилфосфония<sup>87–89</sup>. Во всех случаях присоединение аминогруппы протекает по β-углеродному атому винильной группы, причем увеличение электронодонорных свойств заместителей при атоме фосфора существенно снижает скорость реакции. Присоединение литийамидов к дифенилвинили и дифенилаллилфосфину, 1-фенилфосфоринену-3 и 1-фенил-3,4-диметилфосфолу-3 также приводит после гидролиза к β-аминоалкилфосфинам<sup>90</sup>. Эпоксидэтилфосфонаты и дифосфонаты легко реагируют с аминами с образованием смеси 1-амино-2-окси- и 1-окси-2-амино-изомеров<sup>91, 92</sup>:



Фосфонаты с активной метиленовой группой в присутствии кислотных или основных катализаторов легко присоединяются к азометинам с образованием  $\beta$ -аминоалкилфосфонатов<sup>93-98</sup>. Выходы по этому методу<sup>93, 94</sup>, напоминающему первую стадию реакции Р—О олефинирования, составляют 32—88%.



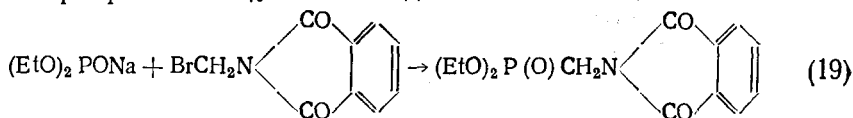
Аналогичным образом реагирует с основаниями Шиффа дифенилбензилфосфиноксид<sup>99</sup>. Алкилированием бензилфосфонатных карбанионов диалкил-2-хлорэтиламинами получены соответствующие  $\alpha$ -фенил- $\gamma$ -аминопропилфосфонаты<sup>100</sup>:



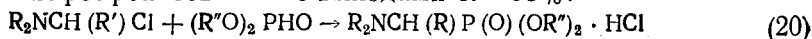
## 2. Аминоалкилирование соединений фосфора с образованием фосфоруглеродных связей

Общим признаком этой группы методов образования аминоалкилфосфорорганических соединений является применение в качестве одного из компонентов реакций соединений трехвалентного фосфора, включая таутомерные Р—Н-кислоты. По механизму эти превращения, вероятно, имеют сходство с широко используемыми в химии фосфора реакциями образования фосфоруглеродных связей — реакциями Михаэлиса — Беккера, Арбузова и присоединения соединений трехвалентного фосфора к системам с краткими связями.

**Реакции Михаэлиса — Беккера и Арбузова.** Реакции диалкилфосфитов и натрий(калий) фосфитов с  $\omega$ -галогеналкиламинами и амидами протекают по обычной схеме Михаэлиса — Беккера и приводят к соответствующим  $\omega$ -аминоалкилфосфонатам<sup>5, 55, 101-105</sup>. Так, реакцией диэтилфосфита натрия с N-бромметилфталимидом был получен диэтилфталимидометилфосфонат с 40%-ным выходом<sup>101</sup>.

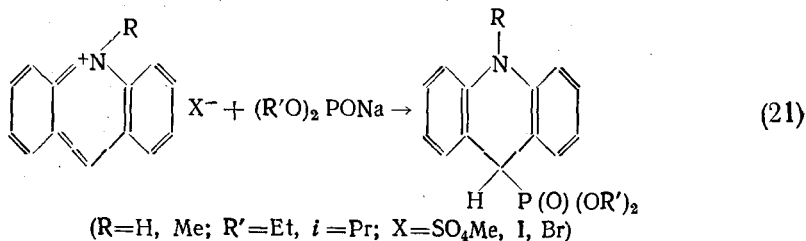


Более реакционноспособные  $\alpha$ -хлоралкиламины способны вступать в реакцию непосредственно с диалкилфосфитами с образованием хлоргидратов аминофосфонатов<sup>102, 106</sup> с выходами 47—95%.

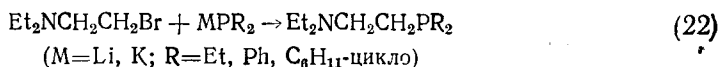


где  $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}_2)_5$ ;  $\text{R}' = \text{H}, \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{CONC}_5\text{H}_{10}$ ;  $\text{R}'' = \text{Me}, \text{Et}$

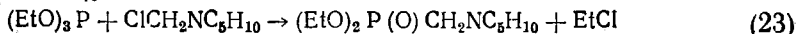
Взаимодействием диарилфосфитов с дифенилхлорметилизоцианатом в присутствии триэтиламина получены О,О-диарилдифенилизотиоантометилфосфонаты<sup>107</sup> с выходами 32—88%. Диалкилфосфиты натрия легко реагируют с солями акридиния с образованием эфиров дигидроакридинофосфоновых кислот<sup>108</sup> (выходы 63—68%):



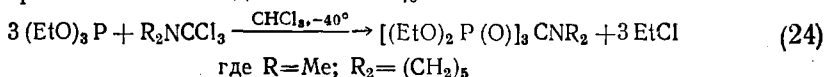
Взаимодействие фосфидов лития, калия, натрия и магния с  $\omega$ -хлор-алкиламинами предложено в качестве общего метода синтеза  $\omega$ -амино-алкилфосфинов<sup>109–116</sup>. Так получены 2-диэтиламиноэтилдиалкил(фенил)-фосфины<sup>110</sup> с выходами 40–65%:



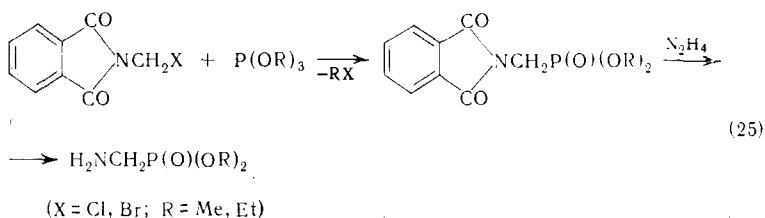
Реакция Арбузова широко используется для синтеза аминоалкильных фосфорорганических соединений. Триэтилфосфит легко реагирует с N-хлорметилпиперидином с образованием пиперидинометилфосфоната<sup>117</sup> с выходом 52%:



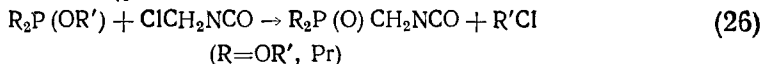
Аминоалкилирование средних фосфитов галоидалкиламидами с успехом применяется для синтеза различных функциональнотамещенных аминоалкилфосфонатов<sup>103, 104, 106, 118–123</sup>; взаимодействием трихлорметил-аминов с триэтилфосфитом в хлороформе при  $-40^\circ$  получены аминометилтрисфосфонаты<sup>121</sup> с выходами 71–77%:



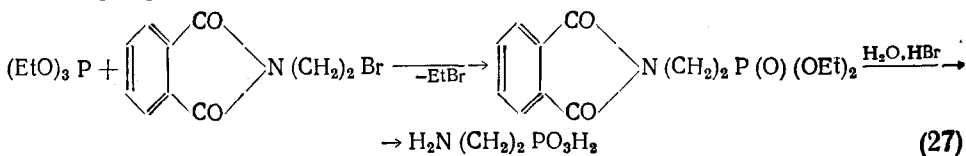
Реакцией N-галогенметилфталимидов с триалкилфосфитами получены фталимидометилфосфонаты<sup>55, 124–128</sup> с выходами 82–94%. Обработка последних гидразином приводит к аминометилфосфонатам:



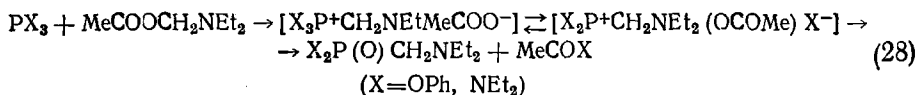
Если вместо триалкилфосфитов употребляют диалкилфосфониты и алкилфосфиниты, то получают эфиры аминоалкилфосфиновых кислот и аминоалкилфосфиноксиды<sup>129–131</sup>. Аналогичным образом протекают реакции хлорметилизоцианата с триалкилфосфитами и алкилфосфинитами. Таким способом получены изоцианатометилфосфонаты и -фосфиноксиды<sup>132</sup> с выходами 7–40%:



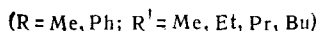
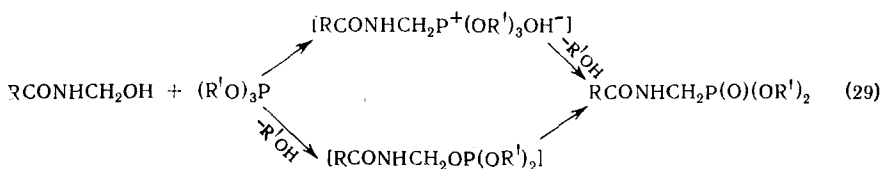
С хлорметилизоцианатом реагируют также диалкилхлор(фтор)фосфиты и алкилди-хлор(фтор)фосфиты<sup>133–135</sup>. При использовании в реакции с фосфитами вместо хлорметилизоцианата ди- и трихлорметилизоцианатов в зависимости от соотношения реагентов и их реакционной способности получают продукты различных степеней фосфорилирования<sup>135–138</sup>. Рассматриваемый метод применялся и для синтеза  $\omega$ -аминоалкилфосфонатов<sup>12, 35, 105, 139–141</sup>; взаимодействием N-2-бромэтилфтал-имида с триэтилфосфитом и последующим гидролизом получена 2-аминоэтилфосфоновая кислота<sup>12</sup> с выходом 50%:



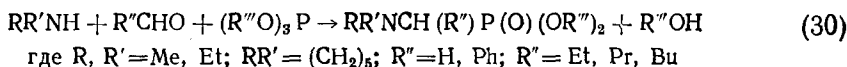
Кроме галогеналкиламинов и амидов в эту реакцию вовлекались также бромистый N-триметиламмонийметилформамид<sup>142</sup>, N-ацетоксиметил-амиды<sup>143</sup> и амины<sup>144</sup>. В качестве фосфорной компоненты применялись триалкилфосфиты<sup>142, 143</sup>, трифенилфосфит и гексаэтилтриамид фосфористой кислоты<sup>144</sup>. В последнем случае целевые продукты выделены с выходами 54 и 73% соответственно:



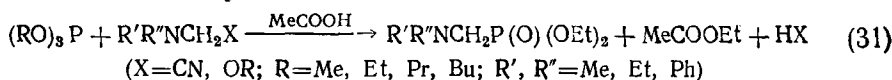
N-Оксиметиламины также способны аминоалкилировать триалкилфосфиты при 100—160° с 30—59%-ным выходом целевых веществ<sup>145, 146</sup>. При этом предполагают либо прямое алкилирование фосфита, либо предварительную переэтерификацию и далее перегруппировку Арбузова<sup>145</sup>:



Вместо N-оксиметиламинов в реакцию можно вводить смесь амида и параформа<sup>147</sup>. В этих же условиях из вторичных аминов, альдегидов и триалкилфосфитов получены аминфосфонаты<sup>147—150</sup> с выходами 21—94%:



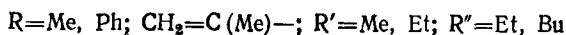
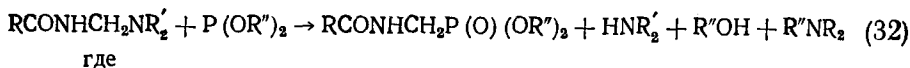
В присутствии уксусной кислоты при 100—160° триалкилфосфиты способны аминометилироваться аминами формальдегида и диэтиламиноацетонитрилом<sup>151, 152</sup>:



Выходы аминфосфонатов составляют 50—65%. Роль уксусной кислоты, по мнению авторов<sup>151, 153</sup>, сводится либо к увеличению полярности среды, благоприятствующей ионизации аминоалкилирующего агента, либо к переэтерификации последнего и далее реакции типа (28).

N-Аминометил- и N-алкоксиметиламины карбоновых кислот также способны в этих условиях реагировать с триалкилфосфитами с образованием аминфосфонатов<sup>153, 154</sup> с выходами 52—85%.

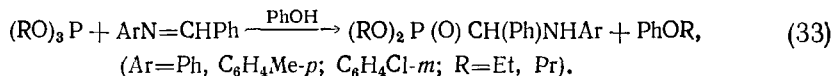
N-Аминометиламины карбоновых кислот, содержащие атом водорода у амидного атома азота, легко реагируют с триалкилфосфитами и в отсутствие уксусной кислоты с образованием аминфосфонатов<sup>154</sup> (50—70%); в качестве побочных продуктов были выделены вторичный амин и спирт:



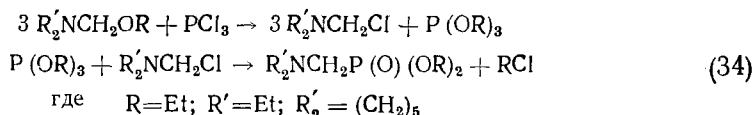


Причиной этого, как предполагают авторы, является кислый катализ, осуществляемый имиридиновой формой (I).

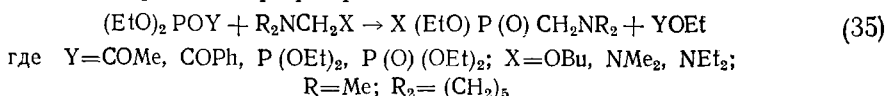
В присутствии кислых агентов триалкилфосфиты способны аминоалкилироваться основаниями Шиффа<sup>155, 156</sup>. Так, триалкилфосфиты реагируют с бензальанилином в присутствии фенола при 100—130° с образованием с 20—30%-ными выходами аминофосфонатов<sup>155</sup>:



Действие PCl<sub>3</sub> на aminoацетали также в конечном итоге приводит к aminoалкилфосфонатам<sup>157, 158</sup>. Предполагается, что реакция протекает через стадию образования α-хлорметиламина и фосфита<sup>157</sup>:

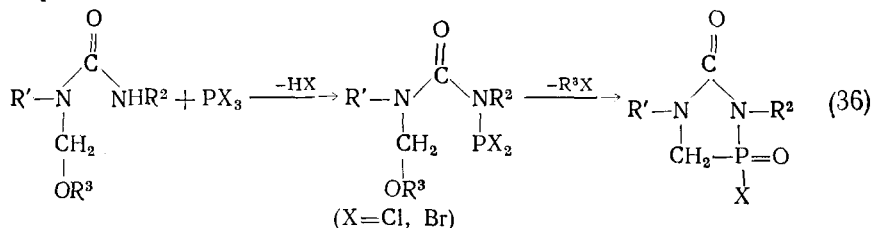


Реальность первой стадии доказана выделением α-хлорметиламинов<sup>117</sup>. Сходным образом реагируют с aminoацетальными хлорфосфиты<sup>119, 159</sup> и хлорфосфины<sup>160</sup>. Аналогичная схема, видимо, реализуется в реакциях бисаминалей и aminoацеталей формальдегида со смешанными ангидридами диэтилфосфористой и уксусной, бензойной, диэтилфосфорной кислот и тетраэтилпирофосфитом<sup>161</sup>:

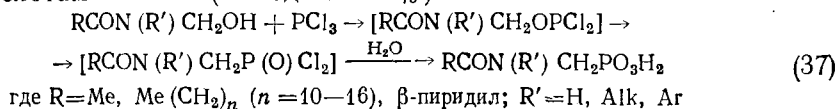


Выходы аминофосфонатов в этих реакциях составляют 43—65%.

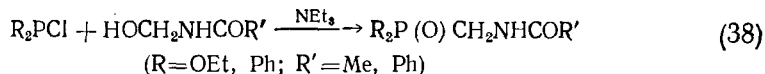
Взаимодействием тригалогенидов фосфора с N,N'-диалкил-алкоксиалкилмочевинами получены<sup>162</sup> 1,3-диалкил-4-галоген-2,4-диоксо-1,3,4-диазафосоланы с выходами 40—86%:



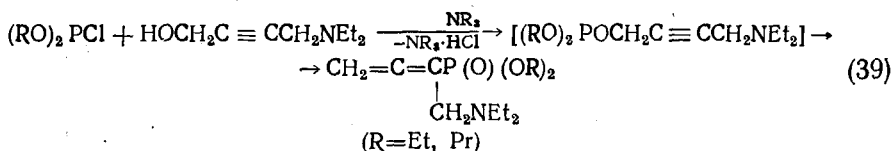
Реакция N-метиололамидов с треххлористым фосфором, вероятно, протекающая через стадию образования соответствующего хлорфосфита и его перегруппировку, приводит после гидролиза к амидометилфосфоновым кислотам<sup>161, 163-167</sup> (выход 20—34%).



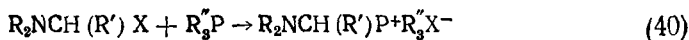
Реакция диэтилхлорфосфита и дифенилхлорфосфина с N-метилоламидина, близкая рассмотренным, приводит к амидометилфосфонатам и амидометилфосфиноксидам<sup>37, 145</sup> с выходами до 80%:



Взаимодействие диалкилхлорфосфитов с 4-N,N-диэтиламинобутин-2-ол-1-ом в присутствии оснований протекает с изомеризацией и образованием диалкил- $\alpha$  (N,N-диэтиламинометил) алленилфосфонатов<sup>168, 169</sup>:

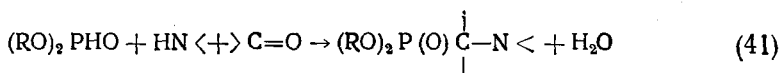


$\alpha$ -Аминоалкилирование третичных фосфинов, приводящее к  $\alpha$ -аминоалкилфосфониевым солям, удается провести только при использовании таких эффективных  $\alpha$ -аминоалкилирующих средств, как  $\alpha$ -галогеналкиламины, амиды<sup>102, 170-173</sup> и мочевины<sup>174, 175</sup>.



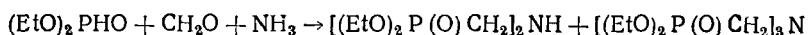
Выходы  $\alpha$ -аминоалкилфосфониевых солей составляют 40—98%.

Реакции диалкилфосфитов и их аналогов с аминами и карбонильными соединениями. В 1952 г. независимо друг от друга Кабачник, Медведь<sup>176</sup> и Филдс<sup>177</sup> предложили новый общий метод синтеза  $\alpha$ -аминофосфонатов реакцией диалкилфосфитов, альдегидов или кетонов\* с аммиаком (Кабачник и Медведь) и аминами (Филдс):



Аминофосфонаты получают уже при непродолжительном нагревании компонентов в растворителях (вода, спирт) или без них. Выходы аминофосфонатов колеблются в широких пределах и зависят от строения исходных реагентов. Целевые продукты выделяют из реакционной смеси перегонкой, в виде хлоргидратов или пикратов.

Варьируя амины, альдегиды, кетоны и фосфорсодержащий компонент, этим методом можно получать разнообразные  $\alpha$ -аминоалкильные фосфорсодержащие соединения. В реакцию вводились следующие амины: аммиак<sup>176, 178-189</sup> \*\*, алифатические первичные и вторичные ами-

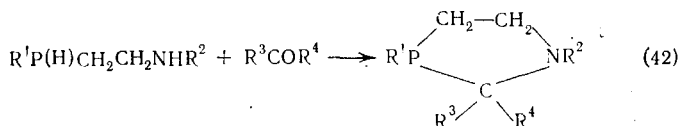


ны<sup>86, 177, 180, 187, 190-202</sup>, ароматические и гетероциклические амины<sup>177, 203-207</sup>, алкиленди- и полиамины<sup>78, 208-213</sup>, алканол амины<sup>214-221</sup>. Этилен-имин<sup>57</sup> и амиды карбоновых кислот<sup>147</sup> в реакцию ввести не удалось. В качестве карбонильного компонента использовались: формальдегид<sup>86, 214, 177, 180, 187, 190-193, 195-197, 199-204, 209, 211, 218, 219, 221</sup> в виде 40%-ного водного раствора или параформа, алифатические и алициклические альдегиды и кетоны<sup>78, 177, 178, 180, 181, 183, 186, 188, 194, 199, 206-208, 210-213</sup>, ароматические и гетероциклические альдегиды и кетоны<sup>176, 178, 179, 183, 185, 189, 190, 205, 210</sup>. Помимо диалкил(арил)фосфитов<sup>78, 178-179, 181-184, 187-189, 194, 198, 199, 203, 204, 208-214, 216-222</sup> в реакцию легко вступают и другие соединения со связью фосфор — водород: О,О-диалкилтиофосфиты<sup>186, 189</sup>, моноалкилфосфониты<sup>211</sup>, диалкил(арил)фосфиноксиды<sup>86, 180, 196, 200</sup>, диалкилтиофосфинокси-

\* На примере кетонов эта реакция была изучена Кабачником и Медведь несколько позже<sup>178</sup>.

