

УДК 547.40—2; 547.451.

ЦИКЛИЧЕСКИЕ ОКСАФОСФОРАНЫ

Б. А. Арбузов и Н. А. Полежаева

Обзор посвящен новому интересному направлению в области химии фосфоорганических соединений — циклическим производным пентакоординированного фосфора, содержащим по крайней мере одну эндоциклическую Р—О-связь и не содержащим галогенов.

Рассмотрены основные типы циклических оксифосфоранов с четырех-, пяти- и шестичленными кольцами, спирофосфораны, фосфораны конденсированного и призматического типов. Описаны способы получения и химические реакции циклических фосфоранов: конденсация с карбонильными соединениями, реакции гидролиза, алкоголиза, термическая устойчивость и др. Физико-химические исследования фосфоранов связаны с установлением их строения и изучением стереохимии. Для этих целей использованы методы рентгеноструктурного анализа, ИК-, ЯМР ^1H - и ^{31}P -спектров. Группы, связанные с фосфором, способны подвергаться пермутационной изомеризации, которая может осуществляться посредством механизма псевдовращения Берри или посредством турникетного вращения.

Библиография — 264 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

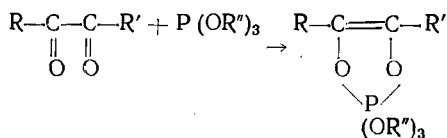
I. Введение	933
II. Синтез циклических фосфоранов	934
III. Химические свойства	941
IV. Физические свойства. Стереохимия соединений пентакоординированного фосфора	960

I. ВВЕДЕНИЕ

Соединения, являющиеся органическими производными гипотетического гидрида фосфора PH_5 (фосфорана), называются фосфоранами. Оксафосфоранами считают производные гидроксилсодержащих веществ общей формулы $\text{R}_n\text{P}(\text{OH})_{5-n}$ ($n=0-4$), которые при $n=0-3$ можно рассматривать как производные орто-форм соответствующих фосфорильных соединений $\text{R}_n\text{P}(\text{O})(\text{OH})_{3-n}$, где $n=0-3$. Стабильность фосфоранов увеличивается при переходе от ациклических к моно- и бициклическим соединениям.

В настоящем обзоре рассмотрены циклические фосфораны, имеющие хотя бы одну эндоциклическую Р—О-связь. Не рассматриваются галоидсодержащие фосфораны.

Циклические оксафосфораны интенсивно исследуются в течение последних 15 лет. Образование 1:1 аддуктов α -дикарбонильных соединений с триалкилфосфитами открыто в 1958—1960 гг. независимо друг от друга тремя группами исследователей: Кухтиным^{1, 2}, Бирумом и Деве-ром^{3, 4} и Рамирецем^{5, 6}.



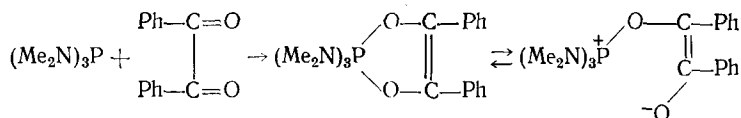
Эти аддукты обладали комплексом интересных химических и физических свойств, которых не имели известные ранее классы фосфорорганических соединений, что вызвало их энергичное исследование химическими и спектральными методами^{7, 8}. Результаты этих исследований привели к заключению, что полученные аддукты имеют строение циклических ненасыщенных оксафосфоранов. Относительная легкость получения таких соединений и многообразие реакций, которым они подвергаются, позволяют считать, что циклическим фосфоранам принадлежит многообещающее будущее в качестве химических промежуточных продуктов. Кроме того, циклические фосфораны — это идеальные системы для изучения стереохимии пентакоординированного фосфора⁹⁻¹³.

II. СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ ФОСФОРАНОВ

1. Получение фосфоранов взаимодействием производных кислот трехвалентного фосфора с карбонилсодержащими соединениями

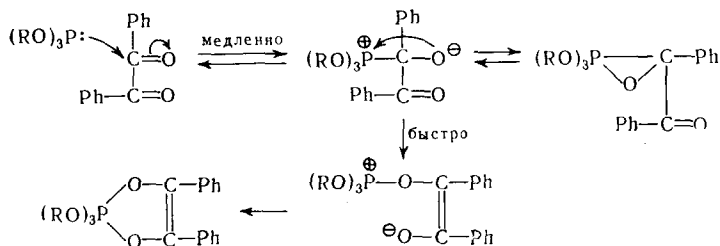
1,3,2-Диоксафосфолены образуются при взаимодействии триалкилфосфитов с α -дикарбонильными соединениями алифатического¹⁴⁻¹⁹, алициклического^{20, 21} и ароматического²²⁻²⁷ ряда. Фосфониты, фосфиниты^{19, 28}, диалкиламидофосфиты²⁹⁻³² и диалкиламидофосфониты^{29, 33, 34} также образуют фосфораны при взаимодействии с α -дикарбонильными соединениями. Циклические фосфиты и амидофосфиты реагируют с α -дикетонами с образованием спирофосфоранов: спиро-1,3,2-диоксафосфолен-1,3,2-диоксафосфоланов^{8, 35, 36}, спиро-1,3,2-диоксафосфолен-1,3,2-диазафосфоланов^{35, 37} и спиро-1,3,2-диоксафосфолен-1,3,2-диоксафосфоринанов³⁶.

Три(диметиламино)фосфин при взаимодействии с некоторыми α -дикарбонильными соединениями образует равновесную смесь фосфорана и биполярного иона^{9, 37, 38}.

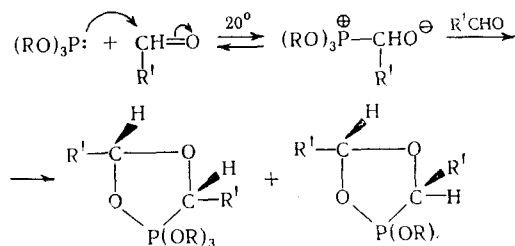


Аналогичное равновесие наблюдается для аддукта фенантренхинон — третичный фосфин^{9, 39}.

На основании кинетического изучения реакций триалкилфосфитов с бензилом⁴⁰⁻⁴², ациклическими⁴³ и циклическими²¹ α -дикетонами предложен следующий механизм реакции:

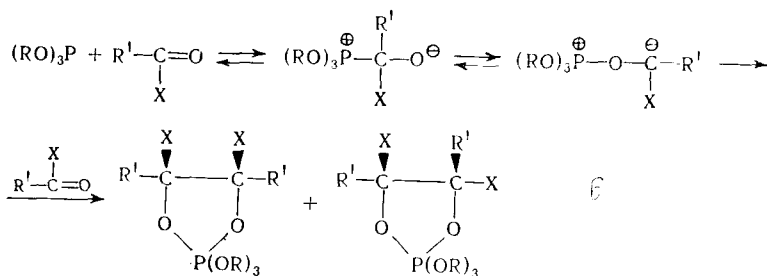


Алифатические альдегиды в мягких условиях взаимодействуют с триалкилфосфитами с образованием диастереомерных 1,4,2-диоксафосфоланов⁴⁴.

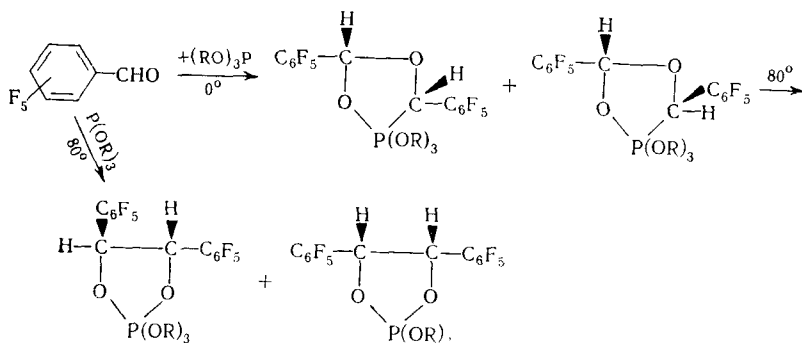


1,4,2-Диоксафосфоланы образуются при взаимодействии диметилкетена⁴⁵ с эфирами и эфироидами кислот трехвалентного фосфора.

Ароматические альдегиды и кетоны, активированные электроноакцепторными группами^{8, 32, 39, 46-55}, гексафторацетон^{28, 56, 57}, флюоренон^{58, 59}, индантрион⁶⁰ реагируют с триалкилфосфитами с образованием 1,3,2-диоксафосфоланов.



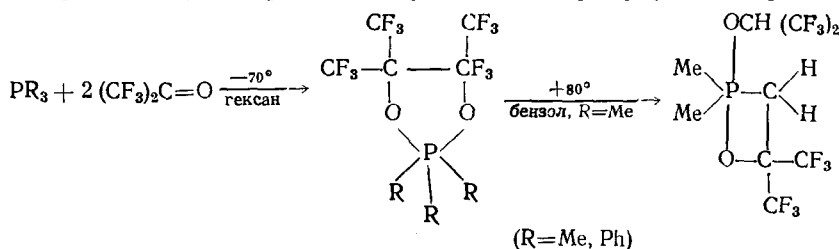
Перегруппировка образующегося вначале аддукта с P—C—O-связью в аддукт с P—O—C-связью была продемонстрирована на примере пентафторбензальдегида^{9, 39}.



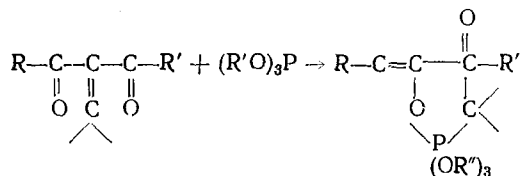
При использовании циклических фосфитов и триамидофосфитов образуются спиро-1,3,2-диоксафосфолан-1,3,2-диоксафосфоланы⁶¹ и спиро-1,3,2-диоксафосфолан-1,3,2-диазафосфоланы⁶²⁻⁶³. 1,3,2-Диоксафосфоланы могут быть получены также в результате оксафосфорановой конденсации 1,3,2-диоксафосфоленов с карбонильными соединениями (см. химические свойства).

Ароматические фосфины реагируют с гексафторацетоном с образованием 1,3,2-диоксафосфоланов³⁹, в то время как фосфины, содержащие в α-положении к фосфору достаточно подвижный водород, образуют с гексафторацетоном 1,3,2-диоксафосфоланы при -70° и 1,2-оксафосфетаны.

ны^{64, 65} при $+80^\circ$ (см. термическое разложение фосфоранов, стр. 954)



Реакции триалкилфосфитов с некоторыми α, β -непредельными карбонильными соединениями приводят к образованию 1,2-оксафосфолонов; так протекают реакции с метилвинилкетон⁶⁶, акролеином^{67, 68}, дибензилиденциклогексаноном^{69, 70}. Триалкилфосфиты легче реагируют с теми α, β -непредельными карбонильными соединениями, у которых сопряженная система активирована электроноакцепторными группами. 1,2-Оксафосфолены получены при реакции триалкилфосфитов с алкилиденновыми производными ацетилацетона^{66, 71-73}, ацетоуксусного⁷²⁻⁷⁵ и бензоилуксусного⁷⁶ эфира, с бензилиденфенилсульфонилацетофеноном⁷⁷ и ацетил-*p*-хиноном⁷⁸.



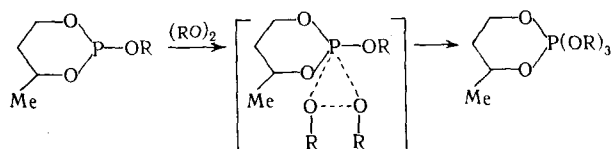
Устойчивые 1,2-оксафосфолены получают также при использовании фенилфосфонита и дифенилфосфинита^{66, 79}. Алленовые α -кетон⁸⁰ с фосфитами, фосфонитами и фосфинитами также образуют 1,2-оксафосфолены.

В образовании циклических фосфоранов могут принимать участие $-\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ и $>\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{O}$ сопряженные системы: фенилбензоилднимид и азодикарбоновый эфир образуют 1,3,4,2-оксади-азафосфолены⁸¹⁻⁸³, α -кетоймин дает 1,3,2-оксазафосфолен⁸⁴, а 1,1,1,3,3,3-гексафтор-*N*-ацилиминопропан — 1,4,2-оксазафосфолен⁸⁵.

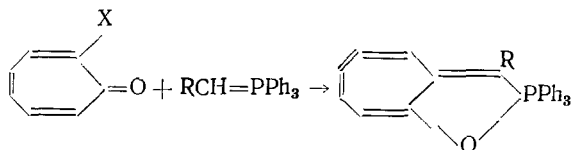
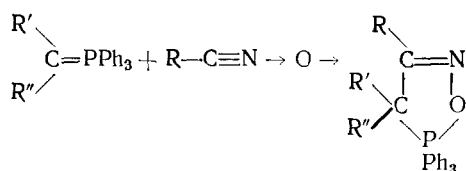
Подробнее о получении фосфоранов при взаимодействии производных кислот трехвалентного фосфора с карбонилсодержащими соединениями см.^{86, 87}.

2. Другие методы синтеза фосфоранов

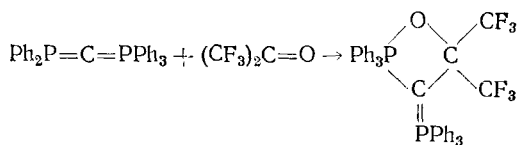
Циклические фосфораны различных типов могут быть получены с помощью так называемого пероксидного метода. Он заключается в действии алкилперекисей на циклические фосфиты^{88, 89}, фосфониты, фосфиниты и амидоэфиры⁹⁰. Этот метод является общим.



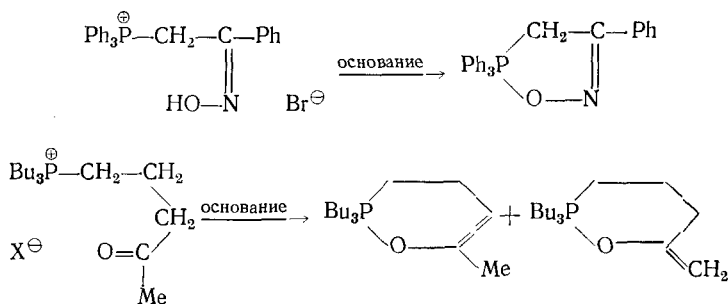
1,3-Диполярное присоединение к метиленфосфоранам приводит к образованию оксафосфолонов. Такие реакции протекают с нитронами^{91, 92}, нитрилоксидами⁹³⁻⁹⁶, эпоксидами⁹⁷, 2-галогидотропоном^{98, 99}.



Гексафтороацетон в реакции с фосфорными илидами дает 1,2-оксафосфетан¹⁰⁰⁻¹⁰³:

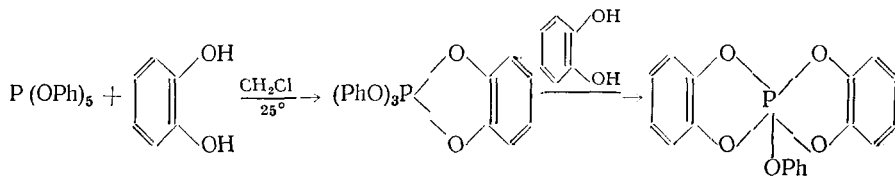


Фосфониевые соли, содержащие гидроксильную группу в γ - или δ -положении, образуют фосфораны при обработке основаниями¹⁰⁴⁻¹⁰⁹:



Оксазафосфолены получены при взаимодействии триалкилфосфитов с эфирами α,β -ненасыщенных- β -нитрокарбоновых кислот¹¹⁰ и с 2,6-диметиларил-2-нитрофениловым эфиром¹¹¹.

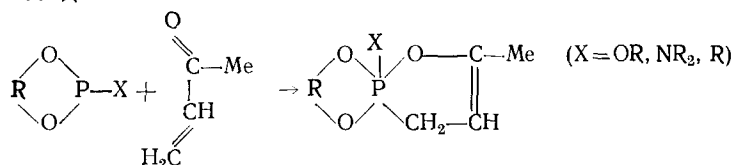
Реакцией обмена¹¹²⁻¹¹⁵ можно получить циклические фосфораны из ациклических и бициклических — из моноциклических (см. также реакции фосфоранов с гликолями):



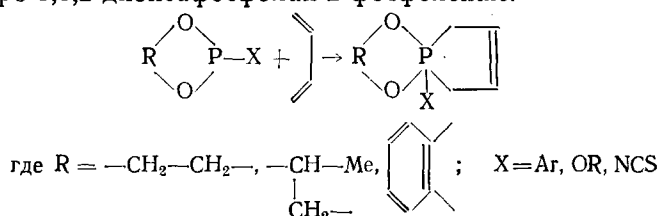
3. Синтез спирофосфоранов и фосфоранов конденсированного и призматического типов

Как уже отмечалось выше, спирофосфораны могут быть получены при взаимодействии пяти- и шестичленных циклических фосфитов, амидофосфитов и амидов с α -дикарбонильными^{8, 35-37} и монокарбонильными

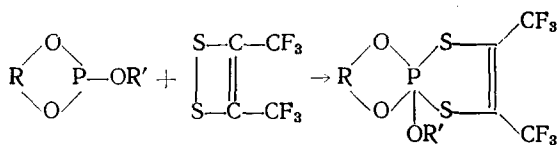
ми⁶¹⁻⁶³ соединениями. Аналогично протекает взаимодействие циклических производных трехвалентного фосфора с α,β -непредельными карбонильными соединениями^{84, 116-120}:



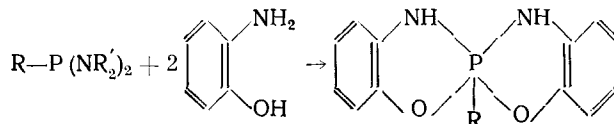
Конденсация гликолевого и пирокатехинового эфиров алкил-¹²¹ и арилфосфонистой кислоты¹²²⁻¹²⁴, метилового эфира и изоцианата пирокатехинфосфористой кислоты^{125, 126} с 1,3-диеновыми углеводородами приводит к спиро-1,3,2-диоксафосфолан-2-фосфоленам:



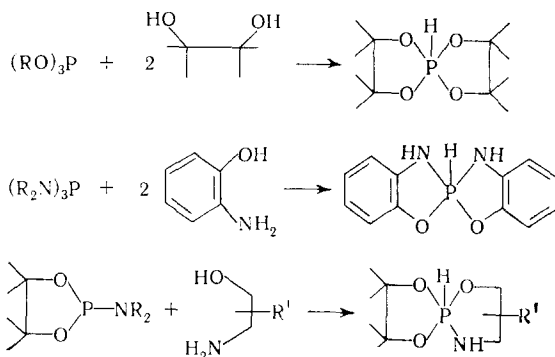
Конденсация циклических фосфитов с 3,4-бис-(трифторметил)1,2-ди-тиетанами приводит к стабильным фосфорам, содержащим серу¹²⁷:

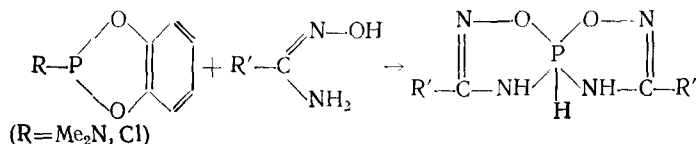


Некоторые производные трехвалентного фосфора с *o*-аминофенолами образуют 1:2 аддукты с пентакоординированным атомом фосфора¹²⁸:

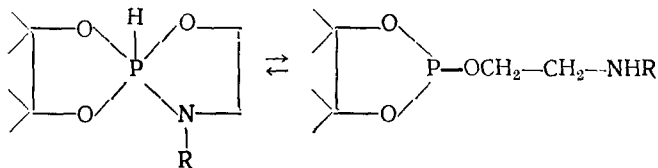


Интересную группу соединений представляют собой спирофосфораны с P---H -связью. Они образуются при взаимодействии β -гликолей и β -аминоспиртов с фосфитами¹²⁹⁻¹³³, хлорфосфитами^{129, 134}, треххлористым фосфором^{129, 135, 136}, три(диметиламино)фосфином^{135, 136, 138-142} и циклическими амидофосфитами¹⁴³⁻¹⁴⁵:



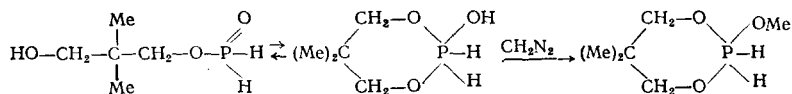
$$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{P}-\text{OR} + \begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{HO}-\text{C}=\text{O} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$$

$$\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})\text{R} + \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_4 + \text{Et}_3\text{N} \rightarrow \left[\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})\text{R} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_4 \right]^+ \text{Et}_3\text{N}^- \xrightarrow{t^\circ} \text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})\text{R} + \text{H}_2 + \text{Et}_3\text{N}$$
$$\left[\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{H} \quad \text{X} \\ | \quad | \quad | \\ \text{P} \\ | \quad | \quad | \\ \text{Y} \quad \text{Y} \quad \text{Y} \end{array} \right] \rightleftharpoons \left[\begin{array}{c} \text{X} \\ | \\ \text{PX} \\ | \\ \text{Y} \end{array} \right] \text{---} \text{YH} \quad (\text{X, Y}=\text{NR, O})$$

На следующем примере видна зависимость положения равновесия от заместителей у атома азота:

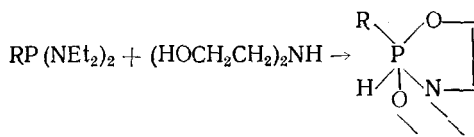


R	H	Me	Et	Ph
% спирофосфорана	90	25	3	0

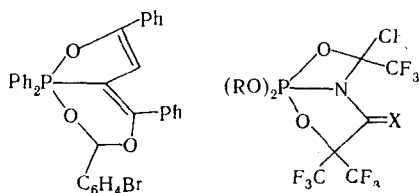
Опубликовано сообщение ¹⁵⁸ о синтезе фосфорана с двумя Р—Н-связями:



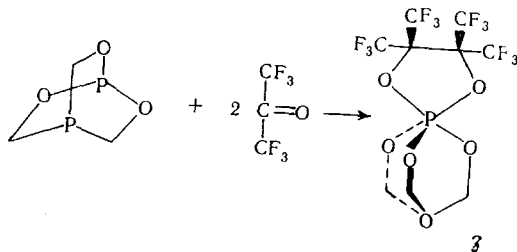
Фосфоран конденсированного типа с Р—Н-связью получается при взаимодействии аминофосфина с диэтаноломином ¹⁵⁹:



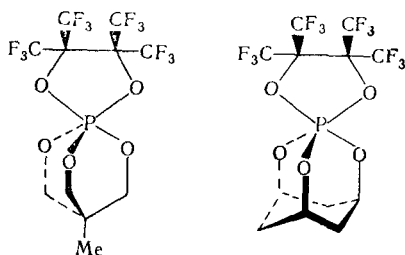
Описаны также конденсированные фосфораны аналогичного типа без Р—Н-связей ^{114, 160, 161}.



Взаимодействием бициклического фосфит-фосфина с гексафторацетоном был получен призматический («caged») фосфоран ¹², который не реагирует далее по фосфинному фосфору:



Аналогично были получены второй призматический и адамантовый фосфораны ^{12, 162}.



Призматические фосфораны имеют более низкую стабильность вследствие кольцевого натяжения и внутримолекулярного скручивания в тригональной бипирамиде, чем соответствующие моно- и бициклические фос-

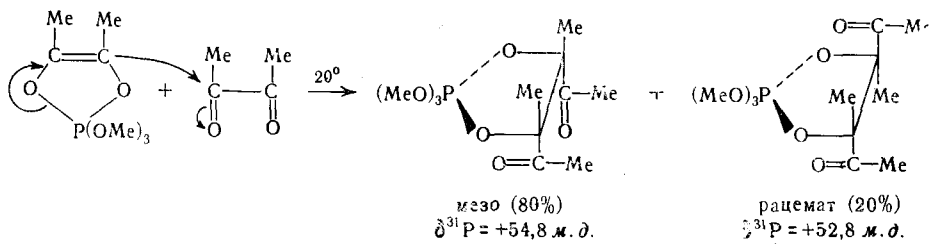
фораны. По этой причине указанные призматические фосфораны были получены только с гексафторацетоном, не удалось получить аналогичных соединений, исходя, например, из диацетила.