\*\* При использовании аммиака, первичного амина и пространственно незатрудненного альдегида в зависимости от соотношения реагентов и условий реакции получают продукты различной степени замещения по атому азота<sup>182, 187, 209, 220</sup>.

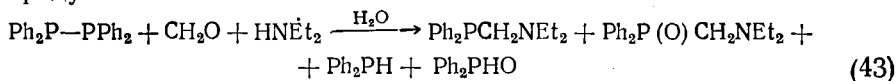
ды<sup>192</sup>, гипофосфористая кислота<sup>185, 193, 205—207, 223—227 \*</sup>, фосфины<sup>71, 115, 190, 195, 201, 228</sup>. Во всех случаях реакция протекает по схеме (41) — т. е. с образованием продукта замещения атома водорода при фосфоре на  $\alpha$ -аминоалкильный остаток. 2-Аминоэтилфосфины, содержащие атомы водорода при азоте и фосфоре, легко реагируют с карбонильными соединениями с образованием продуктов внутримолекулярного аминоалкилирования — 1,3-азафосфолидинов<sup>114, 115, 229, 230</sup> (выходы 47—91%):



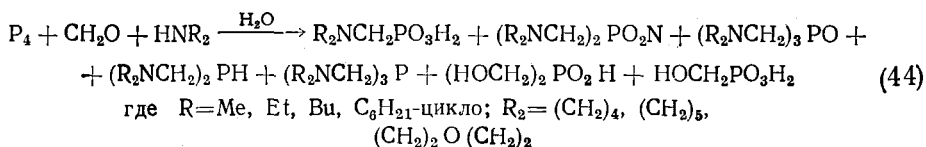
где  $R^1 = H, Et, Bu, Ph$ ;  $R^2 = H, Et$ ;  $R^3, R^4 = H, Me, Et, Ph$ ;  
 $R^3 R^4 = (CH_2)_n$ ,  $n = 4-6$ ,  $(CH_2)_2O(CH_2)_2$

Аналогично реагируют с альдегидами и кетонами *o*-аминофенилфосфины<sup>231</sup>, 3-аминопропилфенил(бутил)фосфин<sup>232—234</sup> и 4-аминобутилфенилфосфины<sup>233</sup>.

Соединения, содержащие связи фосфор — фосфор, легко аминоалкилируются в этих условиях с образованием (наряду с другими продуктами) смесей фосфорорганических соединений различных степеней аминоалкилирования и окисления фосфора<sup>191, 197, 202, 235—238</sup>. Так, при взаимодействии тетрафенилдифосфина с формальдегидом и диэтиламином получают диэтиламинометилдифенилфосфин и фосфиноксид наряду с другими продуктами<sup>235, 238</sup>:

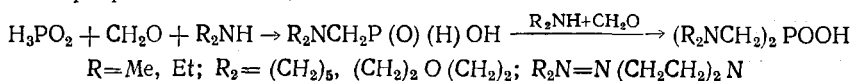


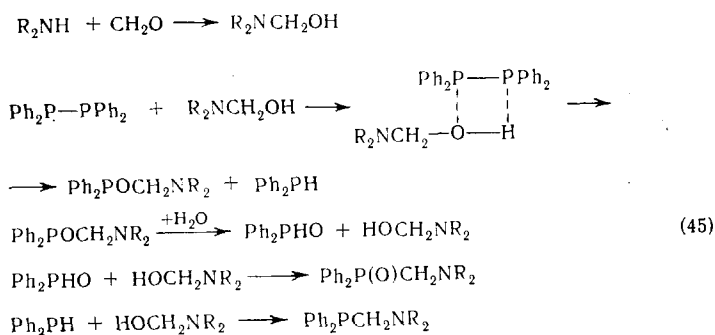
Еще более сложная смесь продуктов образуется при аминоалкилировании белого фосфора<sup>191, 202, 236</sup>:



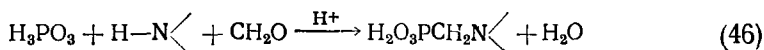
В зависимости от соотношения реагентов и вида используемого амина основной продукт — трисдиалкиламинометилфосфиноксид получается<sup>191, 236</sup> с выходами до 47%. Предполагается, что оксиметилдиалкиламин, образующийся из формальдегида и вторичного амина, первоначально расщепляет связи фосфор — фосфор, а в дальнейшем аминоалкилирует продукты расщепления<sup>202, 236</sup>:

\* При аминоалкилировании гипофосфористой кислоты смесью амина и альдегида получают продукты моно- и бисаминоалкилирования — аминоалкилфосфатные и бисаминоалкилфосфиновые кислоты, соответственно<sup>193, 206, 223</sup>.

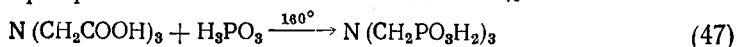




Следует остановиться на аминоалкилировании фосфористой кислоты в связи с практической важностью аминоалкилфосфоновых кислот, образующихся по этому методу с высокими выходами в одну стадию и легко выделяемых из реакционной смеси<sup>239</sup>:

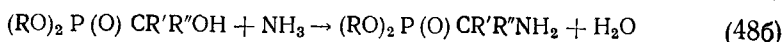
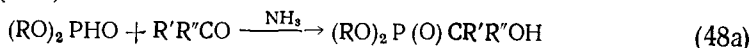


Существенным отличием метода аминоалкилирования фосфористой кислоты от рассмотренных выше является то, что удовлетворительное течение реакции наблюдается лишь в сильноокислых средах (pH 1—3). Реакция проводится при нагревании до 120—150° в течение 1—2 час. и протекает практически нацело. Выходы продуктов исчерпывающего фосфонметилирования при применении первичных аминов и полиаминов<sup>239</sup> составляют 49—96%. В реакцию вводились: аммиак (в виде аммониевых солей)<sup>239—241</sup>, первичные амины<sup>239, 242—245</sup>, этаноламин<sup>239, 246</sup>, глицин<sup>239, 247</sup>, диэтаноламин<sup>239, 246</sup>, иминоуксусная кислота<sup>239, 247</sup>, алкилендиамины<sup>239, 248</sup>, полиэтиленимины<sup>249</sup> и другие амины<sup>78, 250—254</sup>. Кроме формальдегида (в виде 40% раствора) в реакцию вступают и другие альдегиды и кетоны<sup>242—244, 250—253, 255, 256</sup>. Перспективным методом аминометилирования фосфористой кислоты является взаимодействие ее при 100—160° с аминополіукусными кислотами<sup>257—259</sup>. Так, например, нагреванием фосфористой кислоты с нитрилотрисуксусной кислотой получена нитрилотрисметилфосфоновая кислота<sup>259</sup> с выходом 93%:



В присутствии треххлористого фосфора реакция протекает в более мягких условиях.

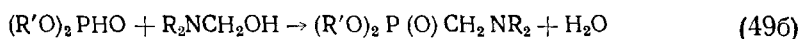
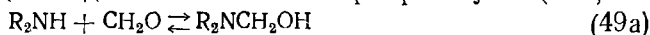
О механизме реакции (41), во многом напоминающей реакцию Манниха<sup>260</sup>, высказано два суждения. Одно из них основано на изучении реакции диэтилфосфита с бензальдегидом и аммиаком; предполагается, что на первой стадии под влиянием катализатора — аммиака — имеет место присоединение диалкилфосфита к карбонильному соединению (48а) и далее — замещение оксигруппы в α-оксидилфосфонате на аминогруппу<sup>179, 180</sup> (48б):



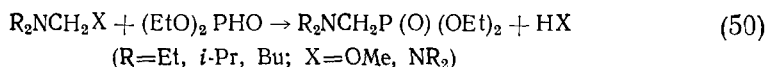
Основанием для этого предположения послужило то, что главным продуктом реакции диэтилфосфита с аммиаком и бензальдегидом на холоду является α-оксибензилфосфонат  $(EtO)_2P(O)CH(Ph)OH$ ; образование α-аминобензилфосфоната  $(EtO)_2P(O)CH(Ph)NH_2$  наблюдается лишь

при нагревании реакционной смеси<sup>179</sup>. Стадия (48a) является хорошо изученной реакцией присоединения диалкилфосфитов к карбонильным соединениям в присутствии основания<sup>261</sup> (в данном случае аммиака). Возможность реализации второй стадии — нуклеофильного замещения гидроксильной группы на аминогруппу — доказана получением  $\alpha$ -аминобензилфосфоната при нагревании  $\alpha$ -оксибензилфосфоната со спиртовым раствором аммиака<sup>179</sup>.

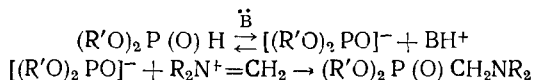
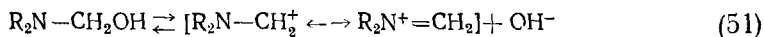
Другое суждение основано на изучении реакции диалкилфосфитов с формальдегидом и вторичными аминами; предполагается, что на первой стадии имеет место присоединение амина к формальдегиду с образованием оксиметиламина (49a) и далее взаимодействие последнего с диалкилфосфитом, приводящее к диалкиламинометилфосфонату<sup>177</sup> (49б):



Основанием для этого предположения послужило отсутствие обмена оксигруппы на диалкиламиногруппу при нагревании О,О-диэтилоксиметилфосфоната с диэтиламиноом<sup>177</sup>. Возможность стадии (49б) доказана образованием аминофосфонатов с высокими выходами при взаимодействии диалкилфосфитов с бисаминалями и аминокеталами формальдегида<sup>177, 198</sup>:



Таким образом, на основании этой схемы рассматриваемую реакцию, видимо, следует отнести к реакциям типа Михаэлиса — Беккера, в которой амин катализирует образование высоконуклеофильного диалкилфосфит-аниона, а диссоциация  $\alpha$ -оксиалкиламинов по связи C—O приводит к устойчивому карбониево-иммониевому иону<sup>262–264</sup>:

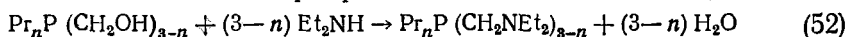


В настоящее время отсутствуют данные о механизме реакций фосфористой кислоты с формальдегидом и аминами (46), протекающих в сильноокислой среде. Можно лишь предположить, что и в этом случае аминоалкилирующей частицей является карбониево-иммониевый ион, а объектом электрофильной атаки — фосфористая кислота в трехвалентной форме, равновесному образованию которой благоприятствует высокая кислотность среды.

В заключение следует отметить, что, несмотря на противоречивость схем (48) и (49) (хотя и имеются доказательства в пользу каждой из них), предложенные варианты реакции (41) — аминирование  $\alpha$ -оксиалкильных фосфорорганических соединений (48) и аминоалкилирование фосфорорганических соединений со связью фосфор — водород аминокеталами и бисаминалями (50) — имеют препаративное значение. Первый вариант — аминирование  $\alpha$ -оксиалкильных фосфорорганических соединений\* изучен, в основном, на метилольных производных фосфинов и метилолфосфониевых солях. Ценность этого метода состоит в доступности таких соединений, исключающих необходимость использования относительно неудобных в работе фосфинов: нагревание оксиметил-

\* Этот метод, видимо, не является общим, поскольку в ряде случаев действием аминов на оксиалкильные фосфорорганические соединения получить соответствующие  $\alpha$ -аминоалкильные соединения не удалось<sup>177, 185, 196</sup>.

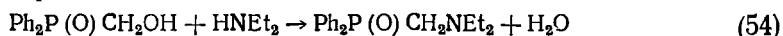
фосфинов с диэтиламином в трубке при 150—160° в течение 8 час. приводит к диэтиламинометилфосфинам<sup>265</sup> с выходами 57—88%.



Действие анилина на трисоксиметилфосфин в условиях азеотропной отгонки воды приводит к *трис*-N-фениламинометилфосфину<sup>26g</sup> с выходом 81%:

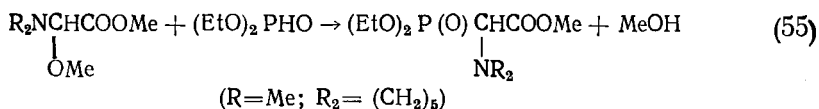


Вместо оксиметилфосфинов в реакции могут быть использованы ацетоксиметилфосфины. В этом случае реакция проводится в водной или водно-спиртовой среде в присутствии едкого калия и включает предварительный гидролиз ацетоксиметилфосфинов до соответствующих оксиметилфосфинов<sup>267, 268</sup>. Преимуществом этого метода по сравнению с изложенными выше является возможность легкой очистки исходных ацетоксиметилфосфинов, что существенно сказывается на чистоте целевых продуктов<sup>267</sup>. Использование оксиметилфосфониевых солей вместо оксиметилфосфинов приводит к аминометилфосфинам<sup>269, 270</sup>. Этот метод применяется и для синтеза аминометилфосфиноксидов: нагреванием оксиметилдифенилфосфиноксида с диэтиламином получен диэтиламинометилдифенилфосфиноксид с количественным выходом<sup>271</sup>:

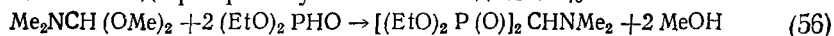


Имеются патентные данные о конденсации оксиметилфосфониевых солей и трисоксиметилфосфиноксида с аминами с образованием высокомолекулярных соединений <sup>272-274</sup>.

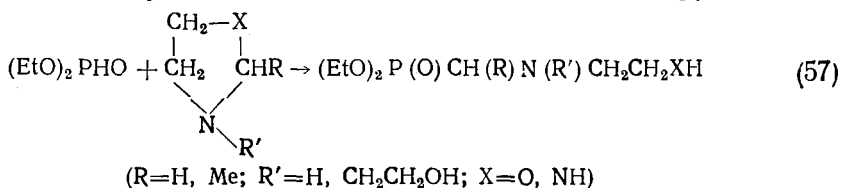
Второй вариант реакции (41) (аминоалкилирование соединений со связью фосфор — водород бисаминалами и аминокеталами) также нашел применение для синтеза разнообразных аминоалкильных производных фосфора. Высокие выходы целевых веществ, отсутствие в реакционной среде трудноудаляемой воды, а также возможности использования функциональнорзамещенных аминов делают этот метод синтеза весьма полезным, а в ряде случаев единственно возможным. На основе аминокеталов эфиров глиоксальной кислоты получены эфиры аминофосфонкислоты <sup>106</sup> с выходами 73—82%:



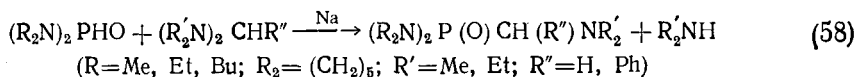
Реакция диметилацетата диметилформамида с диэтилфосфитом приводит к аминометилендифосфонату<sup>275, 276</sup> с выходом 62%.



Циклические бисаминалы и аминоксетами легко реагируют с диалкилфосфитами с образованием аминоксфонов, содержащих в качестве заместителей при атоме азота амино- и оксипроильные группы <sup>277-280</sup>.

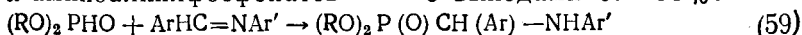


На основе амидофосфитов этим методом получены амиды аминокислот фосфоновых кислот<sup>281-283</sup> с выходами 35—79%:



Кроме диалкил- и диамидофосфитов с бисаминалами и aminoацеталами легко реагируют эфиры гипофосфористой кислоты<sup>284, 285</sup>, диалкил(арил)-фосфиноксиды<sup>180, 286</sup>, алкилфосфонистые и тиофосфонистые кислоты<sup>287</sup>, фосфины<sup>285</sup>.

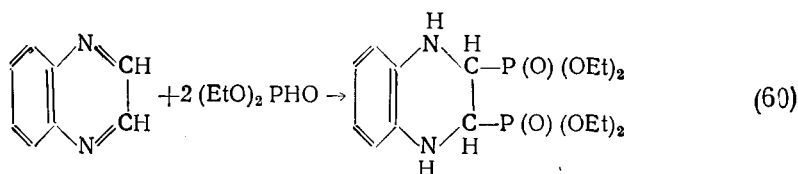
Реакции присоединения соединений со связью фосфор—водород к кратным углерод-азотным и углерод-углеродным связям. Диалкилфосфиты легко присоединяются к ароматическим основаниям Шиффа с образованием α-аминоалкилфосфонатов<sup>288, 289</sup> с выходами 67—91%:



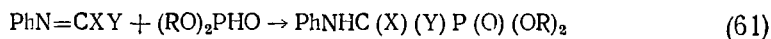
Реакция медленно протекает уже при смешивании реагентов на холоду без растворителя и быстро — в присутствии каталитических количеств алкоголятов щелочных металлов<sup>288, 289</sup> или кислот (HCl, SnCl<sub>2</sub>)<sup>290–293</sup> в спирте. При использовании тщательно очищенных реагентов, проведении реакции без растворителя и нагревания целевые продукты получаются с выходами, близкими к количественным<sup>294</sup>.

Рассматриваемый метод синтеза представляет несомненный интерес, хотя и ограничивается получением только N-монозамещенных α-аминоалкильных производных фосфора. Полезность его определяется прежде всего доступностью ароматических оснований Шиффа и хорошими выходами целевых веществ.

В описанных выше условиях диалкилфосфиты легко присоединяются не только к основаниям Шиффа, полученным из ароматических аминов, альдегидов и кетонов<sup>288–299</sup>, но и синтезированным из ароматических аминов и гетероциклических альдегидов<sup>300–303</sup>, гетероциклических аминов и ароматических альдегидов<sup>304, 305</sup>, алифатических аминов и диаминов и ароматических альдегидов<sup>306–314</sup>, алифатических аминов и альдегидов<sup>310, 312–314</sup>. Некоторые гетероциклические соединения, содержащие кратные углерод-азотные связи, способны присоединять диалкилфосфиты с образованием фосфорсодержащих гетероциклов<sup>315, 316</sup>. Например, присоединение двух молекул диалкилфосфита к хиноксалину в присутствии этилата натрия приводит к 1,4-дигидро-2,3-бис(диэтоксифосфинил)хиноксалину с 77%-ным выходом<sup>315</sup>:



Имины, содержащие функциональные группы при атомах азота и углерода, также легко присоединяют диалкилфосфиты с образованием функциональнозамещенных α-аминоалкилфосфонатов<sup>317–320</sup> с выходами 23—84%\*

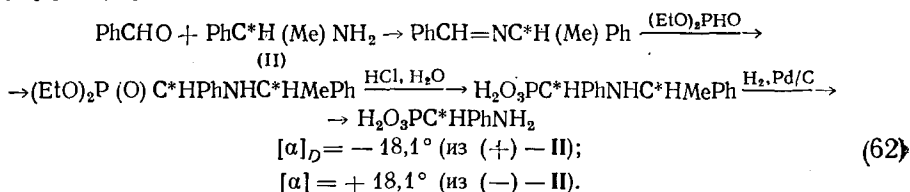


где X=H, P(O)(OEt)<sub>2</sub>, P(O)Ph<sub>2</sub>; Y=P(O)(OEt)<sub>2</sub>, P(O)Ph<sub>2</sub>

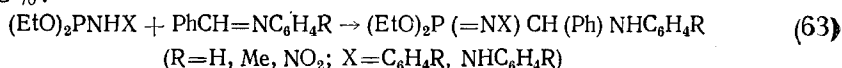
Описан синтез оптически активной α-аминобензилфосфоновой кислоты присоединением диэтилфосфита к основанию Шиффа на основе бен-

\* Позднее на основании спектроскопических данных был сделан вывод об обратном порядке присоединения при X, Y=P(O)(OEt)<sub>2</sub> и P(O)Ph<sub>2</sub> (уравнение 61)<sup>321</sup>.