III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Оксафосфорановая конденсация

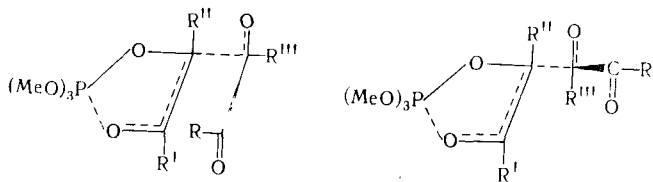
1,3,2-Диоксафосфолены очень реакционноспособные вещества. Они могут конденсироваться с карбонильными соединениями с образованием 1,3,2-диоксафосфанов. Этот новый метод образования углерод-углеродной связи получил название оксафосфорановой конденсации^{7, 8, 46, 163-166}.

Реакция протекает как нуклеофильное присоединение ненасыщенного углеродного атома к карбонильной группе. Конденсация может протекать как стереоселективно (с образованием двух изомеров), так и стереоспецифично (с образованием только одного изомера). Например, 2,2,2-триметокси-4,5-диметил-1,3,2-диоксафосфолен гладко реагирует с диацетилом с образованием двух диастереомерных 1,3,2-диоксафосфанов¹⁶⁷.



Эти две формы различаются по своим ЯМР ^{31}P и ^1H -спектрам. Ядро атома фосфора экранировано в мезо-форме более эффективно, чем в рацемате.

Течение реакции можно представить^{23, 168} через переходные состояния,



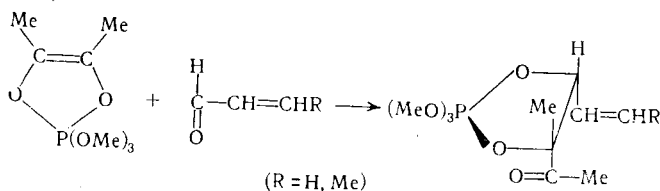
в которых Р—О-связь фосфолена разрывается, а новые Р—О- и С—С-связи фосфолана образуются.

Два фактора определяют пропорцию образующихся изомеров: 1) стерический фактор, согласно которому ближе друг к другу находятся наименее объемные группы и 2) электронный фактор, связанный с благоприятным диполь-дипольным взаимодействием между карбонильными группами, если они присутствуют.

В оксафосфорановую конденсацию с 1,3,2-диоксафосфоленами вступают: бензил, 1-фенилпропандион (атакуется исключительно бензоильная группа), фенилглиоксаль (реакция идет по альдегидной группе)¹⁶⁸. Пропионовый альдегид, бутиральдегид и гепталь⁷ реагируют стереоспецифично с образованием только одного диастереомера, у которого

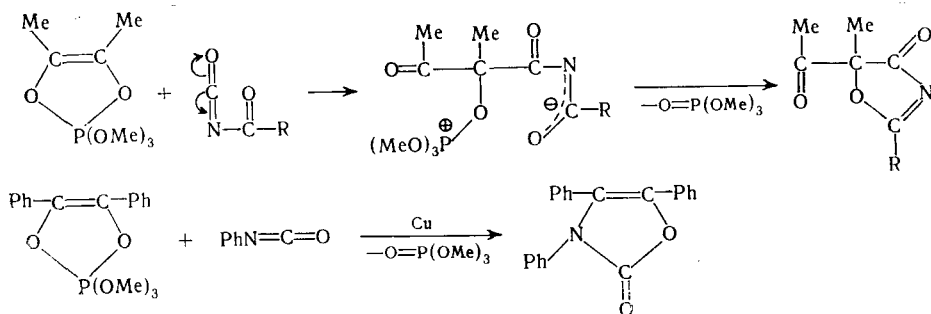
Реакционная способность 1,3,2-диоксафосфоленов в оксафосфорановой конденсации падает при переходе от дикарбонильных соединений к моноальдегидам и далее к кетонам. Электроноакцепторные заместители ускоряют реакцию.

α,β -Ненасыщенные альдегиды ^{177, 178} присоединяются к фосфоленам по C=O-группе, а не в 1,4-положение, при этом образуется только один стереоизомер:

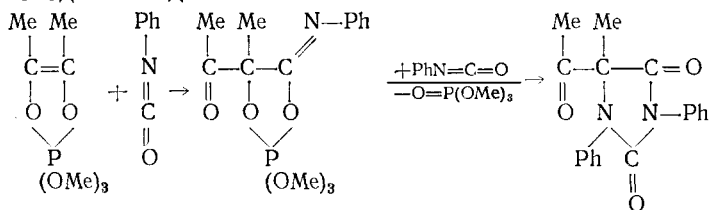


Попытки конденсации фосфолена с α,β -ненасыщенными кетонами не удалось.

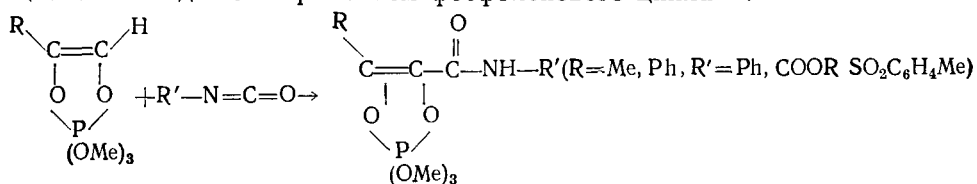
Кумулированные системы, такие как ацил- или арилизоцианаты, реагируют с фосфоленами с элиминированием триалкилфосфата и образованием 2-оксазолин-4-она ¹⁷⁹ или 4-оксазолин-2-она ¹⁸⁰:



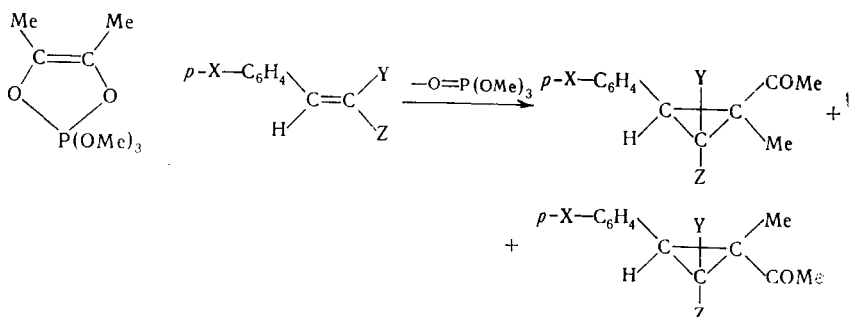
Последняя реакция катализируется медью и, по-видимому, протекает через промежуточное образование бензоилфенилкарбена, который далее реагирует с фенилизоцианатом. Если арилизоцианат присоединять к фосфолену без катализатора, то вначале образуется диоксафосфолан, который далее реагирует со второй молекулой фенилизоцианата с образованием производного гидантоина ^{181, 182}.



Если у двойной связи фосфолена имеется водород, то реакция с изоцианатами идет с сохранением фосфоленового цикла ¹⁸³:



1,3,2-диоксафосфолены могут конденсироваться с олефинами, содержащими электрофильную двойную связь. Продуктами реакции являются замещенные циклопропаны^{184, 185}:

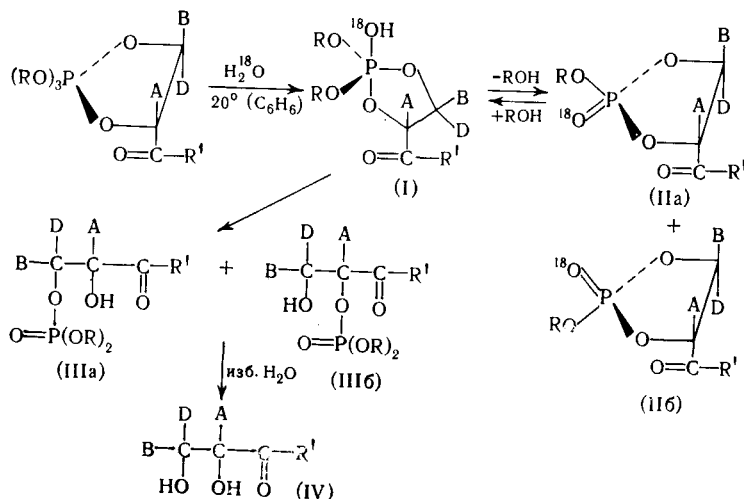


Кетен¹⁸⁶ и недоокись углерода¹⁸⁷ реагируют с фосфоленами по C=O -группе. 1,2-Оксафосфолены не вступают в реакцию фосфорановой конденсации с карбонильными соединениями⁴⁴.

Синтетические возможности оксафосфорановой конденсации очень велики. Кроме получения новых производных с пентакоординированным атомом фосфора и некоторых циклических соединений, не содержащих атом фосфора (о чем было сказано выше), эта реакция приводит к серии новых циклических фосфатов, фосфорных эфиров с открытой цепью и оксикарбонильных соединений, не содержащих фосфор. Все эти соединения могут быть получены из фосфоранов посредством реакции гидролиза.

2. Гидролиз фосфоранов

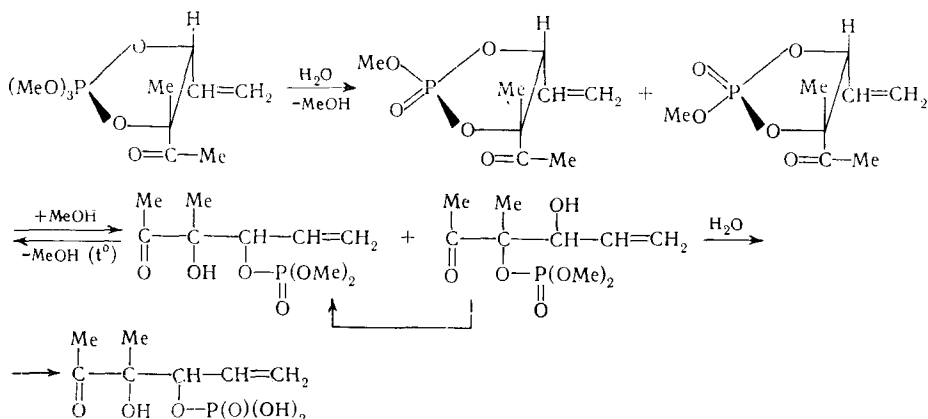
Все 1,3,2-диоксафосфоланы являются соединениями, чрезвычайно чувствительными к гидролизу. При этом возможно образование трех типов продуктов: циклических фосфатов, фосфатов с открытой цепью и диолов, не содержащих фосфор



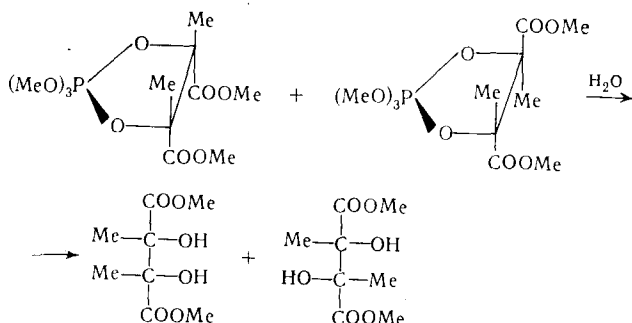
Первая ступень гидролиза 1,3,2-диоксафосфоланов 1 мол. экв. воды — нуклеофильное замещение метоксигруппы на гидроксильную¹⁷⁷. По-видимому аксиальная метогруппа обменивается первой. Промежуточный

циклический фосфоран (I) дает циклические фосфаты (IIa) и (IIб) ^{165, 170, 188}, которые являются диастереомерами по фосфору. Использование тяжелой воды было показано, что ¹⁸O становится фосфорильным кислородом. Образующийся при гидролизе метанол реагирует с циклическими фосфатами, давая ациклические фосфаты (IIIa) и (IIIб) через тот же промежуточный продукт (I). Избыток воды приводит к образованию соответствующего диола (IV) ^{168, 189, 190}. Легкость удаления фосфора из циклических продуктов зависит от природы групп, связанных с пятичленным кольцом.

Например, гидролиз 2,2,2-триметокси-4β-метил-4α-ацетил-5α-винил-1,3,2-диоксафосфолана ^{177, 178} приводит к диастереомерным циклическим фосфатам и далее к ациклическим фосфатам. Фосфор не может быть удален из молекулы даже избытком воды в присутствии кислоты; конечным продуктом гидролиза является моноэфир фосфорной кислоты:

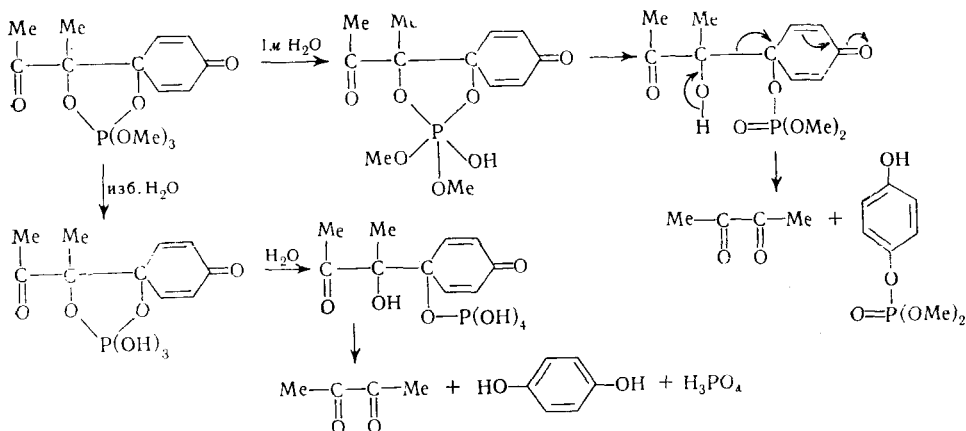


Диастереомерные 1,3,2-диоксафосфоланы ⁴⁶, полученные взаимодействием пировиноградного эфира с триметилфосфитом, при гидролизе дают производные винной кислоты ¹⁶⁶:

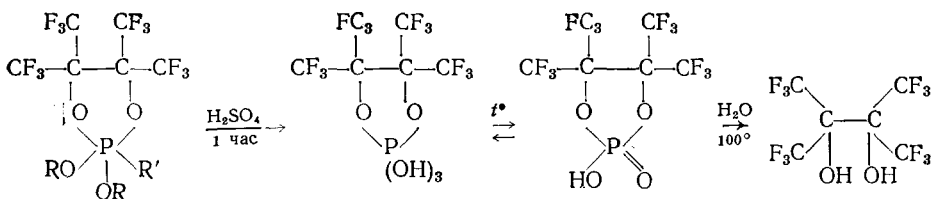


Таким образом, с помощью реакции гидролиза из 1,3,2-диоксафосфоланов можно получить различные полиоксикарбонильные соединения, труднодоступные другими методами.

В некоторых случаях при гидролизе фосфоланов наблюдается расщепление C—C-связи ^{172, 173}



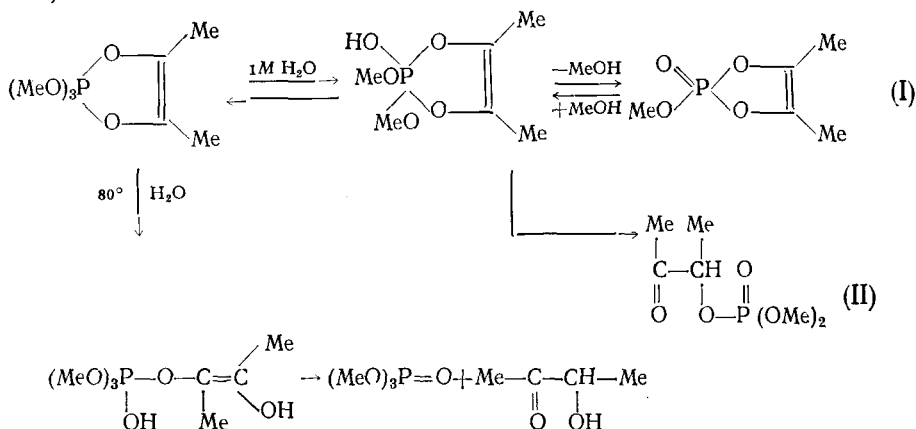
Механизм гидролиза 1 M воды и избытком воды — различный. Наличие в 1,3,2-диоксафосфолановом цикле таких сильных электроноакцепторных заместителей, как CF_3 делает их химически инертными, их гидролиз протекает только при действии концентрированной H_2SO_4 ^{31, 56}:



($\text{R}' = \text{OR}, \text{N}(\text{Et})_2$)

Гидролиз 1,3,2-диоксафосфоланов протекает аналогично гидролизу 1,3,2-диоксафосфоланов с образованием промежуточных продуктов такого же типа.

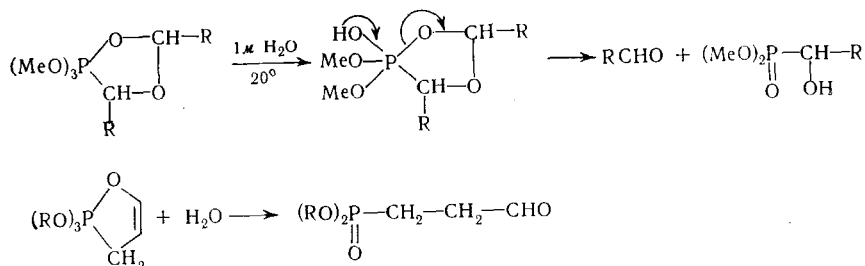
Например 2,2,2-триметокси-4,5-диметил-1,3,2-диоксафосфолан ¹⁹¹ гидролизуется 1 мол. экв. воды до циклического или ациклического фосфата (I и II).



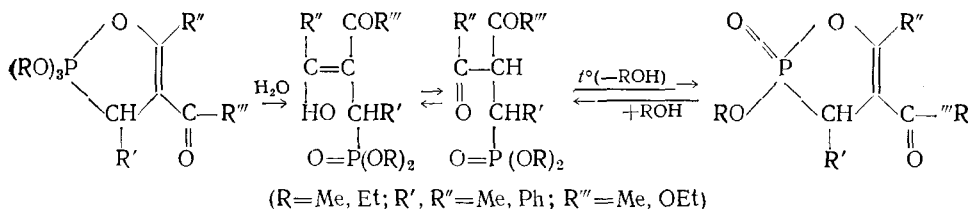
Образование триметилфосфата и ацетона (при 80°) происходит по иному механизму, так как фосфаты (I) и (II) в этих условиях не гидролизуются до ацетона.

Одним из наиболее интересных аспектов химии циклических оксафосфоранов является их гидролиз и алкоголиз. Имеется поразительное сходство между этими реакциями и аналогичными реакциями с циклическими фосфатами. Исследование гидролиза пятичленных циклических фосфатов показало^{192, 193}, что в качестве промежуточных продуктов в этих реакциях принимают участие соединения с пентакоординированным атомом фосфора. Гидролиз пятичленных циклических диоксафосфоранов и гидролиз и алкоголиз циклических фосфатов протекает через образование одних и тех же промежуточных продуктов.

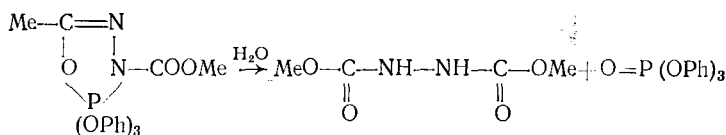
Фосфораны, содержащие в цикле P—C-связь, гидролизуются до соответствующих ациклических фосфонатов^{44, 67, 68}:



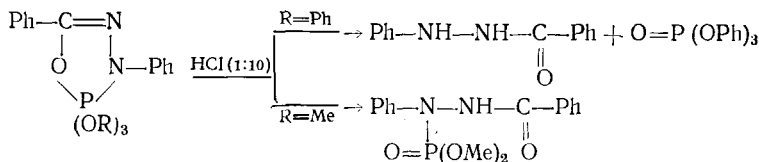
Некоторые 1,2-оксафосфолены подвергаются очень быстрому гидролизу (иногда даже влагой воздуха) с образованием соответствующих кетофосфатов; в некоторых случаях удается выделить лабильный енолфосфат^{44, 69, 70}. При перегонке продуктов омыления 1,2-оксафосфоленов происходит отщепление спирта с образованием циклического фосфоната⁷³⁻⁷⁵:



Чувствительность 1,2-оксафосфоленов к гидролизу может изменяться в широких пределах. В то время как аддукт трифенилфосфита с азодикарбоновым эфиром⁸³ по гигроскопичности превосходит P₂O₅, аддукты триалкилфосфитов с фенолбензоилдиимидом^{82, 83} омыляются только

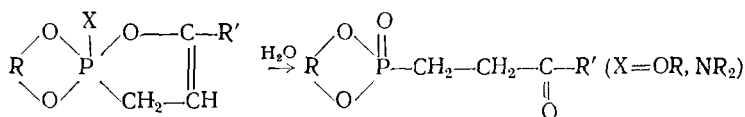


в присутствии соляной кислоты



1,2-Оксафосфоленовый цикл более чувствителен к гидролизу, чем 1,3,2-диоксафосфоленовый или 1,3,2-диоксафосфоринановый. Это хоро-

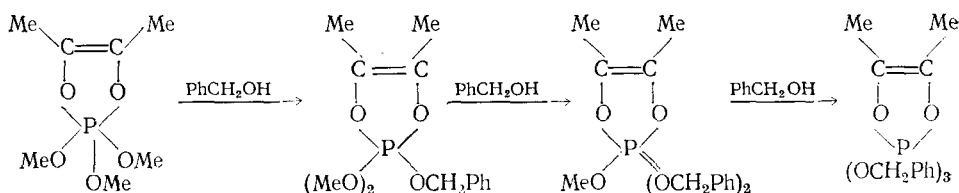
шо видно на примере спирофосфоранов ^{116, 118}:



При гидролизе спирофосфоранов, полученных конденсацией циклических фосфонитов с 1,3-диенами, раскрывается эфирный цикл ^{123, 126}.

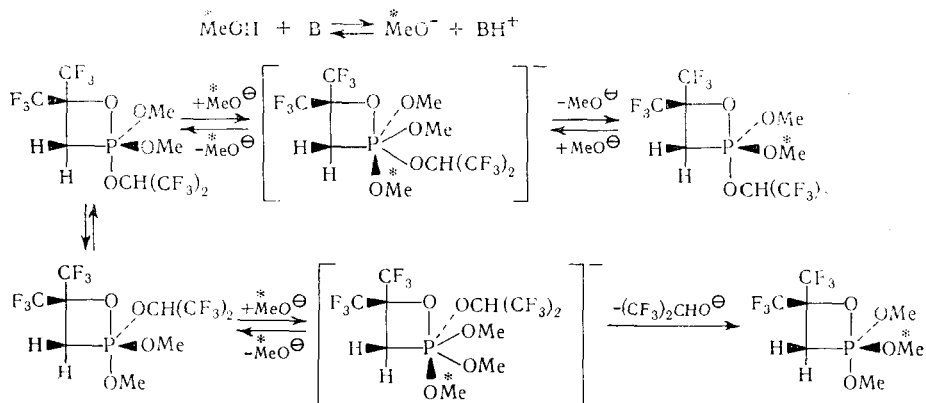
3. Алкоголиз фосфоранов

Фосфораны способны подвергаться нуклеофильному замещению у пентакоординированного фосфора; реакция протекает с сохранением фосфоленового цикла. Предполагается, что в основной среде процесс идет через переходное состояние с 6-координированным атомом фосфора ^{194, 195}:



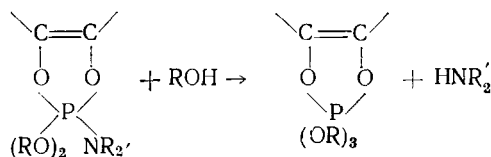
Реакция идет ступенчато и соотношение образующихся продуктов зависит от количества взятого спирта и продолжительности нагревания. Скорость замещения зависит от концентрации основания.