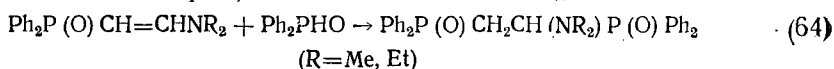
зальдегида и энантиомеров  $\alpha$ -фенилэтиламина. Реакция протекает с асимметрической индукцией; последующим гидролизом и гидрогенолизом продукта присоединения получены энантиомеры  $\alpha$ -аминобензилфосфоновой кислоты<sup>322\*</sup>.



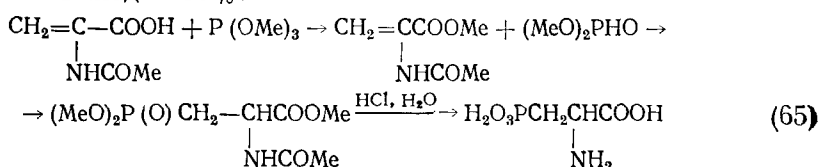
Кроме диалкилфосфитов к азометинам легко присоединяются другие фосфорорганические соединения со связью фосфор—водород: диарилфосфиты<sup>291, 324–326</sup>, моноалкилфосфиты<sup>327</sup>, диалкилтиофосфиты<sup>328–332</sup>, диамидофосфиты<sup>281</sup>, гипофосфористая кислота<sup>205, 206, 227, 333–336</sup>, алкилфосфониты<sup>337</sup>, диалкил(арил)фосфиноксиды<sup>180, 318, 320</sup> и -сульфиды<sup>338, 339</sup>, диалкил(арил)фосфины<sup>318, 340</sup>, бромгидрат трифенилфосфина<sup>318</sup>. Вместо диарилфосфитов в реакцию могут вводиться более доступные триарилфосфиты в присутствии воды и соляной кислоты<sup>341</sup>. Присоединением анилидов и фенилгидразидов диалкилфосфористых кислот к основаниям Шиффа синтезированы имиды  $\alpha$ -аминоалкилфосфонатов<sup>342–345</sup> с выходами 36–93%:



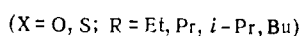
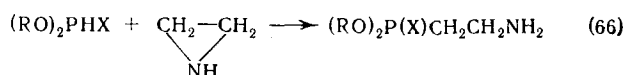
$\alpha$ -Аминоалкильные фосфорорганические соединения образуются также при присоединении соединений со связью фосфор—водород к енаминам<sup>346–348</sup>, например, реакцией дифенилфосфиноксида с 2-диалкиламиновинилдифенилфосфиноксидами получены<sup>347</sup> диокиси тетрафенилдиалкиламиноэтилендифосфинов с выходом 67–75%:



Следует отметить, что направление присоединения к 1-ацетидакриловой кислоте определяется наличием электроноакцепторного заместителя и приводит после гидролиза к  $\beta$ -амино- $\beta$ -карбоксиэтилфосфоновой кислоте<sup>1</sup> с выходом 50%:



Присоединение диалкил(тио)фосфитов к этиленмину предложено в качестве метода синтеза 2-аминоэтил(тио)фосфонатов<sup>349</sup>:

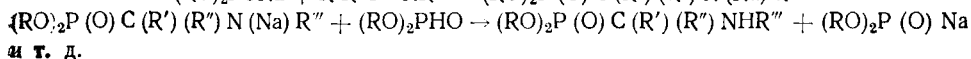
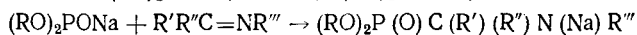
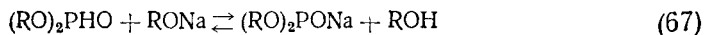


\* Диэтиловый эфир  $\alpha$ -аминобензилфосфоновой кислоты расщеплен на энантиомеры фракционной кристаллизацией его соли с дибензоилвинной кислотой<sup>323</sup>.



Фосфин<sup>350, 351</sup>, алкил(фенил)фосфины<sup>232, 234, 352–355</sup> и диалкилфосфины<sup>350</sup> присоединяются к аллиламинам в присутствии радикальных катализаторов против правила Марковникова с образованием 3-аминопропилфосфинов.

Изучению механизма реакции присоединения соединений со связью фосфор — водород к основаниям Шиффа посвящено несколько исследований. Для случая катализа реакции (59) алкоголятами предложена следующая схема<sup>289</sup>:

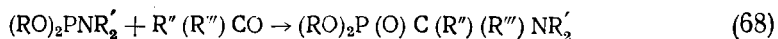


и т. д.

Недавно эта схема была подтверждена кинетическими исследованиями<sup>356</sup>. Каталитическое действие кислот в реакции (59) объяснялось как повышением электрофильности основания Шиффа, так и увеличением содержания диалкилфосфита в реакционноспособной симметричной (трехвалентной) форме<sup>357</sup>.

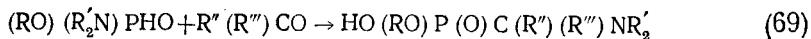
Вариантом рассматриваемой реакции является использование вместо готового основания Шиффа эквимолекулярной смеси амина и карбонильного соединения<sup>291, 319, 324, 325</sup>, т. е. проведение ее в условиях, аналогичных описанным в предыдущем разделе. В этом проявляется очевидное родство методов: для реакций типа (41) при использовании первичных аминов и аммиака нельзя исключить возможность их протекания через стадию образования азометина и далее в соответствии с уравнением (59).

*Синтез α-аминоалкильных производных фосфора реакцией амидофосфитов с карбонильными соединениями.* Полные эфирамидами и триамидами кислот трехвалентного фосфора реагируют с карбонильными соединениями с образованием в ряде случаев α-аминоалкильных производных фосфора. Впервые\* такая реакция была изучена на примере диалкиламидов диалкилфосфористых кислот, альдегидов<sup>361</sup> и кетонов<sup>362</sup>. Целевые продукты в этих случаях образуются<sup>361–364</sup> с выходами 9–53%.



где R = Pr, Bu, Am;  $(RO)_2 = C_2H_4O_2$ ; R' = Me, Et; R'' = H, Me, Et;  
R''' = H, Et, Pr, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, Ph; R''R''' = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>

Было показано, что в реакции (68), по-видимому, не имеет места предварительный гидролиз исходного амидофосфита следами воды до диалкилфосфита и амина с последующим взаимодействием по схеме (41)<sup>361</sup>. Аналогичным образом реагируют с альдегидами N-ариламидами диалкилфосфористой кислоты<sup>360, 365</sup>, диэтиламид O-пропилфенилфосфонистой кислоты<sup>366, 367</sup>, триамидофосфиты<sup>364</sup>, амиды дифенилфосфинистой кислоты<sup>365, 368</sup>. Кислые амидоалкилфосфиты также способны реагировать с альдегидами и кетонами с образованием кислых эфиров аминоксидных кислот<sup>369</sup> (45–65%):



где R = Me, Et, Pr, Bu; R' = Me, Et; R'' = H, Me; R''' = Me, Ph; R''R''' = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>

\* Образование аддукта в реакции анилида пирокатехинфосфористой кислоты с бензальдегидом описано еще в 1959 г.<sup>358, 359</sup>. Позднее было показано, что предложенная структура аддукта неверна и продуктом реакции является аминоксидат<sup>360</sup>.



дифосфоновые кислоты<sup>377</sup>. Формамиды непосредственно реагируют с  $\text{PCl}_3$  с образованием замещенных или незамещенных по атому азота аминометилдифосфоновых кислот<sup>378, 379</sup>.

### III. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

#### Физические свойства

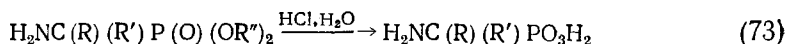
Первые члены ряда аминометилфосфонатов  $(\text{RR}'\text{NCH}_2\text{PO}(\text{OR}'')_2, \text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}; \text{R}'' = \text{Me}, \text{Et})$  растворимы в воде<sup>177</sup>; их соли (хлор- и бромгидраты, пикраты) значительно лучше растворимы в воде и плохо растворимы в органических растворителях (спирт, эфир). Последнее свойство часто используется для их выделения и очистки. Аминофосфинаты и фосфиноксиды — маслообразные жидкости или твердые вещества, растворяющиеся в органических растворителях и мало растворимые в воде; выделяются из реакционной смеси перегонкой, кристаллизацией, либо в виде солей.

Кислые эфиры аминофосфоновых кислот, аминофосфоновые и аминофосфиновые кислоты в той или иной степени растворимы в воде и значительно хуже в органических растворителях. Изучались поверхностно-активные свойства таких соединений<sup>2, 380</sup>. Для ряда веществ рассматриваемого класса приводятся данные ИК- и ЯМР-спектроскопии<sup>3, 124, 201, 287, 320, 363, 381—385</sup>.

#### Химические свойства

Химические свойства аминоалкильных фосфорорганических соединений определяются наличием в их молекулах фосфорного остатка, аминогруппы, метиленовой или метиновой групп, связанных непосредственно с атомами азота и фосфора. Эти группы во многих реакциях ведут себя так же, как и в соответствующих одноатомных соединениях, проявляя в отдельных случаях некоторые особенности химических свойств вследствие взаимного влияния, обусловленного близким соседством азотного и фосфорного фрагментов.

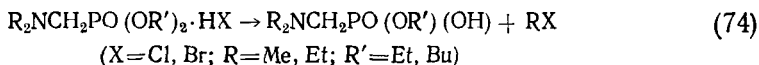
*Реакции с участием фосфорорганического фрагмента.* Одной из наиболее важных реакций, протекающих с участием фосфорорганического остатка, является гидролиз эфиров  $\alpha$ -аминоалкилфосфоновых кислот до свободных кислот при нагревании эфиров с соляной кислотой при 100—140° в течение нескольких часов:



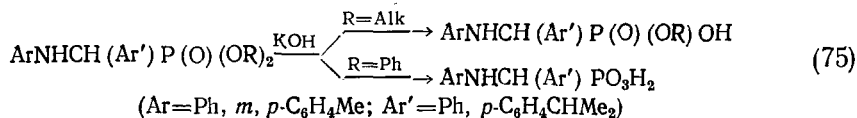
Аминоалкилфосфоновые кислоты<sup>178, 179, 181</sup> получают с выходами 35—85%. Аналогично протекает гидролиз N-моно- и -дизамещенных  $\alpha$ -аминоалкилфосфонатов<sup>187, 203, 210, 386</sup> и фосфинатов<sup>310, 387</sup>,  $\beta$ - и  $\gamma$ -аминоалкилфосфонатов<sup>17, 20</sup> и  $\omega$ -аммонииоалкилфосфонатов<sup>388</sup>.  $\alpha$ -Аминоалкилтионфосфонаты в этих условиях превращаются в аминоалкилфосфоновые кислоты<sup>186</sup>. Для удаления хлористого водорода из хлоргидратов аминоалкилфосфоновых кислот их в некоторых случаях обрабатывают окисью серебра и затем сероводородом<sup>208</sup> или окисями алкиленов<sup>1, 208</sup>.

Описанный метод применяют для отщепления обеих алкильных групп в аминоалкилфосфонатах. Для удаления только одной алкильной группы, — т. е. для получения кислого эфира — удобным оказался метод термического разложения хлор- и бромгидратов аминоалкилфосфонатов до полного удаления галогенида алкила<sup>389—391</sup>. Так, нагреванием хлор- и

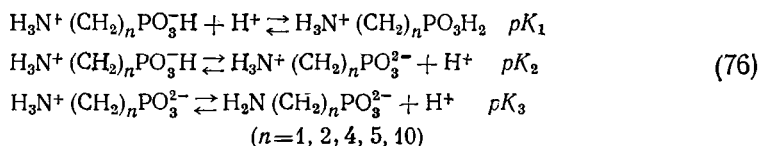
бромгидратов диалкиламинометилфосфонатов получены кислые эфиры<sup>389</sup> с выходами 78—97%:



Рассмотренный метод оказался непригодным в случае аминоксидов, содержащих ароматические заместители при атоме азота и  $\alpha$ -углеродном атоме вследствие их полного расщепления в кислой среде. Такие аминоксиды гидролизуют в щелочной среде<sup>299, 392, 393</sup>, так как в этих условиях как сами эфиры, так и продукты их гидролиза достаточно устойчивы<sup>297</sup>. Гидролиз обычно проводят водным или спиртовым раствором щелочи; из образующейся соли подкислением выделяют кислоты<sup>392, 393</sup>. Следует отметить, что при щелочном гидролизе алкиловых эфиров удается получить только кислые эфиры<sup>299, 392</sup>. Для синтеза свободных кислот используют фенольные эфиры, которые в жестких условиях в щелочной среде гидролизуются полностью<sup>393</sup>.



Кислые эфиры и кислоты получают с выходами 63—92%. Этот метод применим также для получения кислых эфиров *N*-алкиламиноалкилфосфоновых кислот<sup>392</sup>. Полученные  $\omega$ -аминоалкилфосфоновые кислоты имеют три константы диссоциации, соответствующие протонированию фосфонатного аниона при титровании кислотой ( $pK_1$ ), диссоциации второй ступени фосфонатной группы ( $pK_2$ ) и отщеплению бетаинового протона при титровании щелочью ( $pK_3$ )<sup>394</sup>:

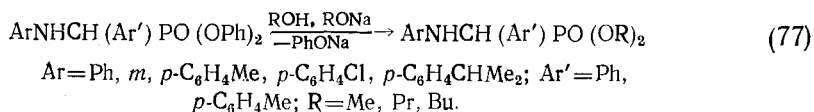


Величины этих констант для рассматриваемого ряда соединений составляют 2,35—2,6 ( $pK_1$ ); 5,9—8,0 ( $pK_2$ ), 10,8—11,25 ( $pK_3$ )<sup>394</sup>. Для сравнения укажем значения констант диссоциации алкилфосфоновых кислот двух ступеней [Me(CH<sub>2</sub>)<sub>*n*-1</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>,  $n=1, 2, 6, 12$ ;  $pK_1$  2,35—2,6 и  $pK_2$  7,1—8,25]. Вследствие высоких значений  $pK_3$  таких кислот, определяющихся высокой основностью аминного остатка, они в присутствии индикаторов титруются как одноосновные<sup>395</sup>.  $\gamma$ -Анилинопропилфосфоновая кислота имеет также бетаиновую структуру, однако из-за низкой основности атома азота она титруется как двухосновная (PhNH<sub>2</sub><sup>+</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup>H;  $pK_1$  2,10;  $pK_2$  4,25;  $pK_3$  7,15)<sup>394</sup>. То же самое наблюдается и в случае кислых эфиров аминоксидов: если кислые эфиры диалкиламинометилфосфоновых кислот в водной среде нейтральны<sup>389, 392</sup>, то кислые эфиры *N*-ариламинофосфоновых кислот являются кислотами<sup>392</sup>. Подобное различие приводит к тому, что первые не образуют устойчивых солей с рядом металлов<sup>392</sup>. Кислотные свойства полиаминополиалкилфосфоновых кислот и смешанных полиаминополиалкилфосфоновых и полиуксусных кислот характеризуются широким набором констант диссоциации, величины которых определяются как природой диссоциирующих функций, так и их взаимным влиянием\*.

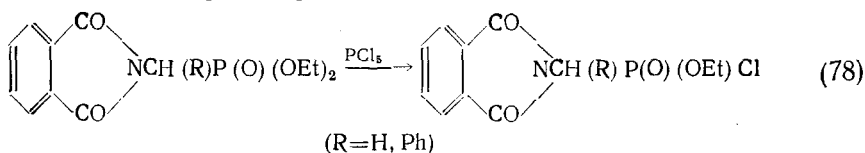
\* Подробные данные по их кислотной диссоциации приведены в обзоре<sup>396</sup>.

Значительно менее исследованы другие реакции, протекающие по атому фосфора. Так, аминокислоты этерифицируются окисными алкиленами<sup>397</sup> и ортоформатами<sup>123</sup>.

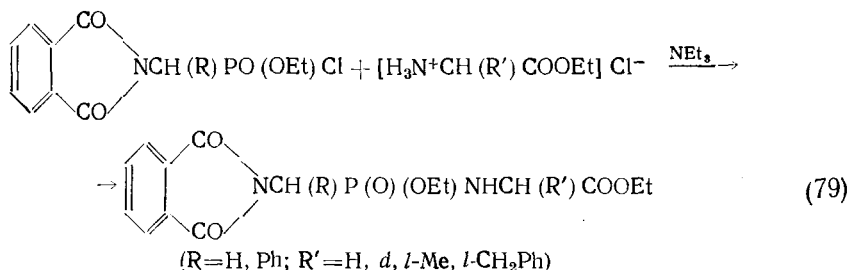
Фениловые эфиры N-ариламинобензилфосфоновых кислот легко перэтерифицируются спиртами в присутствии алкоголятов<sup>393</sup>:



Обработка диэтиловых эфиров  $\omega$ -диалкиламинометил(этил)фосфоновых кислот фениллитием приводит к  $\omega$ -диалкиламинометил(этил)-дифенилфосфиноксидам<sup>398</sup>. Фталимидобензил(метил)фосфонаты взаимодействием с пятихлористым фосфором с количественным выходом превращаются в эфирохлорангидриды<sup>128, 399</sup>:

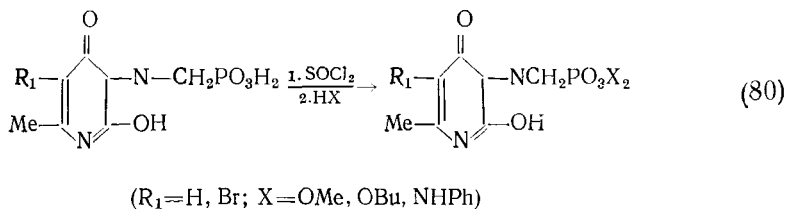


Полученные хлорангидриды использованы для синтеза пептидов, содержащих фрагменты аминокислот<sup>128, 399</sup>, с выходами 70—88%:



Хлорангидрид  $\beta$ -фталимидоэтилфосфоновой кислоты, полученный действием хлористого тионила на соответствующую кислоту или пятихлористого фосфора на ее диэтиловый эфир, применялся для синтеза липидов и кефалинов, содержащих остатки аминокислот<sup>400, 401</sup>.

Описано<sup>54, 402</sup> превращение пиримидинилметилфосфоновых кислот в диметил-, дибутил-, трибутил- и N,N'-дифенилдиамид последовательным действием хлористого тионила, метилового или бутилового спирта и анилина с выходами 29—50%:



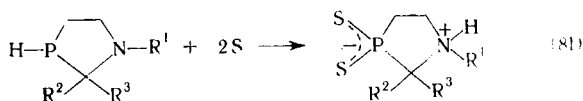
Обработка N-замещенных  $\alpha$ -аминобензилфосфонатов хлористым тионилем и далее  $p$ -нитрофенолом и триэтиламином сопровождается расщеплением фосфоруглеродной связи и приводит к ди(нитрофенил)фос-

фату<sup>403</sup>. Пятихлористый фосфор полностью расщепляет нитрилотриметилфосфоновую кислоту до трисхлорметиламина и хлорокиси фосфора; аналогично расщепляется ее гексаэтиловый эфир<sup>123</sup>.

ω-Аминоалкилфосфины, подобно другим фосфинам, при обработке серой или перекисью водорода превращаются в соответствующие тиоокиси и окиси<sup>24, 110, 111, 114, 230, 234, 265, 267, 340, 352, 353, 355</sup>.

Из бис-β-аминоэтилфосфинов и β-аминоэтилфенилфосфинов в этих условиях образуются фосфиновые и дитиофосфиновые кислоты<sup>114, 115</sup>.

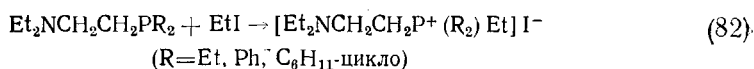
1,3-Азафосфолидины, содержащие водород при атоме фосфора, действием серы в бензоле превращены во внутренние соли дитиокислот<sup>230</sup> с выходами 71—81%:



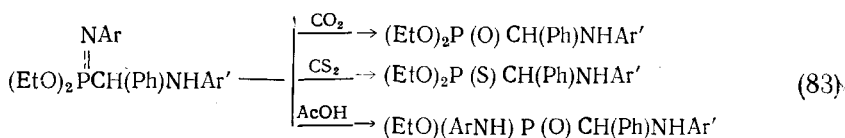
где  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Et}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}$ ;  $\text{R}^3 = \text{Ph}$ ;  $\text{R}^2 \text{R}^3 = (\text{CH}_2)_5$

Окисление N,N,N',N'-этилендиаминтетраметилфосфонистой кислоты хлорной ртутью в фосфоновую кислоту предложено для синтеза последней в аналитически чистом виде<sup>404</sup>.

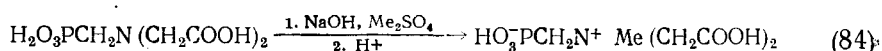
Алкилирование β-диэтиламиноэтилдialкил(арил)фосфинов иодистым этилом протекает по атому фосфора; в результате получены аминоалкилфосфониевые соли<sup>110</sup> с выходами 74—87%:



Аминоалкилимидофосфонаты легко обменивают иминный остаток на кислород и серу при действии двуокиси углерода и сероуглерода; действие кислот приводит к амидоэфирам<sup>343</sup>.



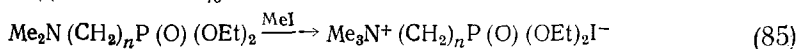
*Реакции, протекающие по атому азота.* Аминогруппа аминоалкильных производных фосфора вступает в ряд реакций, свойственных данной функциональной группе. N-Алкилзамещенные и незамещенные аминоалкильные фосфорорганические соединения образуют устойчивые соли с кислотами. Протонирование аминоалкилфосфинов (в отличие от алкилирования) также осуществляется по атому азота<sup>23, 231</sup>. Препаративный интерес представляет алкилирование атома азота. Так, аминотетрафосфоновая — N,N-диуксусная кислота при взаимодействии с диметилсульфатом (ДМС) в щелочной среде и последующем подкислении превращается в ее N-метилбетаин<sup>26</sup>:



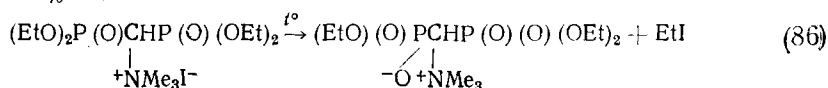
Аминоалкилфосфоновые кислоты, содержащие незамещенную аминогруппу, в зависимости от характера метилирующего агента превращаются в диметиламиноалкилфосфоновые кислоты (формалин и муравьиная кислота) или сполна метилированные производные — бетаины (ДМС в

щелочной среде или иодистый метил в метиловом спирте)<sup>395, 405</sup>. Алкилированием аминоалкилфосфоновых кислот алкилендигалогенидами и хлоруксусной кислотой в щелочной среде предложено получать полиаминоалкилполифосфоновые и полиаминоалкилполифосфоновые полиуксусные кислоты<sup>48, 406-410</sup>.

Полные эфиры диалкиламиноалкилфосфоновых кислот легко алкилируются галоидными алкилами и ДМС уже при комнатной температуре в интерных растворителях (диоксан, эфир) или без растворителя при нагревании с образованием солей триалкиламмониаалкилфосфонатов<sup>83, 75, 411-414</sup>. Так, алкилирование иодистым метилом О,О-диэтил-ω-диметиламиноалкилфосфонатов<sup>388</sup> в эфире при 0° приводит к иодметилатам с выходами 61—81%:

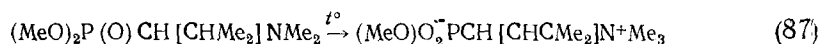


Характерной особенностью таких соединений является их склонность дезалкилироваться до бетаинов медленно при комнатной температуре и быстро при нагревании<sup>411, 414, 415</sup>. Например, трехчасовое кипячение иодида триметиламмонийметилendifосфоната в бензоле приводит к бетаину с выходом 97%<sup>411</sup>:

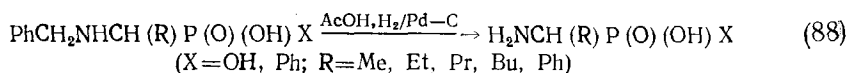


Отмечено, что склонность к бетаинизации зависит не только от вида радикала в алкоксигруппе (с уменьшением длины радикала она возрастает), но и от нуклеофильности аниона: перхлораты и метилсульфаты более устойчивы, чем бромиды и иодиды<sup>414</sup>.

Простым методом синтеза таких бетаинов является сопряженное N-алкилирование — О-дезалкилирование аминфосфонатов, протекающее при их нагревании<sup>348, 415</sup>: нагреванием диметилового эфира α-диметиламиноизобутилфосфоновой кислоты получен<sup>346</sup> бетаин с выходом 50%:



В качестве катализатора этого процесса употребляют *p*-толуолсульфокислоту<sup>415</sup>. Менее изучено N-дезалкилирование аминоалкильных производных фосфора. N-Бензиламиноалкилфосфоновые и фосфиновые кислоты легко дезалкилируются<sup>310</sup> гидрогенолизом в ледяной уксусной кислоте над палладиевым катализатором уже при 20° с выходами 92—98%:



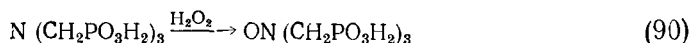
Нагревание иодида диэтилового эфира триэтиламмонийметилфосфоновой кислоты с триэтилфосфитом сопровождается алкилированием последнего и отщеплением этильной группы от атома азота<sup>416</sup>. Этиловые эфиры N-трет-бутиламинометил и -имино-бис-метилфосфоновой кислот гидролизуются и расщепляются соляной кислотой до аминометилфосфоновой и иминобисметилфосфоновой кислот соответственно<sup>312, 314</sup>.

Незамещенные и монозамещенные по атому азота аминоалкильные фосфорорганические соединения легко ацилируются. Так, аминометилфосфоновая кислота при нагревании с уксусным ангидридом превращается в N-ацетамидометилфосфоновую кислоту с 57%-ным выходом<sup>417</sup>.

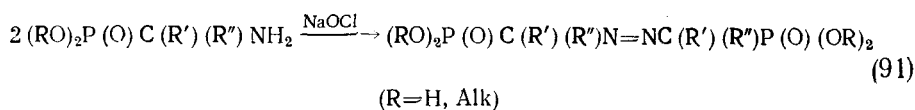


Сплавление той же кислоты с фталевым ангидридом приводит к фталидимометилфосфоновой кислоте<sup>417</sup>. Эффективными ацилирующими средствами в этом случае являются также хлорангидриды хлоруксусной, бензойной и *p*-нитробензойной кислот в щелочной среде<sup>417, 418</sup>. Полные эфиры аминоксилфосфоновых и тиофосфоновых кислот гладко ацилируются уксусным ангидридом<sup>417, 418</sup>, ацилхлоридами в присутствии пиридина и по Шоттену — Бауману<sup>329, 418, 419</sup>, арилизоцианатами<sup>420</sup>, кетеном<sup>421</sup>, смешанными ангидридами аминокислотных и угольной кислот<sup>422, 423</sup>, фталимидоуксусной кислотой в присутствии дициклогексилкарбодиимида<sup>399</sup>, фосгеном<sup>424</sup>. Описано также ацилирование аминоксилфосфинатов и фосфиноксидов<sup>72, 387</sup>.

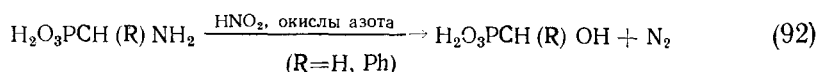
Фосфоновые кислоты, содержащие третичный атом азота, действием перекиси водорода в щелочных или нейтральных водных и водноспиртовых средах превращаются в N-окиси аминоксилфосфоновых кислот и их соли<sup>425-432</sup>; например, окисление нитрилотриметилфосфоновой кислоты перекисью водорода приводит к N-окиси<sup>425</sup> с выходом 49%.



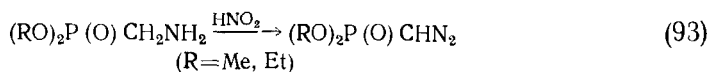
Аналогично протекает окисление перекисью водорода N,N-дизамещенных аминоксилфосфиноксидов<sup>86, 433</sup>. Окисление аминоксилфосфоновых кислот и их эфиров, содержащих первичную аминогруппу, гипохлоритом натрия приводит к азобисалкилфосфоновым кислотам и их эфирам<sup>434</sup>.



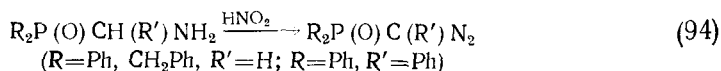
Значительный препаративный интерес представляет диазотирование аминоксилфосфорорганических соединений с первичной аминогруппой. В случае  $\alpha$ -аминоксилфосфоновых кислот реакция протекает с выделением азота и образованием  $\alpha$ -окисалкилфосфоновых кислот<sup>28, 183, 387</sup>.



Эфиры аминоксилфосфоновой кислоты при диазотировании нитритом натрия в водной уксуснокислой среде с выходами 46—64% превращаются в диазометилфосфонаты<sup>125-127</sup>:



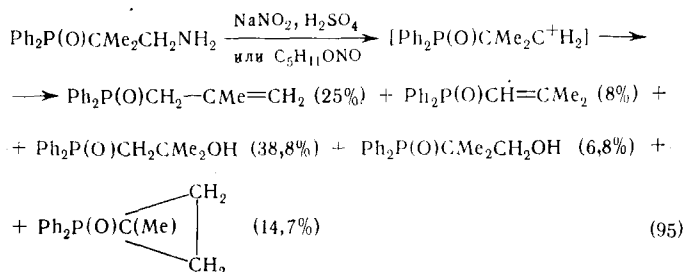
Аналогично диазотированием  $\alpha$ -аминоксилфосфиноксидов получены  $\alpha$ -диазоалкилфосфиноксиды<sup>16, 36, 127</sup> с выходами 45—90%.



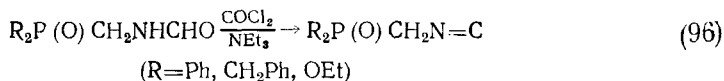


Возможность подобного направления диазотирования аминфосфонатов и фосфиноксидов определяется, видимо, их высокой  $\alpha$ -С—Н кислотностью и значительной устойчивостью образующихся  $\alpha$ -дiazоалкильных фосфорорганических соединений: сравнение термической устойчивости  $\alpha$ -дiazоалкильных фосфорорганических соединений с таковой для карбонильных аналогов показало, что первые столь же, а в некоторых случаях даже более устойчивы<sup>435</sup>.

Диазотирование  $\alpha,\alpha$ -диметил- $\beta$ -аминоэтилдифенилфосфиноксида протекает с дезаминированием и сопровождается изомеризацией промежуточно образующегося карбониевого иона в значительной степени за счет миграции дифенилфосфинильной группы<sup>10</sup>:

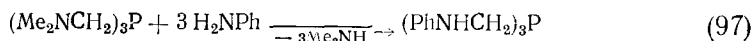


Первичная аминогруппа в аминометилфосфонатах и фосфиноксидах обычным способом превращается в изонитрильную группу<sup>142, 436</sup> с выходом 72—80%.

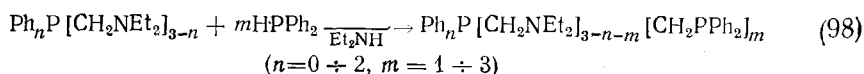


*Реакции, протекающие с участием  $\alpha$ -углеродного атома.* Эти реакции обычно сопровождаются разрывом углерод-азотной, фосфор-углеродной связей или отщеплением  $\alpha$ -водородного атома и образованием фосфорилированных илидов азота.

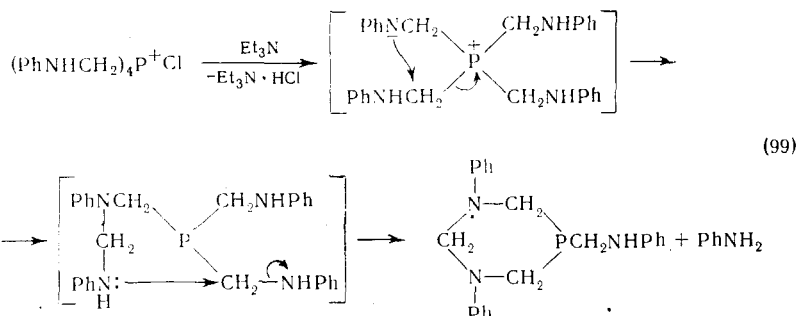
При разрыве углерод-азотной связи в аминоалкильных фосфорорганических соединениях аминогруппа замещается на другие органические остатки. Например, нагревание трисдиметиламинометилфосфина с анилином приводит к трисанилинометилфосфину<sup>266</sup> с выходом 45%.



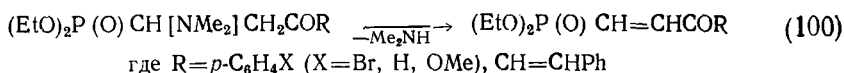
Замещение диэтиламиногруппы в N,N-диэтиламинометилфосфинах на остаток дифенилфосфина предложено<sup>190</sup> как метод синтеза соединений с системой связей P—C—P (выходы 31—100%):



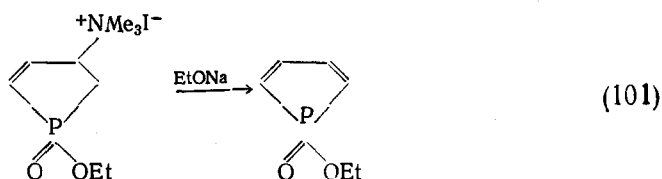
Образование циклического продукта с выходом 76% при дегидрохлорировании тетраанилинометилфосфонийхлорида триэтиламином, по-видимому, протекает по схеме, включающей расщепление P—C- и C—N-

связей<sup>266</sup>:

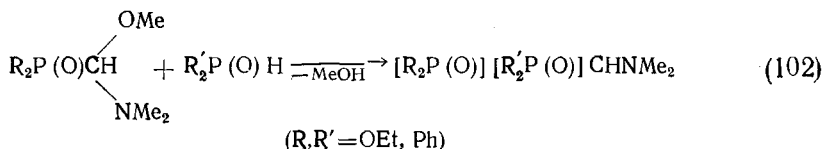
Отщепление аминогруппы в аминокильных производных фосфора облегчается при наличии в  $\beta$ -положении кильго атома водорода<sup>122, 348</sup>. Например,  $\alpha$ -амино- $\gamma$ -оксофосфонаты самопроизвольно уже при комнатной температуре дезаминируются до соответствующих винилфосфонатов<sup>122</sup> с выходами 18—44%:



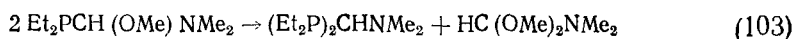
Действием этилата натрия на иодид 1-этоксн-4-триметиламмонно-2-фосфолен-1-оксн синтезирован 1-этоксифосфол-1-оксн<sup>437</sup>:



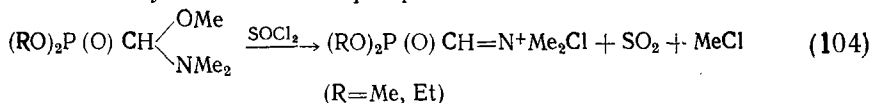
Аминоацетали эфиров формилфосфоновой кислоты и формилдифенилфосфиноксн реагируют с диэтилфосфитом и дифенилфосфиноксн с образованием бисфосфорилированных триметиламинов<sup>103</sup> с выходами 52—60%.



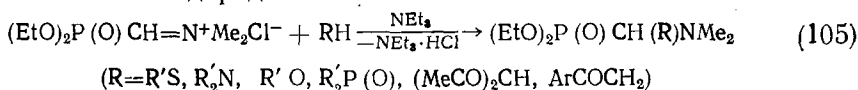
N,N,O-Триметиламиноацеталь формилдиэтилфосфина легко диспропорционирует при нагревании на бисдиэтилфосфинилдиметиламинометан и диметилацеталь диметилформамида (ДМФ)<sup>116</sup>:



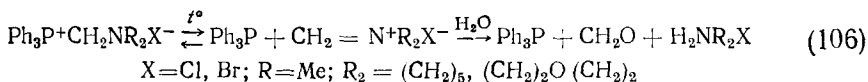
Обработкой хлористым тионилем аминокеталей эфиров формилфосфоновой кислоты получены иммонифосфонаты<sup>103</sup>:



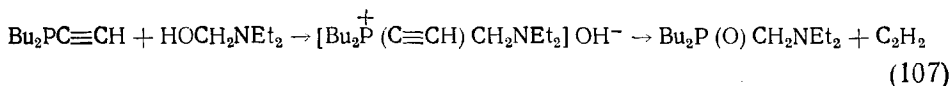
Последние весьма реакционноспособны по отношению к соединениям с подвижным атомом водорода<sup>122</sup>.



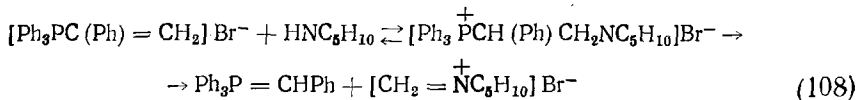
Химическая и термическая неустойчивость некоторых аминоалкильных фосфорорганических соединений обусловлена лабильностью их фосфоруглеродной связи. Наиболее ярко эта лабильность проявляется в  $\alpha$ -аминоалкилфосфониевых солях<sup>170-173</sup>: галогениды N,N-дизамещенного аминотрифенилфосфония неустойчивы уже при комнатной температуре и полностью гидролизуются водой<sup>173</sup>.