Изучение этого замещения на 1,2-оксафосетанах показало ^{115, 196}, что нуклеофил RO^- подходит к атому фосфора с экваториальной стороны против уходящей экваториальной группы; переходное состояние имеет октаэдрическую симметрию с линейным расположением входящей и уходящей групп.

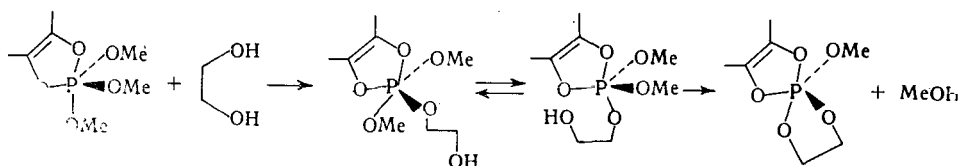


Гексафторизопропиловый спирт более кислый, чем метанол, поэтому анион первого является лучшей уходящей группой. Относительные скорости реакций замещения и пермутационной изомеризации ^{10, 12} фосфоранов (см. дальше) определяют эту реакцию.

При действии спирта на амидофосфоран обменивается диалкиламидная группа³⁰:

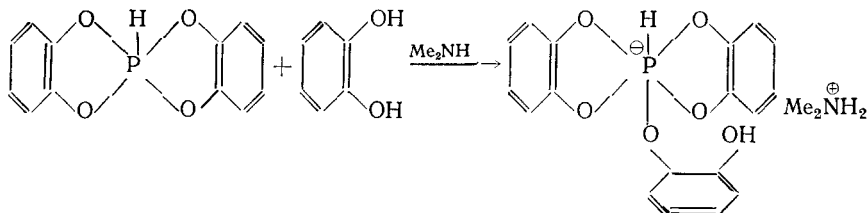


Этиленгликоль реагирует с фосфорами экзотермично¹¹⁵. После замещения одной экваториальной группы и последующей пермутационной изомеризации происходит замещение второй экваториальной метокси-группы с образованием спирофосфорана с аксиально-экваториальным расположением обоих колец:

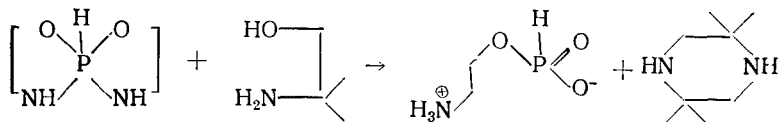


Движущей силой этой реакции является значительное увеличение стабильности полученного спирофосфорана (по сравнению с 1,3,2-оксафосфоленом) в результате уменьшения внутримолекулярного натяжения, которое является меньшим в случае бициклических фосфоранов.

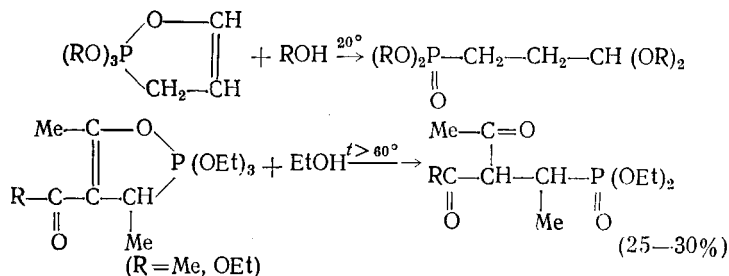
Спирофосфораны с Р—Н-связью при взаимодействии с β-аминоспиртами или с β-гликолями в присутствии оснований образуют соединения с гексакоординированным атомом фосфора¹⁵¹:



Возможно образование соли другого типа¹⁹⁷:

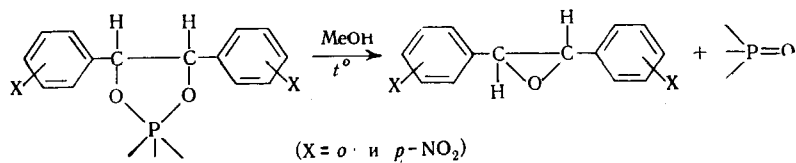


1,2-Оксафосфоленовые циклы раскрываются под действием спирта^{67, 68, 73}:

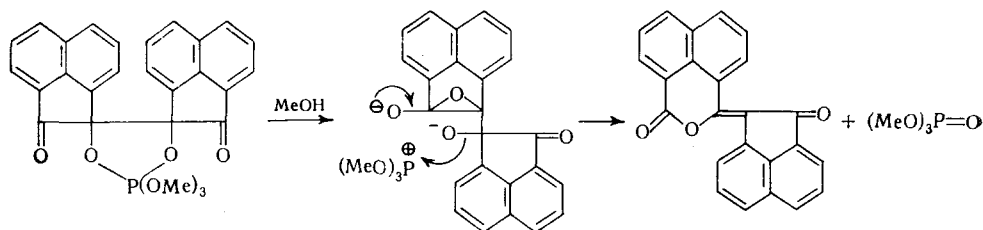


Термический алкоголиз 1,3,2-диоксафосфанов приводит к разрушению фосфанового цикла. Реакции протекают с выделением триалкилфосфатов и часто сопровождаются молекулярными перегруппировками.

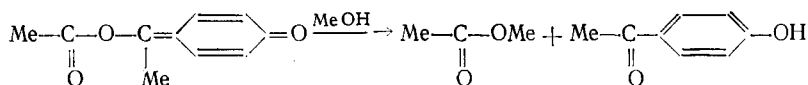
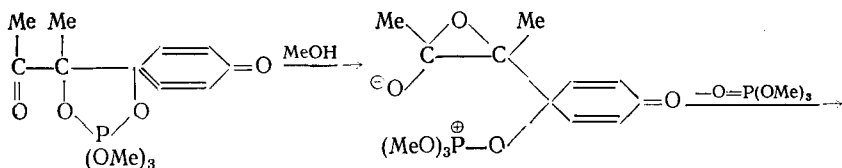
Метанолит фосфоранов, имеющих два водородных атома и две фенильные группы у фосфанового цикла, приводит к образованию *транс*-эпоксидов^{63, 198}:



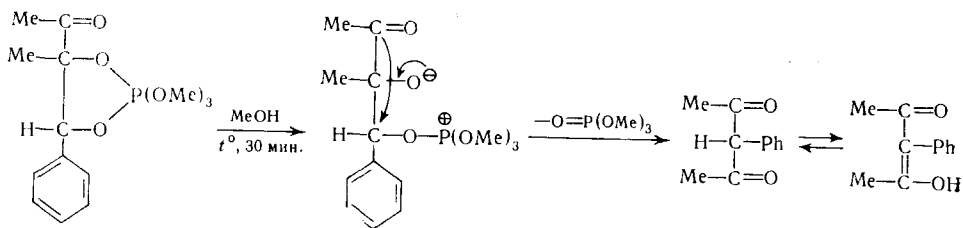
Иначе идет метанолит, если у фосфанового цикла находятся ацильные заместители^{163, 164}:



Образующийся при сольволизе енолацетат может реагировать со спиртом¹⁷²:



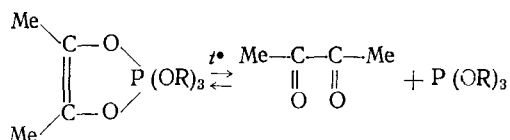
2,2,2-Триметокси-4-метил-4-ацетил-5-фенил-1,3,2-диоксафосфан при обработке горячим метанолом теряет триметилфосфат с одновременной скелетной углеродной перегруппировкой, приводящей к 1,2-сдвигу ацетильной группы¹⁶⁹:



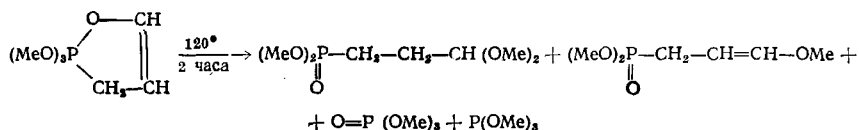
Возможно, что в реакциях термического алкоголиза решающую роль играет высокая диэлектрическая константа растворителя, каким является метанол.

4. Термическое и фотохимическое разложение фосфоранов

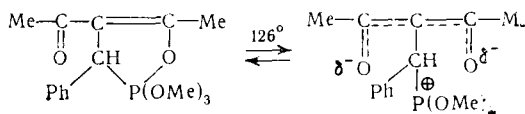
Большинство циклических фосфоранов термически устойчиво до 100—120° в атмосфере азота¹⁵, многие из них могут быть перегнаны в вакууме⁵⁻⁷. При перегонке некоторых 1,3,2-диоксафосфоленов^{14, 77, 199} и 1,2-оксафосфоленов⁷³ наблюдается частичная диссоциация на исходные соединения:



Нагревание простейшего 1,2-оксафосфолена дает сложную смесь веществ⁶⁸, из которой были выделены триметилфосфит, триметилфосфат, диметилвый ацеталь фосфонпропионового альдегида и немного эфира енола; образование последнего происходит за счет термического разложения ацеталя²⁰⁰ во время перегонки:



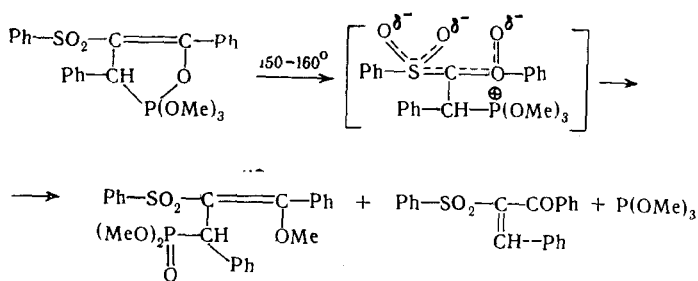
В процессе изучения стереохимии циклических фосфоранов в растворах методом ПМР-спектроскопии найдено^{9, 11, 66}, что при температурах выше 110° происходит разрыв Р—О-связи цикла в 1,2-оксафосфоленах. Фосфорановый цикл превращается в биполярный ион; в ПМР-спектре сигналы групп $\text{Me}-\text{C}=\text{O}$ и $\text{Me}-\text{C}-\text{O}$ сливаются при 126°.



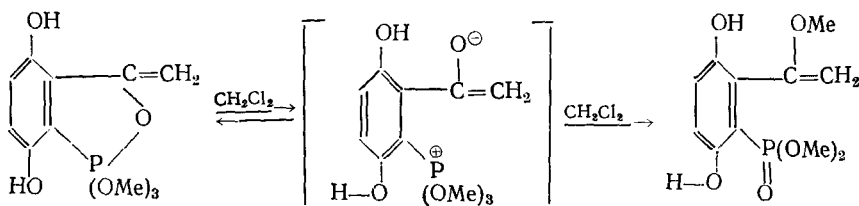
Этот процесс обратим, если он происходит ниже температуры распада и изомеризации. Температура, при которой происходит слияние пиков $\text{Me}-\text{C}=\text{O}$ и $\text{Me}-\text{C}-\text{O}$ групп, может служить мерой устойчивости этой

фосфоленовой системы. Аналогичный 1,2-оксафосфолен с этоксильными группами у фосфора вместо метоксильных имеет температуру слияния пиков на 15° ниже. Это может служить иллюстрацией важности стерических эффектов и внутримолекулярной плотности при определении сравнительной устойчивости соединений пентакоординированного и тетракоординированного фосфора. Более стерически напряженный аддукт с EtO-группами менее устойчив, чем MeO-аддукт.

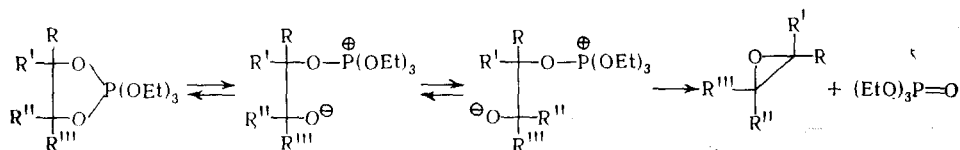
Диссоциация 1,2-оксафосфолена на биполярный ион продемонстрирована методом ЯМР ³¹P-спектроскопии⁷⁷. Образующийся при этом биполярный ион изомеризуется в эфир енола; реакция сопровождается диссоциацией фосфорана (или биполярного иона) на исходные соединения:



Изомеризация в эфир енола происходит на стадии биполярного иона, а циклические фосфораны не склонны к такому превращению; это продемонстрировано на большом числе примеров²⁰¹. Описаны случаи, когда в полярных растворителях фосфораны находятся в равновесии с биполярной формой, последняя быстро перегруппировывается в результате деалкилирования^{58, 78}



1,3,2-Диоксафосфоланы подвергаются стереоспецифическому термолузу с образованием *транс*-эпоксидов. Температура, при которой происходит разложение фосфоланов, зависит от заместителей в цикле^{49, 54, 89, 189}

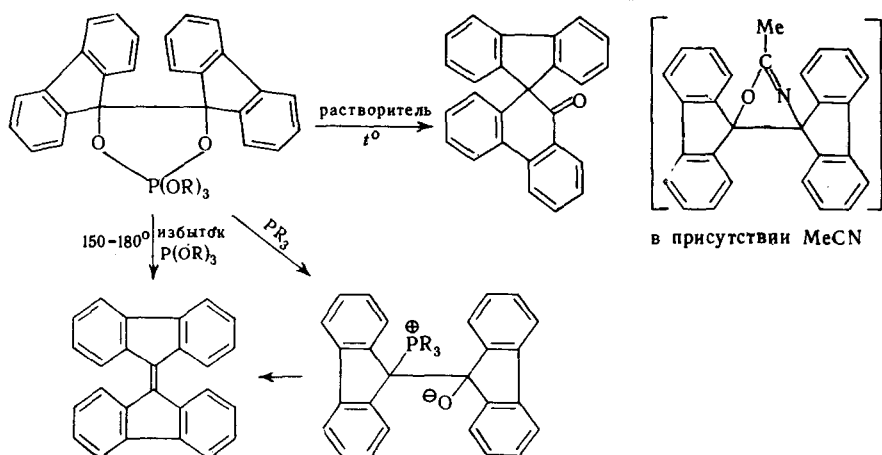


Аналогичное течение реакции, приводящее к образованию эпоксидов, предполагается в случае сильно экзотермичного взаимодействия три(диметиламино)фосфина с ароматическими альдегидами, имеющими электроноакцепторные заместители^{63, 202}. Такое термическое разложение фосфорана на эпоксид и фосфат аналогично второй стадии реакции Виттига.

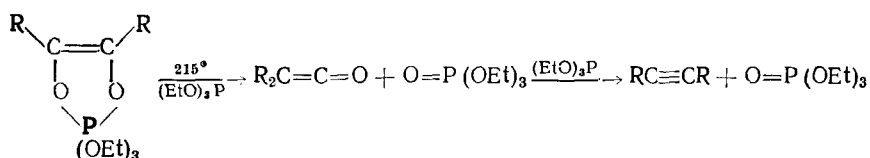
2:1 Аддукт флюоренон — триалкилфосфит выделяет триалкилфосфат с одновременной перегруппировкой пинаколинового типа при нагревании в различных растворителях^{58, 59, 203-206}. Такая же перегруппировка происходит при растворении фосфолана в безводном MeCN, в этом случае с 17%-ным выходом образуется оксазолин²⁰⁵.

При нагревании с избытком фосфита или фосфина происходит дезоксидирование²⁰⁶:

Термическая стабильность этого 1,3,2-диоксафосфолана зависит от природы алкоксильных групп, связанных с фосфором.

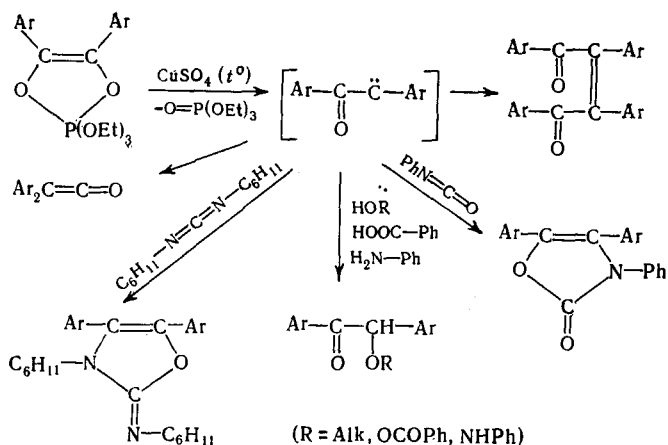


При нагревании 1,3,2-диоксафосфолонов в избытке фосфита также наблюдается дезоксидирование с образованием триалкилфосфата и диарил- или алкиларилацетилен^{207, 208}. Промежуточное образование дизамещенного кетена в этой реакции доказано

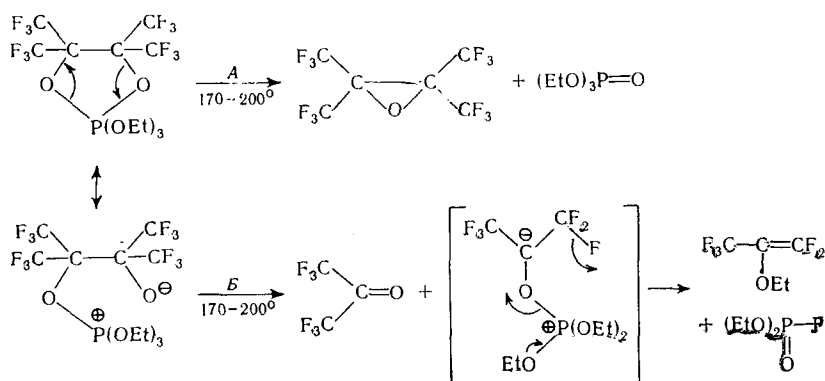


Диалкилацетилены не были получены в аналогичной реакции, хотя соответствующие фосфаты выделяются.

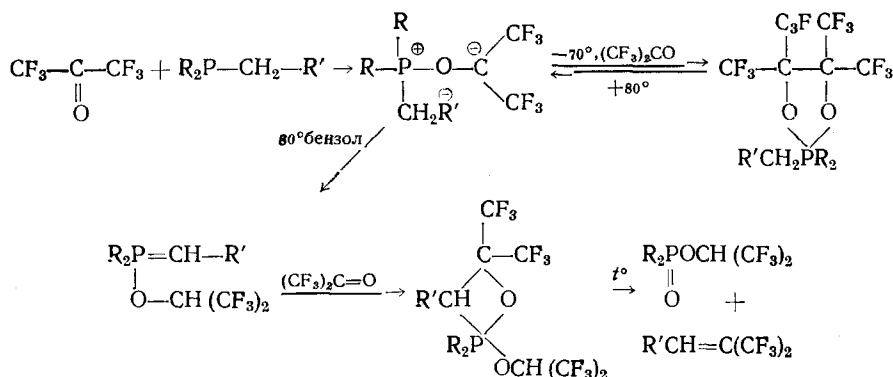
В присутствии меди или ее солей разложение 1,3,2-диоксафосфолена происходит при более низкой температуре. Течение реакции хорошо объясняется¹⁸⁰ в предположении, что первоначально образуется карбен:



Термическая стабильность 2:1 аддуктов гексафторацетона с различными производными трехвалентного фосфора зависит от природы групп, связанных с фосфором. В то время как 1,3,2-диоксафосфоланы, имеющие алкоксильные группы у фосфора, разлагаются при температуре выше 170° на окись перфтортетраметилэтилена и 2-этоксиперфторпропилен⁵⁷,

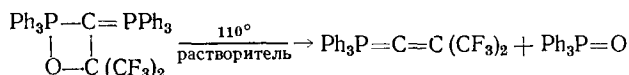


аддукты гексафторацетона с фосфинами, содержащими в α -положении к фосфору активный водород, подвергаются перегруппировке⁸⁴ с образованием 1,2-оксафосфетанов (при 80°)

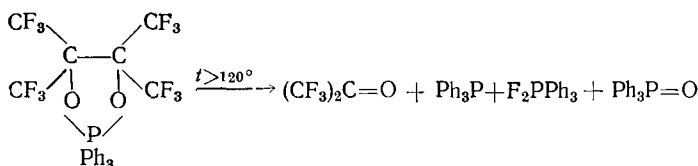


Процесс включает расщепление образующегося при низкой температуре 1,3,2-диоксафосфолана на биполярный ион и гексафторацетон. Образующийся 1,2-оксафосфетан при более высокой температуре разлагается в соответствии со второй стадией реакции Виттига на олефин и фосфинат.

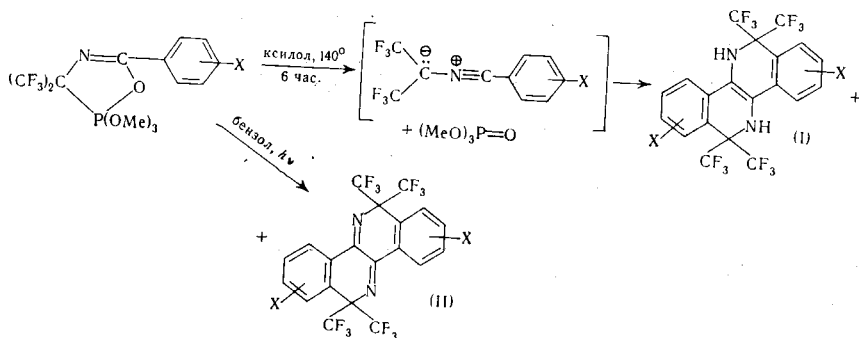
По схеме Виттига происходит разложение 1,2-оксафосфетана^{101, 102}:



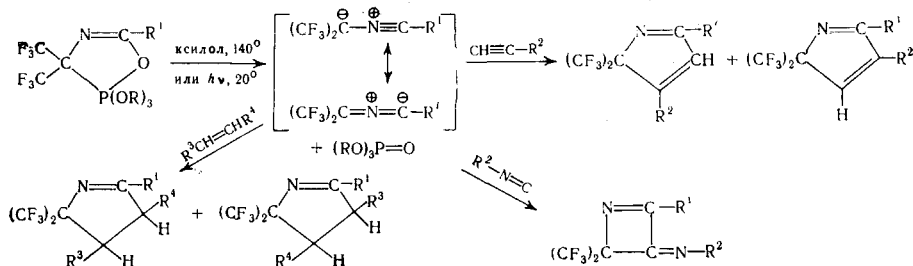
Аддукт гексафторацетона с трифенилфосфином устойчив до 120° и разлагается при более высокой температуре в соответствии со схемой:



Термическое отщепление фосфата наблюдается при кипячении 1,4,2-оксазафосфолена в ксилоле²⁰⁹. Образующийся при этом димер (I) легко окисляется до (II). Фотолиз оксазафосфолена в бензоле приводит непосредственно к II:

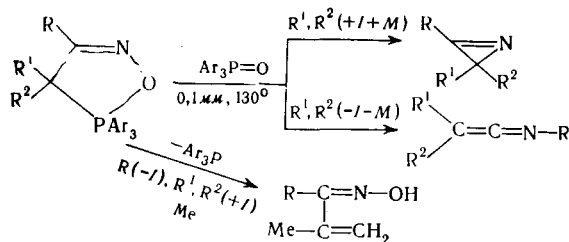


Образующиеся при термическом и фотохимическом²¹⁰ разложении 1,4,2-оксазафосфолена нитрилимида могут быть зафиксированы с помощью диполярофилов; при этом образуются продукты 3+2 и 3+1 циклоприсоединения²¹⁰⁻²¹⁵:

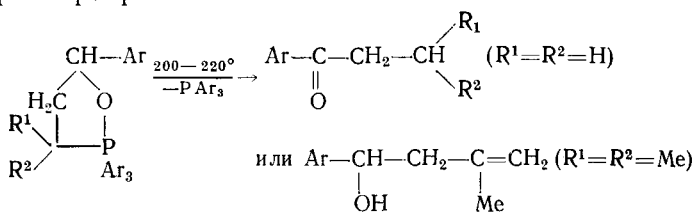


При использовании несимметричных алкенов и алкинов получены продукты с обеими ориентациями диполярофила по отношению к 1,3-ди- полю. Взаимодействие с фумаровым и малеиновым эфирами приводит к идентичным продуктам (эпимеризация).