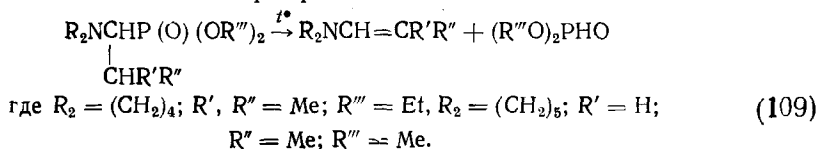
Замена фенильных групп при атоме фосфора на алкильные группы<sup>171, 173</sup> (т. е. увеличение основности исходного фосфина) и снижение устойчивости карбониево-иммониевого иона введением к атому азота ацильных групп<sup>172</sup> заметно стабилизируют такие соединения, однако и они в щелочной среде или под действием сильных нуклеофильных реагентов (MeONa, NEt\_3, MeLi, *t*-BuOK) разрушаются с выделением триалкил(арил)фосфинов<sup>171-173</sup>. Введение к  $\alpha$ -углеродному атому заместителей, стабилизирующих положительный заряд (например, *p*-диметиламинофенильного радикала), резко снижает термическую и гидролитическую устойчивость  $\alpha$ -аминоалкилфосфониевых солей<sup>170</sup>. При наличии этильного радикала у атома фосфора происходит его отщепление<sup>438</sup>:



Устойчивость образующегося карбониево-иммониевого иона определяет также лабильность углерод-углеродной связи  $\beta$ -аминоалкилфосфониевых солей<sup>89</sup>:

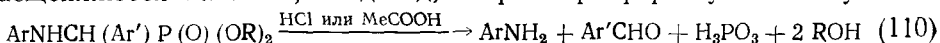


Некоторые  $\alpha$ -аминоалкилфосфонаты при нагревании (перегонке) претерпевают частичное расщепление фосфоруглеродной связи с образованием енаминов и диалкилфосфитов<sup>102, 363</sup>:

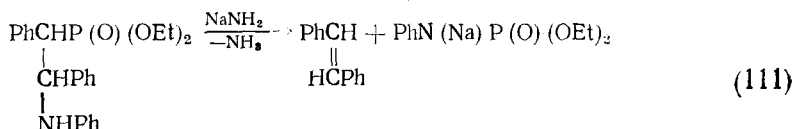


Аминофосфонаты, содержащие ароматические радикалы при атоме азота и  $\alpha$ -углеродном атоме, относительно устойчивы в щелочной сре-

де<sup>297</sup>, под действием уксусной или соляной кислот при 40—60° полностью расщепляются на амин, альдегид, спирт и фосфористую кислоту<sup>291, 439</sup>:

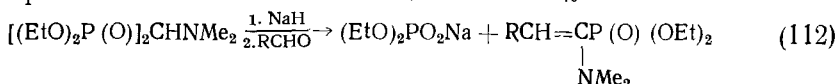


β-Аминоалкилфосфонаты, являющиеся промежуточными продуктами реакции типа РО-олефинирования (17), в присутствии оснований<sup>94</sup> или кислот<sup>98</sup> претерпевают дальнейшее превращение до олефина и амидофосфата:



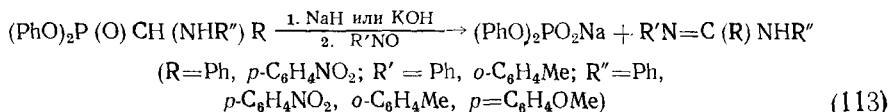
Подобно α-аминокарбоновым кислотам, аминотетилфосфоновая кислота расщепляется нингидрином с образованием синего красителя и смеси фосфатов<sup>440</sup>.

Фосфонатные карбанионы, полученные на основе аминоксифосфонатов, легко вступают в реакцию РО-олефинирования<sup>275, 319, 441</sup>. Например, при действии на диметиламинотетилдифосфонаты гидрида натрия в диоксане и далее альдегидами (кетоны в эту реакцию не вступают) получены фосфорилированные енамины<sup>275</sup> с выходами 60—75%:

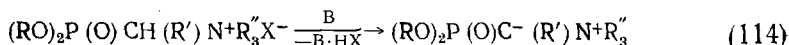


где R=Ph, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>, PhCH=CH—, 3, 4-(OCH<sub>2</sub>O)Ph

При введении в эту реакцию вместо альдегидов нитрозосоединений образуются амидины<sup>319, 324, 441</sup> с выходами 45—97%:



Взаимодействием солей α-аммониаалкилфосфонатов с основаниями получены фосфорилированные илidy азота<sup>414, 442</sup>:



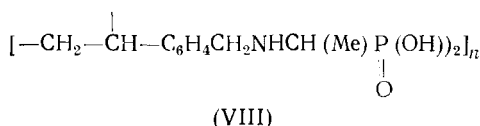
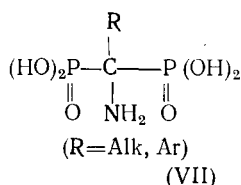
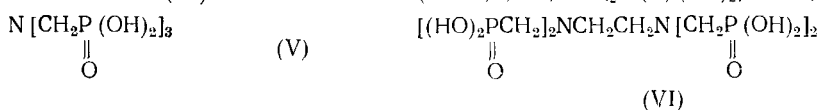
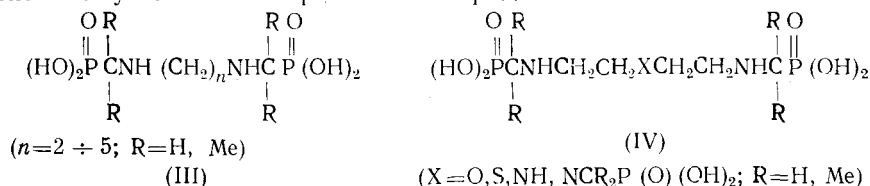
В том случае, если R' является группой, способной стабилизировать отрицательный заряд (COR', COOR', PO(OR')<sub>2</sub>), образование илidy наблюдается уже при действии поташа<sup>414, 442</sup>, тогда как для R'=H необходимо применять более сильные основания — гидрид натрия или диметилнатрий<sup>443</sup>. Химические свойства этих соединений изучены мало; описано лишь алкилирование иодистым метилом, приводящее к С-метилированному аммониаалкилфосфонату<sup>444</sup>, и РО-олефинирование при обработке N-дифенилфосфинилметилпиридиновых солей ароматическими альдегидами в присутствии диэтиламина<sup>444</sup>. Карбанионы, полученные взаимодействием диэтилфосфинилметилизоцианида с бутиллитием, также реагируют с карбонильными соединениями с образованием винилизоцианидов<sup>442</sup> (68—84%).

#### IV. ПРИМЕНЕНИЕ АМИНОАЛКИЛЬНЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединения этого класса, благодаря доступности и особенностям химических свойств, могут найти широкое применение в различных областях науки и техники. В настоящее время проявляется особый интерес к использованию аминоксифосфоновых кислот в качестве эффективных

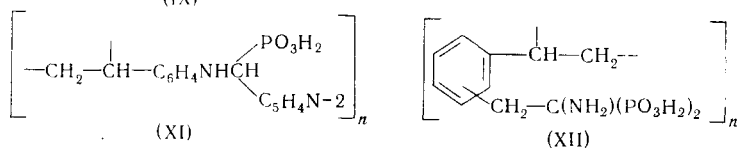
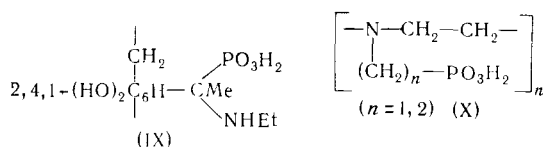
комплексонов, имеющих донорные функции атомов азота и кислорода фосфорильных групп, способных замыкать хелатные циклы и принимать различные конформации с учетом конфигураций хелатируемых ионов металлов. Этому вопросу посвящено значительное число публикаций, которые исчерпывающе освещаются в обзоре<sup>396</sup>. В настоящей работе приводятся только некоторые данные по использованию рассматриваемых соединений в качестве комплексонов.

Полиаминоалкилполифосфоновые кислоты (например III—VI), являясь аналогами полиаминоалкилполиуксусных кислот, способны к эффективному комплексообразованию с рядом ионов металлов.

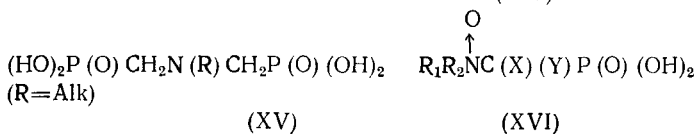
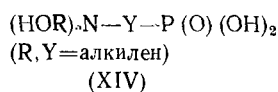
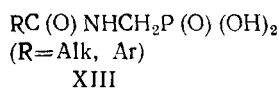


Однако вследствие стереохимических особенностей и большей донорной емкости фосфонатной группы они образуют сравнительно малоустойчивые комплексы с ионами щелочноземельных металлов, тогда как их комплексообразующая способность в отношении ионов переходных металлов, редкоземельных элементов и бериллия весьма высока<sup>78, 104, 375, 396, 445-450</sup>. Важной особенностью фосфорорганических комплексонов является образование высокоустойчивых «кислых» или «водородных» комплексов при низких значениях pH, характеризующихся отсутствием в них координации металла с атомом азота как результата протонирования последнего<sup>396</sup>. Подобное свойство представляет несомненный интерес при работе с легко гидролизующимися солями элементов. По указанным причинам некоторые фосфорорганические комплексоны (например III, VI) могут найти применение для извлечения ценных элементов и внутригруппового разделения лантаноидов и актиноидов<sup>448-452</sup>.

Высокая комплексообразующая способность таких соединений используется и в ионнообменных смолах (VIII—XII), содержащих остатки аминофосфоновых кислот<sup>50, 79, 249, 376, 453-459</sup>. Например, ионообменники типа (VIII—XI) эффективно экстрагируют  $\text{Cu}^{2+}$  из ацетатного буфера (емкость 1,1 ÷ 4,4 мэкв  $\text{Cu}^{2+}$  на 1 г смолы)<sup>453, 459</sup>.

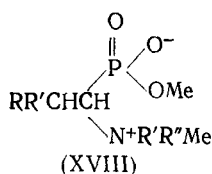
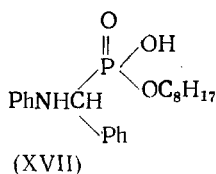


Аминофосфоновые кислоты могут найти применение и в тех случаях, когда необходимо связывание ионов металлов, вызывающих нежелательные эффекты. Предлагается использовать их для умягчения воды и предотвращения образования накипи<sup>375, 460</sup> (соединения типа V и VII), в качестве антиоксидантов (XIII)<sup>167</sup> и ингибиторов коррозии<sup>461</sup>, для удаления ржавчины и травления алюминиевых сплавов (VII, XIV)<sup>53, 462</sup>, пассивации металлов<sup>253</sup> (V, VI, XV), в качестве дезактивирующей металлы присадки к смазочным маслам (XIII)<sup>45, 167</sup>. Высокие диспергирующие и дефлокулирующие свойства солей (Li, Na, K, NH<sub>4</sub>) аминофосфоновых кислот<sup>240, 244, 253</sup> позволяют использовать их для образования масляных гелей<sup>164</sup> (XIII), в качестве компонента бурового раствора (V)<sup>182</sup>, для предотвращения образования льда в содержащих воду углеводородных топливах (XV)<sup>242</sup>, в составе композиций детергентов<sup>45, 240, 243</sup> (V, XV). Их соли с Mn, Cu, Zn и т. д. могут быть использованы как микроудобрения в сельском хозяйстве<sup>33, 373</sup>.



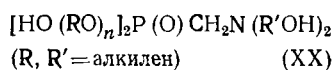
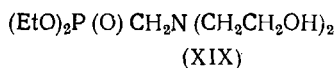
N-Окиси аминофосфоновых кислот (вида XVI) и их соли предложены как комплексоны<sup>425, 428, 431</sup>, стабилизаторы перекисных соединений, антиоксиданты для масел и мыл, для умягчения воды, в качестве ингибиторов коррозии и пассиваторов металлов<sup>428-432</sup>.

Монооктиловый эфир анилинбензилфосфоновой кислоты (XVII), вследствие образования растворимых в лигроине комплексов с рядом металлов, предложен в качестве эффективного экстрагента на границе органической и водной фаз<sup>385, 463-465</sup>.



Внутренние соли аминофосфонатов (XVIII) пригодны как стабилизаторы сложных эфиров<sup>415</sup>.

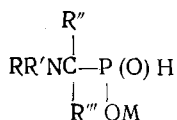
Аминофосфонаты, полученные на основе алканолamines и полиаминов (например XIX), а также оксиалкиловые эфиры аминофосфоновых кислот (например XX), содержащие окси- и аминогруппы, предложены в качестве огнестойких полиоксикомпонентов в производстве полиуретанов<sup>213, 215, 218-220, 277, 279, 280, 397, 466, 467</sup>.



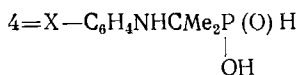
Негорючесть, термическая и химическая устойчивость позволяют использовать некоторые аминофосфонаты в качестве гидравлических жидкостей, теплоносителей, смазок, пластификаторов<sup>146, 194, 466, 468</sup>. Эти соеди-

нения могут применяться также как поверхностно-активные вещества, эмульгаторы<sup>194, 222</sup> и экстрагенты<sup>469</sup>.

Аминоалкилфосфонистые кислоты и их соли общего вида (XXI) предложены как поверхностно-активные вещества, антиоксиданты, комплексообразователи<sup>33, 205, 206, 223</sup>.



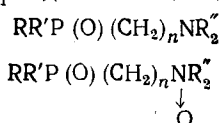
(M=H, Na, NH<sub>4</sub>)  
(XXI)



(X=HO, RR'N)  
(XXII)

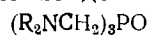
Соединения общего вида (XXII) запатентованы в качестве устойчивых на воздухе, легко растворимых и не обладающих аллергическим действием фотопроявителей<sup>225</sup>.

Аминоалкилфосфоноксиды и N-окиси вида (XXIII) являются перспективными экстрагентами, пригодными для извлечения урана и внутригруппового разделения лантаноидов и актиноидов<sup>86, 236, 433, 470</sup>:

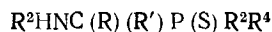


(n=1, 2)

(XXIII)

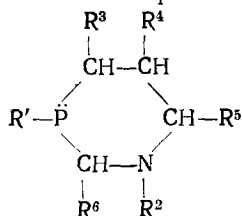


(R=додецил, стеарил)  
(XXIV)

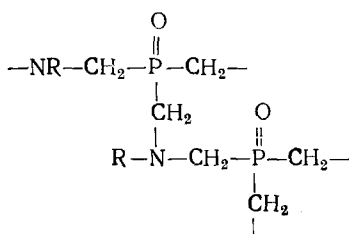


(XXV)

Трисаминометилфосфиноксиды (XXIV) предложены в качестве добавок, снижающих электризуемость и придающих огнестойкость синтетическим волокнам<sup>237</sup>. Аминоалкилфосфинсульфиды (XXV) пригодны как смазочные материалы и присадки к маслам<sup>338</sup>. Аминоалкилфосфины общего вида (XXVI) могут быть использованы для модификации карбоновых катализаторов в оксосинтезе<sup>471</sup>.

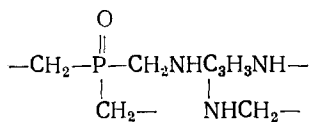


(XXVI)

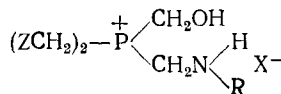


(XXVII)

Продукты конденсации тетраоксиметилфосфонийгалогенидов, триоксиметилфосфина и -фосфиноксида с азотсодержащими соединениями (первичными аминами, аммиаком, мочевиной, гуанидином, меламинами и т. д.) вида (XXVII) и (XXVIII) являются термостойкими негорючими смолами, пригодными для пропитки фанеры, шерсти, текстиля и т. д.<sup>272-274, 472-477</sup>.



(XXVIII)

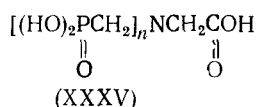
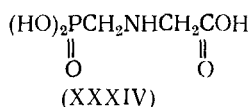
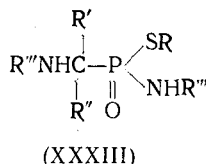
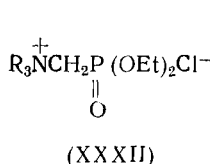
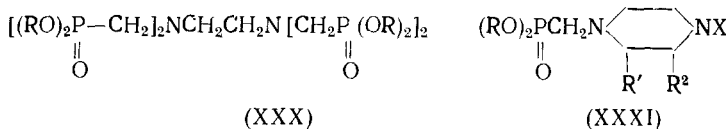


(Z=OH, NHR; NHR—осагток красителя)

(XXIX)

Для придания негорючести тканям наилучшие результаты получены при проведении конденсации непосредственно на волокне<sup>478</sup>. Содержащие аминогруппы красители, обработанные тетраоксиметилфосфонийгалогенидами (XXIX), дают устойчивые к стирке окраски на целлюлозных волокнах<sup>479</sup>. Некоторые полиамиды на основе бисаминоалкилфосфин-оксидов и фосфиновых кислот обладают свойством самозатухания и повышенной адгезией к металлам<sup>355, 480—482</sup>.

Биологическая активность аминоалкильных фосфорорганических соединений сравнительно мало изучена. Установлено, что 2-аминоэтилфосфоновая кислота и некоторые ее производные входят в состав белков и полисахаридов некоторых морских животных и низших организмов<sup>483—488</sup>. Многие аминоалкильные фосфорорганические соединения проявляют малую токсичность в отношении теплокровных<sup>489</sup>. Значительно большая токсичность в отношении растений и насекомых позволяет использовать некоторые из них (например, V, XVI, XXI, XXX—XXXV) как инсектици-



ды, фунгициды, паразитиды, гербициды, регуляторы роста и дефолианты<sup>33, 194, 203, 209, 431, 432, 490—492</sup>. Хелаты аминоалкилфосфоновых кислот с ионами трехвалентного железа пригодны для защиты растений от хлороза<sup>52, 59</sup>. Низкая токсичность аминоалкилфосфонистых кислот (XXI) и аммониаалкилфосфонатов (XXXII) в отношении теплокровных позволяет использовать их в качестве антибактериальных средств<sup>58, 205, 224, 334—336</sup>. Соли аминифосфоновых кислот вида (V) и (XIII) предлагается применять как рентгеноконтрастные вещества<sup>493</sup> и для повышения концентрации 5-окситетрациклина в крови<sup>494</sup>; их соли с микроэлементами пригодны для введения последних в организм<sup>165</sup>. Высокая комплексообразующая способность полиаминоалкилполифосфоновых кислот (например III, IV, VI) в отношении ионов бериллия и некоторых тяжелых элементов определяет возможность использования их для эффективного лечения интоксикаций, вызванных присутствием в организме этих металлов<sup>396</sup>.

\* \* \*

После поступления настоящего обзора в редакцию появился ряд публикаций, посвященных методам синтеза и свойствам аминоалкильных фосфорорганических соединений.

Перегруппировкой Курциуса азиды β-диалкоксифосфинилпропионовой кислоты получен β-диалкоксифосфинилэтилизоцианат<sup>495</sup>.

Расщеплением по Гофману амидов α-диэтоксифосфинилкарбоновых кислот синтезирован ряд α-аминофосфоновых кислот<sup>496, 497</sup>.



Восстановлением оксимов  $\alpha$ -кетофосфонатов<sup>498</sup>, *трис* ( $\beta$ -цианэтил)-фосфина и фосфиноксида<sup>499</sup> получены  $\alpha$ -аминофосфонаты, *трис* ( $\gamma$ -аминопропил)-фосфин и фосфиноксид.

Присоединением первичных аминов и кремнийсодержащих аминов к эфирам дивинилфосфиновой<sup>500</sup> и винилфосфоновой<sup>501</sup> кислот синтезированы 1-алкил-4-оксо-4-алкокси-1,4-азафосфоринаны и кремнийсодержащие эфиры  $\beta$ -аминоэтилфосфоновой кислоты.

Взаимодействием щелочных производных бензилфосфонатов и фосфиноксидов с  $\beta$ - и  $\gamma$ -хлораминами получен ряд фосфорных аналогов метадона и изучена их анальгетическая активность<sup>502</sup>.

Описан синтез диалкилфосфинобис(диметиламино)метана взаимодействием хлорида N,N,N',N'-тетраметилформамидиния с диалкилфосфидами лития и диспропорционирование первых до *бис* (диалкилфосфино)диметиламинометана и *трис* (диметиламино)метана<sup>503</sup>.

Конденсация триалкил(арил)фосфитов с (тио)мочевинной предложена как общий метод синтеза  $\alpha$ -уреидофосфонатов<sup>504</sup>.

Запатентованы способы получения эфиров нитрилотрисэтиленфосфоновой кислоты взаимодействием диалкилфосфитов натрия и калия с *трис*-(2-хлорэтил)амином<sup>505</sup> и уреидометилфосфонилгалогенидов реакцией тригалогенидов фосфора с алкоксиметилмочевинами<sup>506</sup>, которые предлагается использовать в качестве огнестойких агентов.