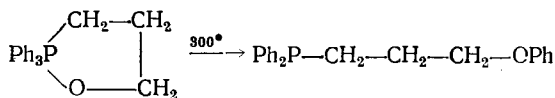
1,5,2-оксазафосфолены, имеющие три фенильных заместителя у фосфора, термически разлагаются с выделением либо трифенилфосфина, либо его окиси⁹⁶. Направление реакции зависит от индукционного ($\pm I$) и мезомерного ($\pm M$) эффектов заместителей в фосфоленовом цикле⁹⁵.



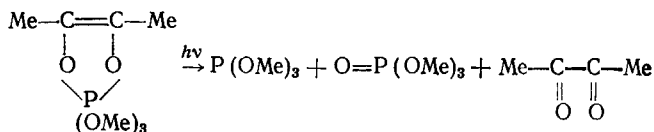
Пиролиз некоторых 1,2-оксафосфоланов происходит с элиминированием трифенилфосфина⁹⁷:



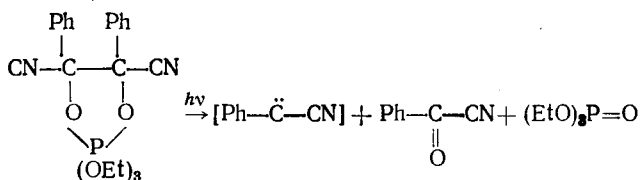
Фосфоланы близкого строения не отщепляют трифенилфосфин даже при 300°; при нагревании происходит перегруппировка в 3-феноксипропилдифенилфосфин, вероятно, внутримолекулярно¹⁰⁵.



Фотолиз 1,3,2-диоксафосфоленов приводит к образованию триалкилфосфита, триалкилфосфата и α -дикетона. Соотношение фосфит/фосфат зависит от длины волны облучения²¹⁶:



1,3,2-диоксафосфоланы могут подвергаться фотоциклоэлиминированию⁵⁴ (5 \rightarrow 2+2+1)

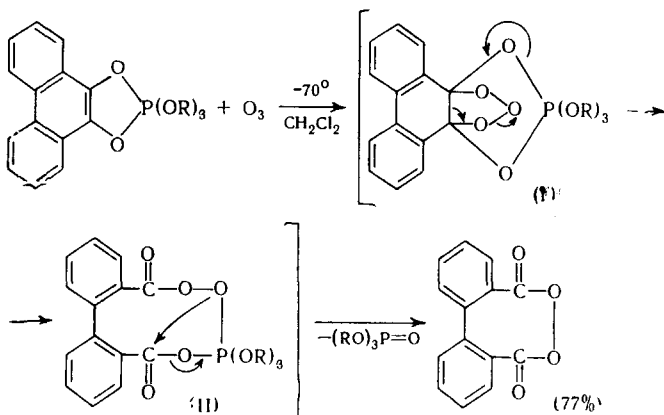


5. Окисление 1,3,2-диоксафосфоленов

При действии молекулярного кислорода в фосфоленовом цикле происходит перегруппировка в углеродном скелете с одновременным дефосфорилированием^{5, 217}:



Если фосфолен обработать озоном при низкой температуре, то наряду с фосфатами получают перекисные соединения^{217, 218}:

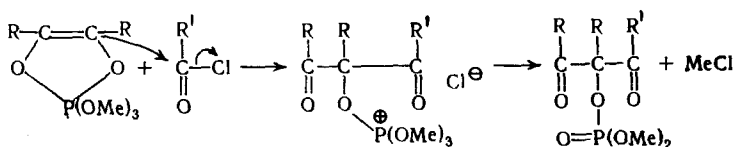


Авторы считают, что процесс протекает через промежуточное образование озонида (I), который далее перегруппировывается в продукт (II); последний отщепляет фосфат с образованием перекиси.

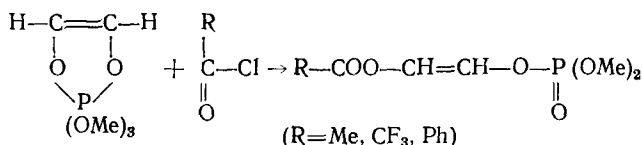
6. Взаимодействие фосфоранов с электрофильными реагентами

К реакциям, приводящим к раскрытию фосфоранового цикла, относятся взаимодействие 1,3,2-диоксафосфоленов с электрофильными реагентами.

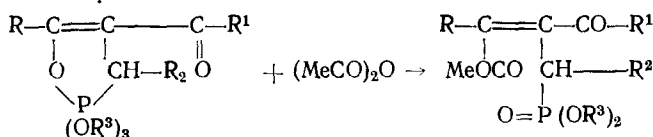
Взаимодействие фосфоленов с хлорангидридами карбоновых кислот¹⁸⁹ можно получить полифункциональные карбонилсодержащие фосфаты, представляющие биологический интерес. Гидролизом образующихся фосфатов получают различные α -окси- β -дикарбонильные соединения; это определяет синтетические возможности реакции:



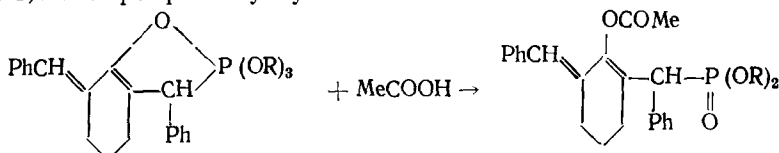
В то время, как фосфолены, имеющие алкильные заместители у ненасыщенных углеродных атомов, подвергаются С-ацилированию, фосфолены с лабильным водородным атомом подвергаются О-ацилированию²¹⁹:



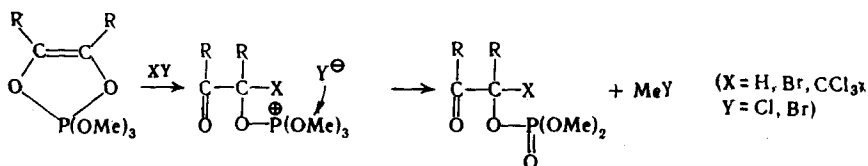
Продукты О-ацилирования получают при взаимодействии ангидридов карбоновых кислот с 1,3,2-диоксафосфоленами²²⁰ и 1,2-оксафосфоленами^{68-70, 73-76, 118}:



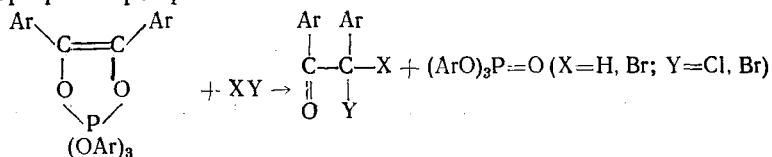
В одном случае^{69, 70} наблюдалось образование енолацетата при действии на 1,2-оксафосфолен уксусной кислоты.



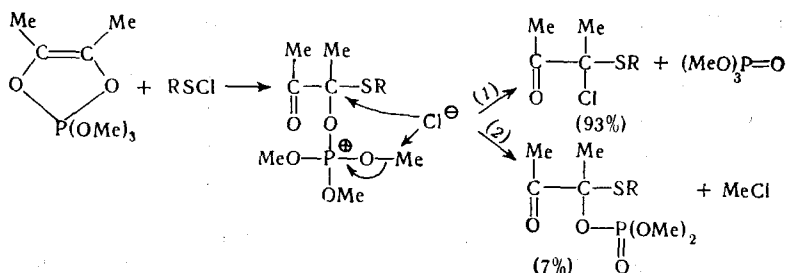
1,3,2-Диоксафосфолены взаимодействуют с сухим HCl^{6, 26, 186, 219}, с бромом^{6, 186, 221}, с CBrCl₃²²² (фотолиз в присутствии CBrCl₃). При этом происходит образование фосфатов, если у фосфора стоят алкоксигруппы:



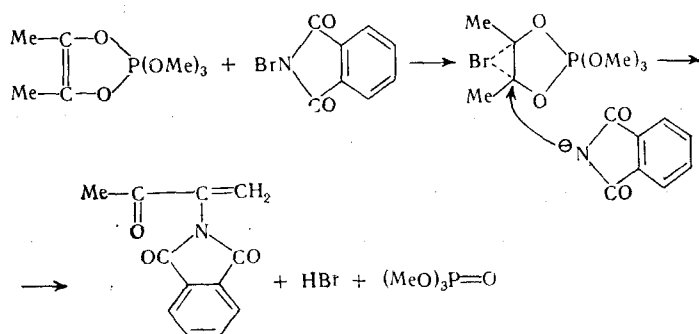
Если у фосфора стоят фенокси группы, не способные образовывать ArY , то промежуточный фосфониевый продукт разлагается с отщеплением трифенилфосфата:



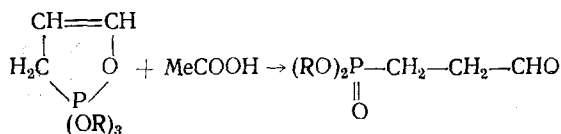
Аналогично протекает взаимодействие фосфоленов с сульфенилхлоридом²²³⁻²²⁵. Авторы считают более вероятным ионный механизм реакции:



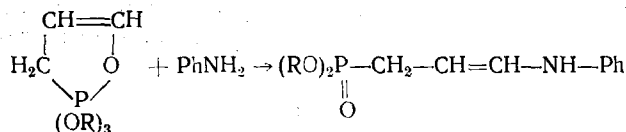
При взаимодействии 1,3,2-диоксафосфолена с N-бромфталимидом также происходит отщепление триметилфосфата²²⁶



Изучено взаимодействие некоторых 1,2-оксафосфоленов с уксусной кислотой^{68, 77}:

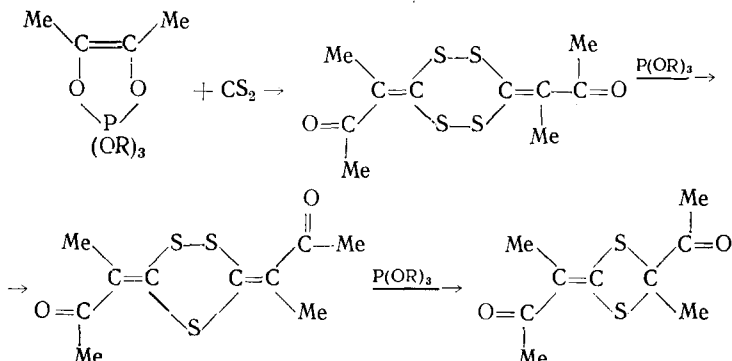


с анилином²²⁷:

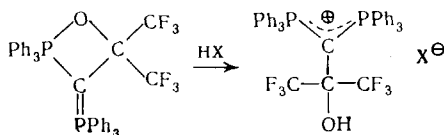


Разрушение фосфоленового цикла происходит при действии на него сероуглерода²²⁸. Из образующегося тетратиона сера может быть удалена

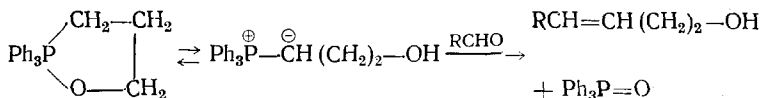
избытком фосфита



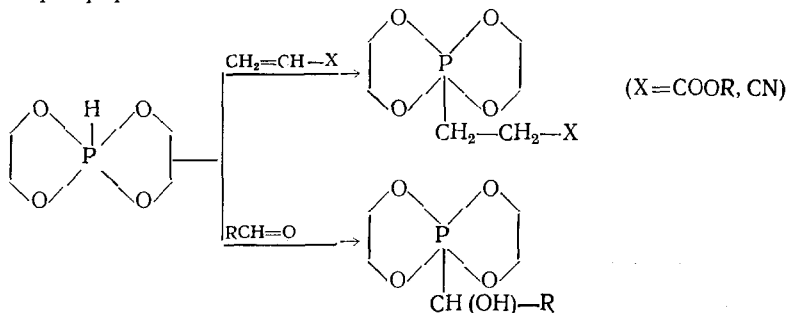
Фосфораны, имеющие три фенильных заместителя у фосфора, отличаются по своим химическим свойствам от фосфоранов с алкоксильными группами. Например, 1,2-оксафосфетаны при взаимодействии с НХ образуют соли¹⁰¹:



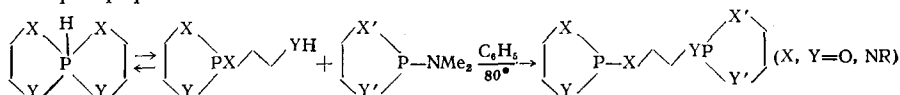
1,2-Оксафосфоланы могут реагировать как илиды с альдегидами, давая γ,δ -ненасыщенные спирты²²⁹:



Спирофосфораны с Р—Н-связью присоединяются к электрофильным кратным связям²³⁰ и взаимодействуют с альдегидами²³¹ аналогично диалкилфосфористым кислотам:



Химические свойства спирофосфоранов, содержащих Р—Н-связь, во многом определяются наличием равновесия фосфоран \rightleftharpoons фосфит. Межмолекулярная изомеризация имеет место при нагревании несимметричных фосфоранов^{131, 132, 143}. Получение дифосфита следующей реакцией является химическим доказательством существования равновесия фосфит \rightleftharpoons фосфоран²³²:



IV. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. СТЕРЕОХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПЕНТАКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА

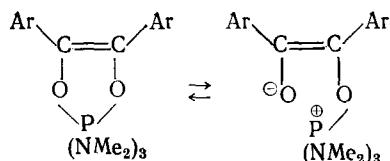
Все физико-химические исследования фосфоранов связаны с установлением их строения и стереохимии. Циклические фосфораны являются идеальными системами для изучения стереохимии пентакоординированного фосфора.