Реакцией N-замещенных этилендиаминов с дифенилфосфином и формальдегидом получены новые полидентатные P,N-лиганды и изучены их свойства<sup>507</sup>.

Описано фосфонметилирование кремнийсодержащих<sup>508, 509</sup>, гетероциклических<sup>510</sup> аминов и глицина<sup>511</sup> фосфористой кислотой и формальдегидом в солянокислой среде. Получаемые этим способом соединения предлагается использовать для ингибирования образования коррозии, накипи и в качестве комплексообразователей.

Действием триалкилфосфитов и диметилфосфита на N-1,2,2-тетрахлорэтилбензамид и N-ацетилтрихлорацетальдимин получены диалкиловые эфиры 1-(N-ацил)амино-2,2,2-трихлорэтилфосфоновой кислоты<sup>512, 513</sup>.

Показано, что магниевые производные диамидофосфитов легко присоединяются к основаниям Шиффа<sup>514</sup>; взаимодействием диалкилфосфитов с основаниями Шиффа синтезированы N-аллил и N-пиридиламинофосфонаты<sup>515, 516</sup>.

Предложен новый способ получения  $\alpha$ -аминобензилфосфонатов нагреванием бензальдазинов с избытком диэтилфосфита в присутствии диэтилфосфита натрия — в процессе реакции протекает присоединение двух молекул диэтилфосфита по связям C=N и далее восстановление образовавшегося 1,2-*бис* (диэтоксифосфинилбензил)гидразина<sup>517</sup>.

В работах<sup>518, 519</sup> обсуждается кинетика и направление реакций диалкил(фенил)фосфитов с основаниями Шиффа.

Описано хроматографическое определение ряда аминокислот<sup>520, 521</sup>, для их идентификации предлагается использовать кристаллические N-ди- и тринитрофенильные производные<sup>522</sup>; изучены ИК- и ПМР-спектры некоторых аминоалкилфосфоновых кислот<sup>523, 524</sup>.

Показано, что при дезаминировании 1-фенил-1-окси-2-аминоэтилфосфоновой кислоты преимущественно протекает перегруппировка и образуется фенацилфосфоновая кислота<sup>525</sup>.

Синтезированы и исследованы иониты на основе хлорметилированных сополимеров стирола и дивинилбензола, содержащие группы  $\beta$ -аминоэтилфосфоновой<sup>526</sup> и (—)- $\alpha$ -аминобензилфосфоновой<sup>527</sup> кислот; описан синтез и полимеризация N-метакрилил- $\beta$ -аминоэтилфосфоновой кислоты<sup>528</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. R. Chambers, A. F. Isbell, J. Org. Chem., 29, 832 (1964).
2. И. Окамото, Х. Сакураи, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 70, 52 (1970).
3. J. P. Berry, A. F. Isbell, G. E. Hunt, J. Org. Chem., 37, 4396 (1972).
4. A. F. Isbell, J. P. Berry, L. W. Tansey, Там же, 37, 4399 (1972).
5. V. Chavane, Ann. Chem., 4, 352 (1949).
6. П. Масталерж, Ж. Рихтарский, М. Сорока, Тез. докл. V Всес. конф. по химии фосфорорганич. соед., М., 1972, стр. 126.
7. J. Finkelstein, J. Am. Chem. Soc., 68, 2397 (1946).
8. J. Barycki, P. Mastalerz, Tetrahedron Letters, 1970, 3147.
9. О. А. Мухачева, В. Г. Николаева, А. И. Разумов, ЖОХ, 41, 1873 (1971).
10. P. F. Cann, S. Warren, Chem. Commun., 1970, 1026.
11. P. F. Cann, S. Warren, M. R. Williams, J. Chem. Soc. Perkin Trans., I, 1972, 2377.
12. G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., 69, 2112 (1947).
13. G. M. Kosolapoff, Там же, 70, 1283 (1948).
14. K. D. Berlin, N. K. Roy, Там же, 90, 4494 (1968).
15. K. D. Berlin, R. T. Claunch, J. Org. Chem., 33, 3090 (1968).
16. L. Horner, H. Hoffmann, H. Ertel, G. Klahre, Tetrahedron Letters, 1961, 9.
17. Т. А. Мاستрюкова, М. В. Лазарева, В. В. Перекалин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1953.
18. Г. А. Мастрюкова, М. В. Лазарева, В. В. Перекалин, Там же, 1972, 1164.
19. Г. М. Баранов, В. В. Перекалин, М. В. Лазарева, А. В. Сердюкова, А. Н. Лазарева, см. 6, стр. 23.
20. Г. М. Баранов, Т. А. Мастрюкова, В. В. Перекалин, М. В. Пономаренко, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 179.
21. М. В. Лазарева, В. В. Перекалин, Т. А. Мастрюкова, Там же, 1973, 1382.
22. H. Paulsen, W. Greve, Chem. Ber., 106, 2114 (1973).
23. K. Issleib, P. V. Mahotki, J. prakt. Chem., 315, 463 (1973).
24. Б. А. Арбузов, Г. М. Винокурова, И. А. Перфильева, ДАН, 127, 1217 (1959).
25. P. Lieselotte, K. Lielloff, Chem. Ber., 99, 1431 (1966).
26. G. Schwarzenbach, H. Ackermann, P. Ruckstuhl, Helv. Chim. Acta, 32, 1175 (1949).
27. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 95.
28. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Там же, 1950, 635.
29. F. C. Bersworth, Пат. США 2609390 (1952); С, 1953, 8997.
30. E. Uhlig, W. Achilles, Ztschr. Chem., 5, 109 (1965).
31. М. К. Ильина, И. М. Шермергорн, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1860.
32. М. К. Ильина, И. М. Шермергорн, Авт. свид. СССР 213858 (1967); РЖХим., 1969, 4н129П.
33. А. Д. F. Toy, E. H. Uhlig, Пат. США 3160632 (1964); С. А., 62, 4053f (1965).
34. Н. Хлеббаров, Изв. Ин-та хим. средств сельск. стоп., 1962, к. I, 13; РЖХим., 1963, 15ж256.
35. М. К. Ильина, И. М. Шермергорн, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1346.
36. N. Kreutzkamp, K. Herberg, Angew. Chem., 77, 1138 (1965).
37. N. Kreutzkamp, K. Herberg, K. Zämmerhirt, Arch. Pharmaz., 304, 896 (1971).
38. Е. Н. Цветков, Г. Борисов, Х. Сивриев, Р. А. Малеванная, М. И. Кабачник, ЖОХ, 40, 285 (1970).
39. L. H. Chance, D. J. Daigle, G. L. Drake, J. Chem. Eng. Data, 12, 282 (1967).
40. H. Goldwhite, D. G. Rowsell, J. Am. Chem. Soc., 88, 3572 (1966).
41. Р. П. Ластовский, В. В. Сидоренко, Н. В. Лапина, Т. Н. Коноплева, Методы получения химич. реактивов и препаратов, ИРЕА, М., 1970, вып. 22, стр. 206.
42. E. Uhlig, W. Achilles, J. prakt. Chem., 311, 529 (1969).
43. C. V. Bancs, R. E. Yerrick, Anal. Chim. Acta, 20, 301 (1959).
44. S. Westerback, K. Raijan, A. E. Martell, J. Am. Chem. Soc., 87, 2567 (1965).
45. Англ. пат. 744633 (1956); С. А., 50, 16828 (1956).
46. Р. П. Ластовский, М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, В. В. Сидоренко, Н. В. Лапина, Т. П. Коноплева, Авт. свид. СССР, 213853 (1966), РЖХим., 1969, 4н131П.
47. F. C. Bersworth, Пат. США 2841611 (1958); РЖХим., 1961, 14л131.
48. F. C. Bersworth, Пат. США 2599807 (1952); С. А., 47, 4360i (1953).
49. N. Kreutzkamp, W. Mengel, Arch. Pharmaz., 295/67, 773 (1962).
50. G. Manecke, H. Heller, Makromolek. Chem., 59, 106 (1963).
51. Англ. пат. 744926 (1956); С. А., 52, 2057h (1958).
52. W. Ramsey, C. Kezerian, Пат. США 2917528 (1959); С. А., 54, 24399i (1960).
53. W. Ramsey, C. Kezerian, Пат. США 2964549 (1960); С. А., 55, 13319i (1961).
54. В. С. Резник, Ю. С. Швецов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2254.
55. В. С. Резник, Ю. С. Швецов, Н. Г. Пашкуров, В. С. Бакулин, Б. Е. Иванов, см. 6, стр. 188.

56. В. С. Резник, В. С. Бакулин, Б. Е. Иванов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 875.
57. G. Maneske, H. Heller, Chem. Ber., 95, 2700 (1962).
58. Л. П. Дивинская, В. Е. Лимаков, Е. К. Скворцова, Г. М. Пулятина, А. В. Старков, Н. И. Гринштейн, Э. Е. Нифантьев, ЖОХ, 36, 1244 (1966).
59. E. Uhlig, Пат. США 3453301 (1969); РЖХим., 1970, 17н647п.
60. G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., 70, 1971 (1948).
61. А. Н. Пудовик, Г. М. Денисова, ЖОХ, 23, 263 (1953).
62. G. Maneske, H. Heller, Пат. ФРГ 1175242 (1962); С. А., 61, 13346 (1964).
63. М. И. Кабачник, И. И. Годовиков, Е. И. Годына, ЖОХ, 33, 1335 (1963).
64. К. В. Dotoovs, W. K. Lee, Англ. пат. 1176496 (1967); РЖХим., 1970, 17н132п.
65. В. С. Резник, Ю. С. Швецов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2231.
66. G. Lavielle, G. Sturtz, H. Normant, Bull. Soc. chim. France, 1967, 4186.
67. G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., 66, 1511 (1944).
68. F. C. Корр, Швейц. пат. 473838 (1966); РЖХим., 1970, 13н158п.
69. F. C. Корр, Шведск. пат. 345463 (1972); РЖХим., 1973, 5н127п.
70. Е. Б. Тростянская, Е. С. Венкова, Ю. А. Михайлин, Авт. свид. СССР, 213848 (1966); РЖХим., 1969, 4н127п.
71. Е. Б. Тростянская, Е. С. Венкова, Ю. А. Михайлин, ЖОХ, 37, 1655 (1967).
72. W. Wegener, P. Scholz, Ztschr. Chem., 10, 341 (1970).
73. W. Wegener, P. Scholz, Там же, 12, 60 (1972).
74. А. Н. Пудовик, ДАН, 80, 65 (1951).
75. A. F. Rosenthal, R. P. Geyer, J. Am. Chem. Soc., 80, 5240 (1958).
76. G. Maneske, H. Heller, Пат. ФРГ 1153022 (1960); РЖХим., 1965, 7н52п.
77. А. Н. Пудовик, Э. А. Ишмаева, Р. С. Ахмерова, И. М. Аладжаева, ЖОХ, 36, 161 (1966).
78. М. В. Рудомино, Н. В. Чурилина, В. П. Мархаева, Н. М. Дятлова, см. <sup>6</sup>, стр. 193.
79. Англ. пат. 976566 (1964); С. А., 62, 5406h (1965).
80. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 604.
81. К. А. Петров, А. И. Гаврилова, В. К. Шатунов, В. П. Короткова, ЖОХ, 31, 3076 (1961).
82. M. I. Kabachnik, E. N. Tsvetkov, Chang Chung Yu, Tetrahedron Letters, 1962, 5.
83. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, Чжан-Чун-юй, ЖОХ, 32, 3340 (1962).
84. M. I. Kabachnik, Tetrahedron, 20, 655 (1964).
85. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, К. С. Юдина, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1584.
86. Б. Н. Ласкорин, Л. А. Федорова, Н. П. Ступин, М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, Л. А. Савина, ДАН, 189, 1017 (1969).
87. P. T. Keough, M. Grayson, J. Org. Chem., 29, 631 (1964).
88. M. Grayson, P. T. Keough, M. M. Rauhut, Пат. США 3320321 (1963); РЖХим., 1968, 23н63п.
89. E. E. Schweizer, A. T. Wahman, J. Chem. Soc. (C), 1971, 343.
90. F. Mathey, G. Miller, Tetrahedron, 28, 5645 (1972).
91. A. G. Kerst, Пат. США 3705191 (1972); РЖХим., 1973, 19н81п.
92. C. E. Griffin, S. K. Kundu, J. Org. Chem., 34, 1532 (1969).
93. M. Kirilov, J. Petrova, Monatsh. chem., 99, 148 (1968).
94. M. Kirilov, J. Petrova, Chem. Ber., 101, 3467 (1968).
95. M. Kirilov, J. Petrova, Там же, 103, 1047 (1970).
96. M. Kirilov, J. Petrova, K. Petkancin, Там же, 104, 173 (1971).
97. J. Petrova, M. Kirilov, Докл. Болг. Акад. наук, 24, 1138 (1971).
98. M. Kirilov, L. V. Hugen, Tetrahedron Letters, 1972, 4487.
99. J. Petrova, M. Kirilov, K. Dimitrova, Докл. Болг. Акад. наук, 24, 1179 (1971).
100. P. Malatesta, A. Ciaramella, Ann. Chimica, 51, 230 (1961).
101. V. Chavane, Bull. Soc. chim. France, 15, 774 (1948).
102. G. Opitz, A. Griesinger, H. Schubert, Lieb. Ann., 665, 91 (1963).
103. H. Gross, B. Costisella, J. prakt. Chem., 311, 925 (1969).
104. L. Maier, Phosphorus, 1, 67 (1971).
105. V. Chavane, C. r., 224, 406 (1947).
106. H. Gross, G. Engelhardt, W. Bürger, B. Costisella, Lieb. Ann., 707, 35 (1967).
107. В. И. Горбатенко, Л. И. Круглик, Л. И. Самарай, ЖОХ, 43, 1043 (1973).
108. D. Redmore, J. Org. Chem., 34, 1420 (1969).
109. A. M. Agniar, K. C. Hansen, J. T. Magne, Там же, 32, 2383 (1967).
110. K. Issleib, R. Rieschel, Chem. Ber., 98, 2086 (1965).
111. R. A. Wiley, H. N. Godwin, J. Pharmac. Sci., 54, 1063 (1965).
112. R. A. Wiley, Пат. США 3442948 (1969); РЖХим., 1970, 12н490п.
113. G. R. Dobson, R. C. Tayler, T. D. Walsch, Inorg. Chem., 6, 1929 (1967).
114. K. Issleib, H. Oehme, Chem. Ber., 100, 2685 (1967).
115. K. Issleib, R. Kümmel, H. Oehme, I. Meissner, Там же, 101, 3612 (1968).
116. K. Issleib, M. Lischawski, J. Organometal. Chem., 46, 297 (1972).

117. H. Böhme, L. Koch, E. Köhlez, Chem. Ber., 95, 1849 (1962).
118. H. Gross, J. Gloede, J. Freiberg, Пат. ГДР 48622 (1965); РЖХим., 1967, 24н62п.
119. H. Gross, B. Costisella, J. prakt. Chem., 311, 577 (1969).
120. G. H. Birum, J. D. Wilson, J. Org. Chem., 37, 2730 (1972).
121. В. П. Кухарь, В. И. Пастернак, А. В. Кирсанов, ЖОХ, 42, 1169 (1972).
122. H. Gross, B. Costisella, Lieb. Ann., 750, 44 (1971).
123. L. Maier, Helv. Chim. Acta, 56, 1257 (1973).
124. C. Garrigou-Lagrange, C. Destrade, J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 67, 1646 (1970).
125. D. Seyferth, R. S. Marmor, Tetrahedron Letters, 1970, 2493.
126. D. Seyferth, R. S. Marmor, P. Hilbert, J. Org. Chem., 36, 1379 (1971).
127. M. Regitz, A. Liedhegener, Lieb. Ann., 748, 207 (1971).
128. K. Yamachi, M. Kinoshita, M. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2531 (1972).
129. I. C. Popoff, B. P. Block, L. K. Huber, Пат. США 3222378 (1965); РЖХим., 1967, 3н188п.
130. I. C. Popoff, B. P. Block, L. K. Huber, Пат. США 3332987 (1967); РЖХим., 1969, 7н151п.
131. I. C. Popoff, L. K. Huber, B. P. Block, P. D. Morton, R. P. Riordan, J. Org. Chem., 28, 2898 (1963).
132. В. А. Шокол, В. В. Дорошенко, Г. И. Деркач, ЖОХ, 40, 1458 (1970).
133. В. А. Шокол, В. В. Дорошенко, Г. И. Деркач, Доповіді АН УРСР, 169Б, 818.
134. В. А. Шокол, В. В. Дорошенко, Г. И. Деркач, ЖОХ, 40, 535 (1970).
135. В. А. Шокол, В. В. Дорошенко, Б. Н. Кожушко, Е. А. Стукало, см.<sup>6</sup>, стр. 250.
136. В. А. Шокол, Б. Н. Кожушко, ЖОХ, 42, 2346 (1972).
137. В. А. Шокол, Б. Н. Кожушко, В. В. Дорошенко, А. В. Кирсанов, Там же, 43, 12 (1973).
138. В. А. Шокол, Б. Н. Кожушко, А. В. Кирсанов, Там же, 43, 544 (1973).
139. A. Sarayon-Gentil, P. Savignac, P. Chabrier, Bull. Soc. chim. biol., 49, 873 (1967).
140. А. К. Шейнкман, Г. В. Самойленко, С. Н. Баранов, см.<sup>6</sup>, стр. 242.
141. В. С. Резник, Ю. С. Швецов, Н. Г. Пашкуров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 402.
142. U. Schöllkopf, R. Schröder, Tetrahedron Letters, 1973, 633.
143. Б. Е. Иванов, С. С. Крохина, М. С. Скоробогатова, Я. И. Левин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2768.
144. Б. Е. Иванов, Л. А. Валитова, С. С. Крохина, Там же, 1971, 1502.
145. Б. Е. Иванов, С. С. Крохина, А. В. Чернова, Там же, 1968, 606.
146. Б. Е. Иванов, С. С. Крохина, Авт. свид. СССР, 284989 (1971); РЖХим., 1971, 14н220п.
147. Б. Е. Иванов, С. С. Крохина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2773.
148. Б. Е. Иванов, Л. А. Кудрявцева, С. С. Крохина, С. В. Пасманик, Авт. свид. СССР, 237151 (1967); РЖХим., 1970, 4н137п.
149. Б. Е. Иванов, Л. А. Кудрявцева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 480.
150. G. H. Birum, Пат. США 3505431 (1970); РЖХим., 1971, 3с297п.
151. Б. Е. Иванов, В. Ф. Желтухин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1396.
152. Б. Е. Иванов, С. С. Крохина, Там же, 1967, 424.
153. Б. Е. Иванов, Я. А. Горин, С. С. Крохина, Там же, 1970, 2627.
154. Б. Е. Иванов, С. С. Крохина, Там же, 1971, 2493.
155. А. Н. Пудовик, М. А. Пудовик, ЖОХ, 39, 1645 (1969).
156. M. M. Sidky, F. M. Soliman, R. Shabana, Tetrahedron, 27, 3431 (1971).
157. N. Kreutzkamp, E. M. Genser, Arch. Pharmaz., 295/67, 188 (1962).
158. H. Gross, B. Costisella, Ztschr. Chem., 10, 404 (1970).
159. Б. Е. Иванов, С. С. Крохина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2782.
160. W. Dietsche, Lieb. Ann., 712, 21 (1968).
161. H. Böhme, K. H. Meyer-Dulhener, Там же, 688, 78 (1965).
162. H. Petersen, Там же, 726, 89 (1969).
163. И. Окамото, Т. Катакама, Х. Сакураи, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 70, 604 (1967).
164. B. W. Hotten, F. O. Johnson, Пат. США 2862882 (1958); С. А., 53, 6602f (1959).
165. H. Suter, Австрийск. пат. 171706 (1952); С., 1953, 741.
166. J. Píkl, Пат. США 2328358; С. А., 38, 754 (1944).
167. J. Píkl, M. Engelmann, Пат. США 2304156; С. А., 37, 3261<sup>9</sup> (1943).
168. В. Н. Пастушков, С. З. Ивин, Ю. А. Кондратьев, А. С. Васильев, Авт. свид. СССР 232252 (1967); РЖХим., 1970, 6н172п.
169. В. Н. Пастушков, Я. С. Арбисман, Ю. А. Кондратьев, С. З. Ивин, А. С. Васильев, ЖОХ, 38, 1406 (1968).
170. H. Böhme, M. Naake, Chem. Ber., 100, 3609 (1967).
171. F. Knoll, U. Krumm, Там же, 104, 31 (1971).
172. Б. С. Драч, Э. П. Свиридов, А. В. Кирсанов, ЖОХ, 42, 953 (1972).
173. H. Böhme, M. Naake, Chem. Ber., 105, 2233 (1972).

174. H. Petersen, W. Reuther, Lieb. Ann., 766, 58 (1972).
175. H. Petersen, Syntheses, 1973, 245.
176. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, ДАН, 83, 689 (1952).
177. E. K. Fields, J. Am. Chem. Soc., 74, 1528 (1952).
178. Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, ДАН, 84, 717 (1952).
179. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 868.
180. N. Kreutzkamp, K. Storck, Naturwiss., 47, 497 (1960).
181. M. E. Chalmers, G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., 75, 5278 (1953).
182. J. W. Lyons, R. R. Irani, Пат. США 3346488 (1967); С. А., 69, 70161 (1968).
183. Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 314.
184. Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Там же, 1957, 1357.
185. Д. О. Таубе, Б. А. Вовси, Б. И. Ионин, ЖОХ, 42, 351 (1972).
186. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Т. А. Мастрюкова, ДАН, 92, 959 (1953).
187. К. А. Петров, Ф. Л. Макляев, Н. К. Близнюк, ЖОХ, 29, 591 (1959).
188. Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, 1958, 1212.
189. А. Н. Пудовик, Г. И. Евстафьев, ЖОХ, 34, 890 (1964).
190. L. Maier, Helv. chim. acta, 48, 1034 (1965).
191. L. Maier, Angew. Chem., 77, 549 (1965).
192. L. Maier, Helv. chim. acta, 49, 1249 (1966).
193. L. Maier, Там же, 50, 1742 (1967).
194. L. Morton, Пат. США 3498969 (1970); РЖХим., 1971, 9н115п.
195. H. Coates, P. A. Hoyle, Англ. пат. 854182 (1960); С. А., 56, 1482d (1962).
196. M. M. Rauhut, H. A. Currier, J. Org. Chem., 26, 4628 (1961).
197. L. Maier, Пат. ФРГ 1292654 (1965); С. А., 71, 39166a (1969).
198. E. K. Fields, Пат. США 2635112 (1953); РЖХим., 1955, 32860п.
199. E. N. Walsh, J. Am. Chem. Soc., 81, 3023 (1959).
200. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, Н. П. Ступин, Л. А. Федорова, Авт. свид. СССР 201397 (1967); РЖХим., 1968, 20н106п.
201. L. Maier, Helv. chim. acta, 49, 842 (1966).
202. L. Maier, Там же, 50, 1723 (1967).
203. R. D. Moss, Пат. США 2959590 (1960); РЖХим., 1962, 5л379п.
204. М. И. Друзин, И. М. Тодрес, М. А. Журавлева, Авт. свид. СССР, 284990; Бюлл. изобр., 1970, № 33, 25.
205. W. M. Linfield, E. Jungermann, A. T. Guttmann, J. Org. Chem., 26, 4088 (1961).
206. N. Kreutzkamp, C. Schimpfky, K. Storck, Arch. Pharmaz., 300, 868 (1967).
207. Д. Х. Ярмухаметова, Б. В. Кудрявцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1571.
208. Т. Я. Медведь, М. В. Рудомино, Е. А. Миронова, В. С. Балабуха, М. И. Кабачник, Там же, 1967, 351.
209. B. E. Burgert, H. Tolkmith, Пат. США 2870190 (1959); С. А., 53, 11225i (1959).
210. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Г. К. Козлова, В. С. Балабуха, М. М. Синявин, Л. И. Тихонова, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1070.
211. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Г. К. Козлова, В. С. Балабуха, Е. А. Миронова, Л. И. Тихонова, Там же, 1960, 651.
212. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Н. М. Дятлова, Н. М. Русина, М. В. Рудомино, Там же, 1967, 1501.
213. Т. Я. Медведь, М. В. Рудомино, Методы получения химич. реактивов и препаратов, ИРЕА, М., 1969, вып. 18, стр. 32.
214. Т. М. Бек, У. Стэмм, Г. Э. Сорстокко, Пат. СССР, 318224 (1972); РЖХим., 1973, 7н132п.
215. T. M. Beck, E. N. Walsch, Пат. США 3076010 (1963); РЖХим., 1964, 24н87п.
216. R. Raymond, M. I. Illiopoulos, Пат. США 3385914 (1968); РЖХим., 1970, 2н134п.
217. G. Oertel, H. Holtschmidt, G. Braun, Бельг. пат. 617051 (1962); С. А., 58, 3458e (1963).
218. K. Dyke, H. P. Mayo, L. Molinario, Англ. пат. 1094991 (1966); РЖХим., 1969, 16н150п.
219. G. R. Price, Пат. США 3457333 (1969); РЖХим., 1970, 16н160п.
220. T. M. Beck, S. Mirviss, Пат. США 3555124 (1971); РЖХим., 1971, 20н168п.
221. W. Herwig, R. Nowack, Пат. ФРГ 1232142 (1967); РЖХим., 1968, 16н137п.
222. R. Sallmann, Швейц. пат. 336065 (1959); РЖХим., 1961, 14л126.
223. L. Maier, Швейц. пат. 475287 (1969); РЖХим., 1970, 8н273п.
224. H. Schmidt, Герм. пат. 870701 (1942); С., 1954, 10060.
225. Бельг. пат. 557556 (1957); С. А., 51, 17545c (1957).
226. A. W. Frank, Chem. Rev., 61, 389 (1961).
227. H. Schmidt, Chem. Ber., 81, 477 (1948).
228. K. Issleib, R. Kummel, Ztschr. Chem., 7, 235 (1967).
229. K. Issleib, H. Oehme, Tetrahedron Letters, 1967, 1489.
230. K. Issleib, H. Oehme, R. Kummel, E. Leissring, Chem. Ber., 101, 3619 (1968).
231. K. Issleib, H.-U. Brünner, H. Oehme, Organometall. in chem. Synt., 1, 161 (1970)/ (1971).

232. H. Oehme, R. Thamm, J. prakt. Chem., 315, 526 (1973).  
233. K. Issleib, H. Oehme, K. Mohr, Ztschr. Chem., 13, 139 (1973).  
234. K. Issleib, H. Oehme, E. Leissring, Chem. Ber., 101, 4032 (1968).  
235. L. Maier, Пат. США 3553265 (1971); С. А., 75, 6086с (1971).  
236. L. Maier, Helv. chim. acta, 51, 1608 (1968).  
237. L. Maier, Пат. США 3359266 (1967); РЖХим., 1969, 7н149п.  
238. L. Maier, Англ. пат. 1120374 (1968); РЖХим., 1969, 16н142п.  
239. K. Moedritzer, R. R. Irani, J. Org. Chem., 31, 1603 (1966).  
240. R. R. Irani, K. Moedritzer, Пат. США 3564047 (1971); РЖХим., 1971, 22н122п.  
241. В. В. Сидоренко, Н. В. Лапишина, Т. П. Коноплева, Методы получения химич. реактивов и препаратов, ИРЕА, М., 1971, вып. 23, стр. 86.  
242. R. R. Irani, K. Moedritzer, Пат. США 3257479 (1966); РЖХим., 1967, 24н143п.  
243. R. R. Irani, K. Moedritzer, Пат. США 3269812 (1966); РЖХим., 1967, 23н166п.  
244. R. R. Irani, K. Moedritzer, Пат. США, 3344077 (1967); РЖХим., 1968, 20н109п.  
245. S. C. Yu, S. J. Fitch, Пат. США 3459793 (1969); РЖХим., 1970, 18н117п.  
246. K. H. Worms, K. Wolimann, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 381, 260 (1971).  
247. R. R. Irani, Пат. США 3455675 (1969); РЖХим., 1970, 13н785п.  
248. Швейц. пат. 540936 (1973), С 071 9/38.  
249. G. Manecke, K. Stockhausen, P. Gergs, Makromolek. Chem., 128, 229 (1969).  
250. R. R. Irani, K. Moedritzer, Пат. США 3288846 (1966); РЖХим., 1968, 8н176п.  
251. D. Baldé, G. Nagy, Франц. пат. 91049 (1968); РЖХим., 1969, 10н123п.  
252. D. R. Peck, D. Hudson, Англ. пат. 1142294 (1969); РЖХим., 1970, 3н144п.  
253. C. Y. Shen, S. J. Fitch, Пат. США 3567768 (1971); РЖХим., 1972, 1н90п.  
254. А. М. Орлов, Л. И. Мизрах, В. Г. Яковлев, Л. Б. Шагалов, М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, М. В. Рудомино, Авт. свид. СССР 358320 (1971); Бюл. изобр., 1972, № 34, 80.  
255. E. A. Matzner, R. S. Mitchell, S. Vazopolos, Англ. пат. 1276822 (1972); РЖХим., 1973, 5н126п.  
256. W. Szczepaniak, J. Siepak, Roczn. Chem., 47, 929 (1973).  
257. F. Krüger, L. Bauer, W. Michel, Пат. ФРГ 2013371 (1972); РЖХим., 1973, 7н131п.  
258. Пат. ФРГ 2131017 (1973); С. А., 78, 86322в (1973).  
259. F. Krüger, L. Bauer, Chem. Ztg., 96, 691 (1972).  
260. H. Huben-Weyl, Methoden der organ. Chemie, 11/1, 732 (1957).  
261. В. С. Абрамов, ЖОХ, 22, 647 (1952).  
262. H. Böhme, E. Mundlos, Chem. Ber., 90, 2003 (1957).  
263. Р. Хадсон, Структура и механизм реакций фосфорорганич. соедин., М., «Мир», 1967, стр. 213.  
264. H. Hellmann, C. Opitz, Angew. Chem., 68, 265 (1956).  
265. К. А. Петров, В. А. Паршина, Б. А. Орлов, Г. М. Цыпина, ЖОХ, 32, 4017, (1962).  
266. A. W. Frank, G. L. Drake, J. Org. Chem., 37, 2752 (1972).  
267. З. Н. Миронова, Е. Н. Цветков, Л. И. Петровская, В. В. Негребецкий, А. В. Николаев, М. И. Кабачник, ЖОХ, 42, 2152 (1972).  
268. З. Н. Миронова, Е. Н. Цветков, А. В. Николаев, М. И. Кабачник, Авт. свид. СССР, 247296 (1969); РЖХим., 1970, 16н155п.  
269. H. Coates, P. Noye, T. Albert, Англ. пат. 842593 (1960); РЖХим., 1962, 4н119.  
270. Пат. ФРГ 1806886 (1970); С. А., 72, 121696в (1970).  
271. К. А. Петров, В. А. Паршина, ЖОХ, 31, 3417 (1961).  
272. Франц. пат. 1109922 (1956); РЖХим., 1958, 45144п.  
273. W. A. Reeves, J. D. Guthrie, Пат. США 2846413 (1958); РЖХим., 1960, 83162п.  
274. Англ. пат. 882993 (1961); РЖХим., 1963, 2т244.  
275. H. Gross, B. Costisella, Angew. Chem., 80, 364 (1968).  
276. H. Gross, B. Costisella, Пат. ГДР 65567 (1969); РЖХим., 1970, 5н150п.  
277. W. J. Rabourn, E. E. Jones, Пат. США 3322863 (1967); РЖХим., 1969, 1н111п.  
278. К. Като, С. Канадзава, М. Симидзу, японск. пат. 26621 (1967); РЖХим., 1969, 5н174п.  
279. Т. М. Beck, Пат. США 3548038 (1970); РЖХим., 1971, 17н153п.  
280. Y. C. Smith, B. H. Miles, L. Levine, W. E. Presley, Пат. США 3297796 (1967); РЖХим., 1968, 20н108п.  
281. Э. Е. Нифантьев, И. В. Шилов, ЖОХ, 42, 503 (1972).  
282. Э. Е. Нифантьев, И. В. Шилов, Авт. свид. СССР, 304257 (1971); РЖХим., 1971, 24н153п.  
283. Б. Е. Иванов, С. В. Самурина, С. С. Крохина, Л. А. Валитова, см.<sup>8</sup>, стр. 79.  
284. Б. Е. Иванов, Л. А. Кудрявцева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1498.  
285. Э. Е. Нифантьев, Л. П. Левитан, Пробл. орган. синтеза, «Наука», М.—Л., 1965, стр. 293.  
286. Ю. А. Стрелихеев, Т. В. Смирнова, Л. В. Коваленко, Авт. свид. СССР 278688 (1970); РЖХим., 1971, 14н121п.  
287. Л. И. Мизрах, В. П. Евдаков, ЖОХ, 36, 469 (1966).

288. А. Н. Пудовик, ДАН, 83, 865 (1952).  
289. А. Н. Пудовик, Н. В. Корчемкина, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 940.  
290. Н. С. Козлов, В. Д. Пак, И. Н. Левашов, Изв. АН БССР, сер. хим. н., 1967, 95.  
291. Н. С. Козлов, В. Д. Пак, Е. С. Елин, Там же, 1969, 78.  
292. В. Д. Пак, Е. С. Елин, Труды Пермск. с/х ин-та, 1970, № 68, 10.  
293. В. Д. Пак, Е. С. Елин, Там же, 1970, № 68, 14.  
294. В. В. Орловский, Б. А. Вовси, Л. Ф. Захарова, ЖОХ, 42, 1165 (1972).  
295. А. Н. Пудовик, Г. П. Крупнов, Там же, 31, 4053 (1961).  
296. G. Borissov, N. Hristova, Докл. Болг. Акад. наук, 19, 725 (1966).  
297. Н. С. Козлов, В. Д. Пак, Е. С. Елин, Изв. АН БССР, сер. хим. н., 1968, 113.  
298. А. Н. Пудовик, М. А. Пудовик, ЖОХ, 36, 1467 (1966).  
299. V. Jagodič, L. J. Tušek, J. Org. Chem., 37, 1222 (1972).  
300. Б. П. Луговкин, Химия гетероцикл. соед., 1968, 117.  
301. Б. П. Луговкин, Там же, 1969, 694.  
302. Б. П. Луговкин, ЖОХ, 40, 562 (1970).  
303. Б. П. Луговкин, Химия гетероцикл. соед., 1970, 68.  
304. Б. П. Луговкин, ЖОХ, 42, 966 (1972).  
305. Б. П. Луговкин, Там же, 42, 2181 (1972).  
306. А. E. Frost, Пат. США 3036108 (1962); РЖХим., 1964, 8н96п.  
307. D. Forest, G. Thomas, Bull. Soc. chim. France, 1968, 3441.  
308. Т. Я. Медведь, М. В. Рудомино, Н. М. Дятлова, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1211.  
309. D. Giron-Forest, G. Thomas, Bull. Soc. chim. France, 1972, 296.  
310. R. Тука, Tetrahedron Letters, 1970, 677.  
311. К. Хорнуги, И. Окамото, Х. Сакураи, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 71, 608 (1968).  
312. K. Moedritzer, Synth. Inorg. and Metal-org. Chem., 2, 317 (1972).  
313. G. C. Tesoro, Пат. США 3492193 (1970); РЖХим., 1971, 4н149п.  
314. K. Moedritzer, Synth. Inorg. and Metal-org. Chem., 3, 75 (1973).  
315. Б. А. Арбузов, В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН., 1954, 806.  
316. D. Redmore, Chem. Rev., 71, 315 (1971).  
317. N. Kreutzkamp, G. Cordes, Lieb. Ann., 623, 103 (1959).  
318. H. Hoffmann, H. Förstern, Monatsch. Chem., 99, 380 (1968).  
319. H. Gross, W. Bürger, J. prakt. Chem., 311, 395 (1969).  
320. H. Gross, B. Costisella, Там же, 314, 87 (1972).  
321. H. Gross, B. Costisella, L. Brennecke, G. Engelhardt, 314, 969 (1972).  
322. W. F. Gilmore, H. A. McBide, J. Am. Chem. Soc., 94, 4361 (1972).  
323. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, Ю. П. Белов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 955.  
324. H. Zimmer, P. J. Berceze, G. E. Hener, Tetrahedron Letters, 1968, 171.  
325. Н. С. Козлов, В. Д. Пак, Е. С. Елин, ЖОХ, 39, 2407 (1969).  
326. Н. С. Козлов, В. Д. Пак, Е. С. Елин, Авт. свид. СССР 310908 (1970); РЖХим., 1972, 7н183п.  
327. Б. Н. Ласкорин, В. В. Якиши, Е. В. Крайнева, Д. И. Скороваров, Авт. свид. СССР 292986 (1969); РЖХим., 1971, 19н210п.  
328. А. Н. Пудовик, М. И. Сергеева, ЖОХ, 25, 1759 (1955).  
329. А. Н. Пудовик, М. А. Пудовик, Там же, 33, 3353 (1963).  
330. А. Н. Пудовик, Г. А. Голицына, Там же, 34, 876 (1964).  
331. Е. С. Ladd, М. Р. Harvey, Канад. пат. 509034 (1955); РЖХим., 1957, 38883п.  
332. А. Н. Пудовик, Н. И. Хлюпина, ЖОХ, 26, 1672 (1956).  
333. F. D. Popp, W. Kirsch, J. Org. Chem., 26, 3858 (1961).  
334. А. Т. Guttman, E. Jungermann, W. M. Linfield, Пат. США 3424788 (1969); РЖХим., 1970, 9н316п.  
335. А. Т. Guttman, E. Jungermann, W. M. Linfield, Пат. США 3432547 (1969); РЖХим., 1970, 13н595п.  
336. А. Т. Guttman, E. Jungermann, W. M. Linfield, Пат. США 3506579 (1970); РЖХим., 1971, 4н370п.  
337. А. Н. Пудовик, ДАН, 92, 773 (1953).  
338. L. Maier, Пат. США 3632649 (1972); РЖХим., 1972, 20н101п.  
339. L. Maier, Phosphorus, 1, 71 (1971).  
340. K. Issleib, R.-D. Bleck, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 336, 234 (1965).  
341. Н. С. Козлов, В. Д. Пак, Е. С. Елин, Изв. АН БССР, сер. хим. н., 1973, № 1, 108.  
342. А. Н. Пудовик, Г. П. Крупнов, ЖОХ, 35, 1502 (1965).  
343. А. Н. Пудовик, Э. С. Батыева, О. А. Раевский, Там же, 39, 1235 (1969).  
344. Р. Ш. Ченборисов, В. В. Маркин, Ф. Г. Фатыхова, Там же, 39, 927 (1969).  
345. А. П. Кирисова, В. С. Абрамов, Р. Ж. Ченборисов, Авт. свид. СССР, 227322 (1969); РЖХим., 1969, 19н632п.  
346. R. D. Burpitt, V. W. Goodlett, J. Org. Chem., 30, 4307 (1965).

347. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 367.
348. N. Kreutzkamp, G. Schimpfky, K. Storck, Arch. Pharmaz., 301, 247 (1968).
349. Е. В. Кузнецов, С. Г. Царев, Л. И. Ситникова, Авт. свид. СССР 179528; РЖХим., 1967, 1н551п.
350. A. R. Stiles, F. F. Rust, W. S. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 74, 3282 (1952).
351. Англ. пат. 673451 (1952); С. А., 47, 5426а (1953).
352. Б. А. Арбузов, Г. М. Винокурова, И. А. Александрова, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 290.
353. Б. А. Арбузов, Г. М. Винокурова, Там же, 1963, 502.
354. Б. А. Арбузов, Г. М. Винокурова, И. А. Александрова, С. Г. Фаттахов, в сб. Некоторые вопросы органической химии, Казань, 1964, стр. 244.
355. J. Pellon, W. G. Carpenter, J. Polym. Sci., A, 1, 863 (1963).
356. L. V. Hopkins, J. P. Vacik, W. H. Shelver, J. Pharm. Sci., 61, 114 (1972).
357. Н. С. Козлов, В. Д. Пак, И. Н. Левашов, ДАН БССР, 14, 243 (1970).
358. В. С. Абрамов, Н. А. Ильина, ДАН, 125, 1027 (1959).
359. В. С. Абрамов, Н. А. Ильина, см. <sup>354</sup>, стр. 256.
360. А. Н. Пудовик, С. А. Терентьева, Э. С. Батыева, ДАН, 175, 616 (1967).
361. В. П. Евдаков, Л. И. Мизрах, Л. Ю. Сандалова, Там же, 162, 573 (1965).
362. Л. Ю. Сандалова, Л. И. Мизрах, В. П. Евдаков, ЖОХ, 35, 1314 (1965).
363. R. Burgada, I. Roussel, Bull. Soc. chim. France, 1970, 192.
364. Э. И. Нуфантаев, И. В. Шилов, ЖОХ, 41, 2372 (1971).
365. R. F. Hudson, R. J. G. Searle, F. H. Devitt, J. Chem. Soc. (B), 1966, 789.
366. Л. И. Мизрах, Л. Ю. Сандалова, В. П. Евдаков, ЖОХ, 37, 1875 (1967).
367. Л. И. Мизрах, В. П. Евдаков, Л. Ю. Сандалова, Авт. свид. СССР 199877 (1966); РЖХим., 1968, 13н262п.
368. А. Н. Пудовик, Э. С. Батыева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2391.
369. Н. А. Ильина, И. Н. Юлдашева, Е. П. Трутнева, ЖОХ, 41, 2173 (1971).
370. М. А. Пудовик, Ю. Ю. Самитов, Л. К. Кибардина, А. Н. Пудовик, ДАН, 211, 1128 (1973).
371. И. В. Коновалова, А. Н. Пудовик, Усп. химии, 41, 799 (1972).
372. K. Thomaе, Пат. ФРГ 1002355 (1957); С. А., 53, 21814е (1959).
373. B. Blaser, K.-H. Warms, Пат. США 3303139 (1967); РЖХим., 1968, 9н137п.
374. О. К. Лукевиц, Л. А. Май, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1970, 732.
375. Н. Д. Колпакова, Л. В. Криницкая, Т. М. Балашова, см. <sup>3</sup>, стр. 103.
376. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, Л. А. Бельчич, М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, Авт. свид. СССР 316704 (1971); РЖХим., 1972, 13с848.
377. W. Plöger, N. Schindler, K. Wollmann, K. H. Worms, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 389, 119 (1972).
378. Швейц. пат. 539657 (1973), с 07f, 9/38.
379. Швейц. пат. 540935 (1973), с 07f, 9/38.
380. К. Хариути, И. Окамото, Х. Сакураи, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 70, 1762 (1967).
381. G. Aksnes, J. Songstad, Acta chem. Scand., 19, 888 (1965).
382. R. Tyka, H. Ratajczak, Bull. Acad. Polon. Sci., 1971, 119.
383. Сюй Юань-яо, Цзян-Си-ци, Юань Чен-е, Acta. chim. Sinica, 30, 526 (1964); РЖХим., 1966, 5ж383.
384. V. Jagodic, L. Tušek, Croat. chem. acta, 44, 445 (1972).
385. V. Jagodic, M. Herak, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1323 (1970).
386. Франц. пат. 1122104 (1955); С., 1958, 10501.
387. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 1024.
388. T. S. Myers, A. O. Jibrie, J. Org. Chem., 22, 180 (1957).
389. К. А. Петров, Ф. Л. Макляев, Н. К. Близнюк, ЖОХ, 29, 588 (1959).
390. B. L. Tonge, A. S. Dalwai, Chem. a. Ind., 1967, 582.
391. Н. J. Sims, Пат. США 3316331 (1967); РЖХим., 1968, 20н107п.
392. V. Jagodič, Chem. Ber., 93, 2308 (1960).
393. Н. С. Козлов, В. Д. Пак, Е. С. Елин, Изв. АН БССР, сер. хим. н., 1970, 102.
394. P. Rumpf, V. Chavane, С. г., 224, 919 (1947).
395. Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 1048.
396. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Н. М. Дятлова, О. Г. Архипова, М. В. Рудомино, Усп. химии, 37, 1161 (1968).
397. W. Stamm, S. L. Giolito, Пат. США 3567801 (1971); РЖХим., 1972, 1н89п.
398. A. Burger, W. H. Shelver, J. Med. a. Pharm. Chem., 4, 225 (1961).
399. K. Jamanchi, M. Kinoshita, M. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2528 (1972).
400. E. Baer, N. Z. Stanacev, J. Biol. Chem., 240, 44 (1965).
401. A. F. Rosenthal, M. Pousada, Proc. Chem. Soc., Nov., 1964, 358.
402. В. С. Резник, Ю. С. Швецов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2006.



403. B. H. Alexander, L. S. Hafner, M. V. Garrison, J. E. Brown, J. Org. Chem. 28, 3499 (1963).
404. R. J. Motekaitis, I. Muzase, A. E. Martell, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 7, 1103 (1971).
405. Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 620.
406. Англ. пат. 750481 (1958); С. А., 52, 2058с (1958).
407. Швейц. пат. 275435 (1951); С. А., 47, 144с (1953).
408. Р. П. Ластовский, М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, В. В. Сидоренко, Н. В. Лапшина, Авт. свид. СССР 185911; РЖХим., 1967, 22н132п.
409. Р. П. Ластовский, В. В. Сидоренко, Н. В. Лапшина, Методы получения химич. реактивов и препаратов, ИРЕА, М., 1967, вып. 17, стр. 42.
410. Р. П. Ластовский, В. В. Сидоренко, Н. В. Лапшина, Т. П. Коноплева, Там же, стр. 57.
411. H. Gross, B. Costisella, W. Bürger, Пат. ГДР 67426 (1968); РЖХим., 1970, 10н631п.
412. Н. Д. Барабаш, К. Д. Джундубаев, Р. И. Кожажметова, Г. В. Портнова, Изв. АН Кирг. ССР, 1972, № 1, 60.
413. Н. Д. Барабаш, К. Д. Джундубаев, Г. В. Портнова, Р. И. Кожажметова, Там же, 1972, № 2, 61.
414. H. Gross, B. Costisella, W. Bürger, J. prakt. Chem., 311, 563 (1969).
415. R. D. Burpitt, Пат. США 3454677 (1969); РЖХим., 1970, 17н133п.
416. Б. Е. Иванов, В. Ф. Желтухин, Т. Г. Вавилова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1285.
417. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Там же, 1953, 1126.
418. Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Там же, 1955, 1043.
419. А. Н. Пудовик, Э. И. Кашеварова, Н. Г. Хусаинова, ДАН, 145, 818 (1962).
420. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Там же, 99, 765 (1954).
421. А. Н. Пудовик, И. П. Гозман, В. И. Никитина, ЖОХ, 33, 3201 (1963).
422. К. Т. Порошин, В. К. Буриченко, ДАН ТаджССР, 1963, № 9, 16.
423. В. К. Буриченко, К. Т. Порошин, С. Б. Давидянц, Л. С. Кузят, Там же, 1966, № 9, 17.
424. Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 684.
425. R. P. Carter, M. M. Crutchfield, R. R. Irani, Inorg. Chem., 6, 943 (1967).
426. Н. К. Близнюк, А. Ф. Коломиец, С. Г. Жемчужин, Авт. свид., СССР 159526 (1963); РЖХим., 1965, 7н54п.
427. J. Schiefer, Пат. ФРГ 1217950 (1966); РЖХим., 1968, 3н139п.
428. М. М. Crutchfield, R. R. Irani, Пат. США 3470244 (1969); РЖХим., 1970, 20н98.
429. М. М. Crutchfield, R. R. Irani, Пат. США 3470243 (1969); РЖХим., 1970, 20н99.
430. М. М. Crutchfield, R. R. Irani, Пат. США 3474133 (1969); РЖХим., 1970, 23н128п.
431. М. М. Crutchfield, R. R. Irani, Пат. США 3429914 (1969); РЖХим., 1970, 13н154п.
432. М. М. Crutchfield, R. R. Irani, Пат. США 3483178 (1969); РЖХим., 1971, 1н116п.
433. М. Н. Русина, Ю. М. Поликарпов, Т. Ф. Ярошенко, Л. М. Тимакова, ЖОХ, 43, 238 (1973).
434. P. L. De Benneville, H. W. Blessing, Пат. США 3170913 (1965); РЖХим., 1966, 14н98п.
435. M. Regitz, W. Anschütz, W. Bartz, A. Ziedhegener, Tetrahedron Letters, 1968, 3171.
436. N. Kreutzkamp, K. Lämmorhirt, Angew. Chem., 80, 394 (1968).
437. D. A. Usher, F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc., 86, 4732 (1964).
438. W. Voskuil, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 81, 993 (1962).
439. Н. С. Козлов, В. Д. Пак, Е. С. Елин, Изв. АН БССР, сер. хим. н., 1970, № 2, 87.
440. S. G. Warren, J. Chem. Soc. (C), 1966, 1349.
441. H. Zimmer, J. P. Bercz, Lieb. Ann., 686, 107 (1965).
442. H. Gross, B. Costisella, Angew. Chem., 80, 445 (1968).
443. B. G. Christensen, R. A. Firestone, Пат. ГДР 82714 (1971), с 071, 9/38.
444. W. Wegener, K. Schlippe, Ztschr. Chem., 12, 334 (1972).
445. Франц. пат. 1344796 (1963); С. А., 60, 11654h (1964).
446. M. Worniac, J. Nicole, G. Tridot, С. г., 272с, 635 (1971).
447. W. Achilles, E. Uhling, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 390, 225 (1972).
448. А. Б. Шалинец, Радиохимия, 14, 269 (1972).
449. Н. В. Серебрякова, Л. Г. Егорова, Г. Н. Тюренкова, ЖОХ, 41, 1812 (1971).
450. M. Wozniak, J. Nicole, G. Tridot, Bull. Soc. Chim. France, 1972, 4445.
451. А. Б. Шалинец, В. В. Воробьева, Радиохимия, 10, 102 (1968).
452. И. А. Лебедев, А. Б. Шалинец, Там же, 10, 233 (1968).
453. J. Kennedy, G. E. Ficken, J. Appl. Chem., 8, 465 (1958).
454. G. Maneske, H. Heller, Angew. Chem., 72, 523 (1961).
455. G. Maneske, H. Heller, Makromolek. Chem., 55, 51 (1962).
456. G. Maneske, H. Heller, Хим. и технол. полимеров, 1963, № 7, 3.
457. Н. Н. Кузнецова, К. П. Папукова, Л. Н. Либель, Г. В. Самсонов, Авт. свид. СССР 290031 (1971); РЖХим., 1971, 19с933п.

458. А. Б. Даванков, Ю. А. Лейкин, В. Ратайчак, В. В. Коршак, *Высокомол. соед.*, **15**, 1203 (1973).
459. G. Manecke, A. Grohmann, *Makromolek. Chem.*, **82**, 146 (1965).
460. Пат. ФРГ 1815940 (1969); С. А., **71**, 84439 (1969).
461. J. E. Donham, Пат. США 3699118 (1972); РЖХим., **1973**, 19н191п.
462. R. Schneider, H. Kasperl, G. Liehr, Пат. ФРГ 1206264 (1966); РЖХим., **1967**, 13к76п.
463. M. Herak, V. Jagodič, *Croat. chem. acta*, **36**, 51 (1964).
464. V. Jagodič, D. Grdenić, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1103 (1964).
465. M. M. Herak, V. Jagodič, M. J. Herak, *Croat. chem. acta*, **39**, 89 (1967).
466. D. Balde, G. Nagy, Франц. пат. 1474920 (1967); РЖХим., **1968**, 11с240п.
467. Англ. пат. 1178718 (1968); С. А., **70**, 107151х (1969).
468. Англ. пат. 1183471 (1968); С. А., **71**, 3466h (1969).
469. М. И. Друзин, М. А. Журавлева, А. С. Черняк, А. С. Боброва, см.<sup>6</sup>, стр. 59.
470. Б. Н. Ласкорин, Л. А. Федорова, Н. П. Ступин, М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, *Радиохимия*, **12**, 335 (1970).
471. Франц. пат. 2061773 (1971), С07с, 27/00.
472. Англ. пат. 740269 (1955); С. А., **50**, 17533с (1956).
473. J. G. Evans, G. Landells, J. R. W. Perfect, B. Topley, H. Coates, Англ. пат. 761985 (1956); С. А., **51**, 9178 (1957).
474. W. A. Reeves, J. D. Guthrie, Пат. США 2792569 (1957); С. А., **52**, 796 (1958).
475. W. A. Reeves, J. D. Guthrie, Пат. США 2809941 (1957); С. А., **52**, 2421 (1958).
476. J. G. Evans, G. Landells, J. R. W. Perfect, B. Topley, H. Coates, W. A. Reeves, J. D. Guthrie, Пат. ФРГ 1045098 (1958); С. А., **55**, 2187f (1961).
477. H. Castes, J. J. Lawless, Англ. пат. 919267 (1963); РЖХим., **1964**, 3н110п.
478. К. А. Петров, В. А. Паршина, *Усп. химии*, **37**, 1218 (1968).
479. Бельг. пат. 626626 (1963); С. А., **61**, 7144 (1964).
480. Г. М. Винокурова, И. А. Александрова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 362.
481. Г. М. Винокурова, Б. Я. Тейтельбаум, И. А. Александрова, Т. А. Ягфарова, Там же, **1967**, 596.
482. И. М. Магдеев, И. М. Шермергорн, В. А. Быльев, В. И. Коваленко, М. Ш. Ягфаров, Т. А. Ягфарова, *Высокомол. соед.*, **13**, 2380 (1971).
483. M. Horiguchi, M. Kondatsu, *Nature*, **184**, 901 (1959).
484. L. D. Quin, *Topics in Phosphorus Chem.*, **4**, 25 (1967).
485. J. S. Kittredge, E. Roberts, *Science*, **164**, 37 (1969).
486. D. W. Hutchinson, *Organophosphorus Chem.*, **1**, 162 (1971).
487. D. W. Hutchinson, Там же, **2**, 143 (1972).
488. E. D. Korn, D. G. Dearborn, H. M. Fales, E. A. Sokoloski, *J. Biol. chem.*, **248**, 2257 (1973).
489. В. Л. Рыжков, М. И. Кабачник, Л. М. Тарасевич, Т. Я. Медведь, Н. А. Зейтленок, Н. К. Марченко, В. А. Волжанова, Е. Ф. Уланова, Н. В. Чебуркина, ДАН, **98**, 849 (1954).
490. P. C. Hamm, Пат. США 3556762 (1971); РЖХим., **1971**, 21н741п.
491. L. Goffs, R. L. Raymond, Пат. США 3726948 (1973); С. А., **76**, 59743s (1972).
492. Ю. А. Баскаков, ЖВХО, им. Менделеева, **18**, 495 (1973).
493. H. Kroll, M. Knell, Пат. США 3173944 (1965); РЖХим., **1967**, 5н284п.
494. S. J. Fitch, R. R. Irani, Пат. США 3236736 (1966); РЖХим., **1967**, 17н443п.
495. В. А. Шокол, В. Ф. Гамалея, Л. И. Малайко, ЖОХ, **44**, 90 (1974).
496. J. Rachon, C. Wasielewski, A. Sobczak, *Z. Chem.*, **14**, 152 (1974).
497. M. Soroka, P. Mastalerz, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 5201.
498. S. Asano, T. Kitahara, T. Ogawa, M. Matsui, *Agr. and Biol. chem.*, **37**, 1193 (1973); РЖХим., **1973**, 24ж520.
499. Р. К. Валетдинов, Е. В. Кузнецов, Т. В. Яковенко, ЖОХ, **44**, 284 (1974).
500. Я. А. Левин, Р. И. Пыркин, И. В. Галяметдинова, Авт. свид. СССР 414264 (1972); Откр. изобр., **1974**, № 5, 85.
501. Е. А. Чернышев, Е. Ф. Бугеренко, А. С. Петухова, Авт. свид. СССР 242168 (1968); Откр. изобр., **1969**, № 15, 24.
502. W. H. Shelver, M. Schreiber, N. S. Tanner, V. S. Rao, *J. Med. Chem.*, **17**, 120 (1974).
503. M. Lischawski, K. Jssleib, H. Tille, *J. Organometal. Chem.*, **54**, 195 (1973).
504. G. H. Birum, *J. Org. Chem.*, **39**, 209 (1974).
505. L. Maier, Пат. США 3711577 (1973); РЖХим., **1973**, 23н90п.
506. H. Petersen, Пат. США 3699102 (1972); РЖХим., **1973**, 21н118п.
507. S. O. Grim, L. J. Matienzo, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 2951.
508. D. Redmore, F. T. Welge, Пат. США 3716569 (1973); РЖХим., **1973**, 23н89п.
509. D. Redmore, F. T. Welge, Пат. США 3751371 (1973); РЖХим., **1974**, 12н112п.
510. D. Redmore, Пат. США 3743603 (1973); РЖХим., **1974**, 9н81п.
511. А. Ю. Киреев, Б. В. Жданов, В. В. Сидоренко, Н. М. Дятлова, ЖОХ, **43**, 2508 (1973).
512. Б. А. Арбузов, Н. А. Полежаева, В. С. Виноградова, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, **1973**, 1112.

513. Б. С. Драч, Э. П. Свиридов, ЖОХ, 43, 1648 (1973).  
514. Э. Е. Нифантьев, И. В. Шилов, ЖОХ, 43, 2654 (1973).  
515. Р. К. Зарипов, К. Ш. Шамгунов, Тр. Хим.-метал. ин-та, АН КазССР, 1973, № 20, 51.  
516. Б. П. Луговкин, ЖОХ, 44, 106 (1974).  
517. J. Rachon, C. Wasielewski, Z. Chem., 13, 254 (1973).  
518. И. Н. Левашов, Н. С. Козлов, В. Д. Пак, ЖОХ, 44, 1112 (1974).  
519. Н. С. Козлов, В. Д. Пак, Г. А. Гартман, И. А. Балыкова, ЖОХ, 43, 2360 (1973).  
520. D. J. Harvey, M. G. Horning, J. Chromatogr., 79, 65 (1973).  
521. R. J. Mackie, J. Dairy Sci., 56, 939 (1973).  
522. J. Le Pogam, H. Jensen, E. Neuzil, C. Garrigon-Lagrange, Bull. Soc. Chim. France, 1973, 3389.  
523. Л. А. Май, О. К. Лукевиц, Изв. АН Латв. ССР, Сер. хим., 1973, 443.  
524. О. К. Лукевиц, Л. А. Май, Изв. АН Латв. ССР, Сер. хим., 1974, 13.  
525. G. Richtarski, P. Mastalerz, Tetrahedron Letters, 1973, 4069.  
526. А. Б. Даванков, Ю. А. Лейкин, В. Ратайчак, Н. А. Елфимова, В. В. Коршак, Высокомол. соед. 16А, 257 (1974).  
527. Ю. П. Белов, С. В. Рогожин, В. А. Даванков, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1973, 2320.  
528. Н. Н. Кузнецова, К. П. Папукова, Н. М. Мягкова-Романова, В. В. Харитонов, Высокомол. соед., 16Б, 312 (1974).
-