Вопрос о валентности в соединениях, для которых предполагается фосфорановая структура, может быть решен комбинацией методов рентгенографии, ^1H и ^{31}P ЯМР- и ИК-спектроскопии.

1. ^{31}P ЯМР-спектры

Основным аргументом в пользу пентаковалентности фосфора является высокий положительный химический сдвиг ($\delta^{31}\text{P}$) этих соединений в ^{31}P ЯМР-спектрах относительно 85% ортофосфорной кислоты^{7, 15}. Это означает, что ядро фосфора в фосфоранах более экранировано, чем в стандарте. В соединениях биполярной структуры с положительным зарядом на ядре фосфора фосфор сильно дезэкранирован и $\delta^{31}\text{P}$ имеет высокие отрицательные значения²³. В тех случаях, когда имеет место равновесие фосфоран \rightleftharpoons биполярный ион $\delta^{31}\text{P}$ имеет промежуточное значение, так как это равновесие быстрое относительно ЯМР-временной шкалы. В этих случаях $\delta^{31}\text{P}$ зависит от полярности растворителя: в неполярных растворителях равновесие смещается в сторону фосфорановой структуры и $\delta^{31}\text{P}$ становится более положительным; в полярных растворителях равновесие смещается в сторону биполярной формы и химический сдвиг смещается в слабые поля.

Аддукт бензил — три(диметиламино)фосфин был выделен в двух кристаллических формах^{9, 37, 38}, одна из них соответствовала фосфорану, другая — биполярному иону. В растворе обе формы существуют в виде равновесной смеси.



$$\delta^{31}\text{P} = +29,9 \text{ м. д. (1 M в гексане)}$$

$$+13,1 \text{ м. д. (1 M в CH}_2\text{Cl}_2\text{)}$$

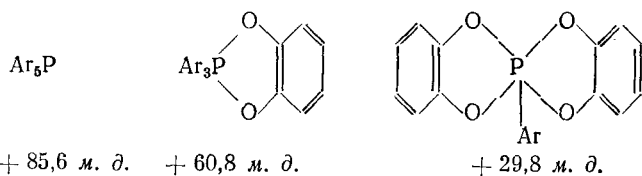
Аналогичная зависимость $\delta^{31}\text{P}$ от растворителя отмечена для аддуктов фенантренхинона с диэтилфенилфосфином и этилдифенилфосфином^{9, 39}.

ЯМР ^{31}P -спектры фосфоранов имеют тонкую структуру вследствие взаимодействия фосфора с соседними протонами, $^3J_{\text{P-O-C-H}} = \sim 10\text{--}13 \text{ гц}$, $^2J_{\text{P-C-H}} \approx 20\text{--}24 \text{ гц}$.

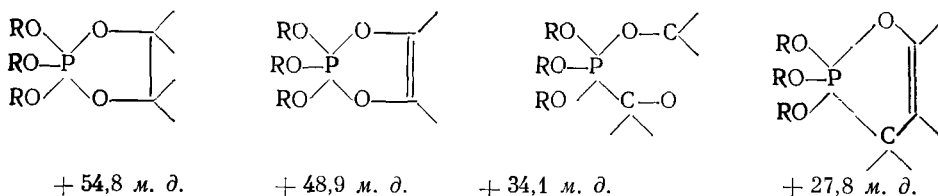
Большая часть циклических оксафосфоранов имеет величину $\delta^{31}\text{P}$ в интервале $+50 \pm 30 \text{ м. д.}$ Зависимость этой величины от строения цикла и электроотрицательности заместителей не очень отчетливая. Как правило, замена метоксигрупп, стоящих у фосфора, на феноксигруппы значительно увеличивает $\delta^{31}\text{P}$ ^{36, 43}.

При переходе от ациклических фосфоранов к моно- и бициклическим

$\delta^{31}\text{P}$ понижается⁹:

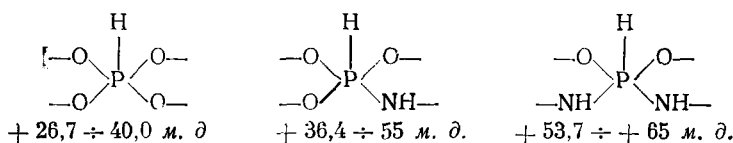


2,2,2-Триалкокси-1,3,2-диоксафосфоланы имеют $\delta^{31}\text{P}$ от +44 до +62 м. д.²³. Замена в фосфорановом цикле одной P—O-связи на P—C уменьшает $\delta^{31}\text{P}$



Введение второго 1,3,2-диоксафосфоланового или 1,3,2-диоксафосфорианового цикла уменьшает $\delta^{31}\text{P}$, в то время как введение 1,3,2-диоксафосфорианового цикла значительно не изменяет химический сдвиг. Замещение эндоциклического O на N приводит к незначительному увеличению $\delta^{31}\text{P}$ (~5 м. д.), в то время как замена экзоциклического O на N уменьшает $\delta^{31}\text{P}$ на 2—4 м. д.³⁶.

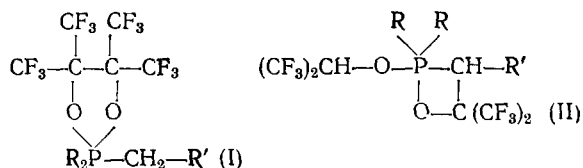
Большинство спирофосфоранов с P—H-связью имеют $\delta^{31}\text{P}$ +26 ÷ +55 м. д.; причем значения $\delta^{31}\text{P}$ повышаются при замене в циклах O на N:



Если в молекуле имеются фенильные заместители, то значения $\delta^{31}\text{P}$ снижаются. В некоторых спирофосфоранах, содержащих замещенный азот в цикле, $\delta^{31}\text{P}$ может быть +60 ÷ +100 м. д.^{143, 156}.

Различия в химических сдвигах диастереомеров от 1 до 5 м. д.⁷.

Высокое положительное значение $\delta^{31}\text{P}$ является веским, но не единственным доказательством пентавалентности фосфора в циклических фосфоранах. Химические сдвиги некоторых фосфоранов имеют отрицательные значения. Например $\delta^{31}\text{P}$ 1,3,2-диоксафосфоланов, полученных конденсацией гексафторацетона с третичными фосфинами^{10, 11, 39, 64} варьируются от -11,7 м. д. (для R=Et) до +53,2 м. д. (для R=OEt)



Была обнаружена такая закономерность (см. таблицу): если сигнал исходного трехвалентного фосфорного соединения находится в высоких полях, то в полученном из него 1,3,2-диоксафосфолане (I) $\delta^{31}\text{P}$ будет

Химические сдвиги ядра фосфора в 1,3,2-диоксафосфолах (I) и 1,2-оксафосфетанах (II)

R	$\delta^{31}\text{P } \text{R}_3\text{P}$	$\delta^{31}\text{P (I)}$	$\delta^{31}\text{P (II)}$	R	$\delta^{31}\text{P } \text{R}_3\text{P}$	$\delta^{31}\text{P (I)}$	$\delta^{31}\text{P (II)}$
Me	+62	+3,2	+23,7	Ph	+5,7	+21,6	—
Et	+19,1	—11,7	+15,7	OEt	—138,5	+53,2	—
n-Bu	+32,6	—7,3	+17,2	OMe	—140,0	+50,1	—

смещен в слабые поля и наоборот¹¹. В 1,2-оксафосфетанах (II) $\delta^{31}\text{P}$ более положительны, чем в соответствующих 1,3,2-диоксафосфолах (I).

Низкие значения $\delta^{31}\text{P}$ сообщены для некоторых спирофосфоранов, полученных конденсацией циклических производных трехвалентного фосфора с акролеином¹¹⁸ (+2 м. д.) и метилвинилкетон¹¹⁹ (+0,62 м. д.), 3,4-бис (трифторметил) 1,2-дитиетаном¹²⁷ (—16,5÷—17,5 м. д.)

2. ИК-, КР- и УФ-спектры

Характерным для соединений с пентакоординированным атомом фосфора является сдвиг полосы валентных колебаний P—O—R -групп в сторону больших частот (1090—1075 см^{-1})¹⁵ по сравнению с аналогичными полосами в соединениях с тетракоординированным атомом фосфора. У фосфоранов, имеющих арилоксигруппы у фосфора, полосы валентных колебаний P—O—Ar лежат при 1215—1200 см^{-1} .

Положение олефиновой полосы в фосфолах сильно зависит от заместителей, стоящих у двойной связи, и колеблется от 1664—1645 см^{-1} ^{23, 37} до 1740 см^{-1} ¹⁵. С помощью спектров КР в спорных случаях может быть решен вопрос о принадлежности полосы к валентным колебаниям двойной связи^{15, 73}. Если в фосфолах в α -положении к двойной связи находится карбонильная группа, то имеет место взаимодействие колебаний, и значения полос $\nu\text{C=O}$ и $\nu\text{C=C}$ сильно искажаются⁷¹. ИК- и КР-спектры указывают на присутствие в таких фосфолах двух форм с различной взаимной ориентацией >C=C< и C=O -групп⁷³.

Спирофосфораны с P—H -связью имеют широкую полосу при $2380 \pm 30 \text{ см}^{-1}$ ^{141, 234, 235}.

УФ-спектры 1,3,2-диоксафосфолонов²³ и 1,2-оксафосфолонов^{73, 74, 76}, имеющих в α -положении к двойной связи карбонильную или карбалкоксильную группу, характеризуются интенсивным поглощением в широкой области спектра от 220 до 340 нм. Положение максимумов зависит от заместителей в фосфолоновом цикле.

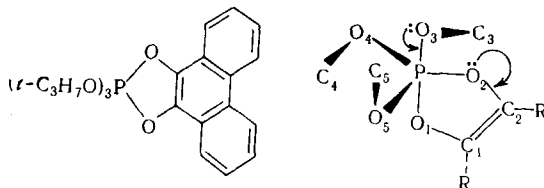
Дипольные моменты оксафосфолонов = 2—4D^{6, 14, 67}.

Атомная рефракция фосфора в фосфолах = 3,95²³⁶.

3. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ двух аллотропных форм 1,3,2-диоксафосфолена, полученного взаимодействием фенантренхинона с триизопропилфосфитом, показал, что молекула имеет геометрию слабо-искаженной тригональной бипирамиды с аксиально-экваториальным расположением 1,3,2-диоксафосфолонового цикла^{25, 65, 160, 237, 238}. Аксиальные P—O -связи цикла на 0,1 Å длиннее, чем экваториальные P—O -связи цикла. Экзоциклические P—O -связи несколько короче, чем циклические. Это связано с более сильным $p_\pi-d_\pi$ взаимодействием фосфора с экзоциклическими кислородными атомами. Аксиальные P—O -связи слабее, более поляризуемые, чем экваториальные, и поэтому предпочтительны для электро-

отрицательных заместителей.

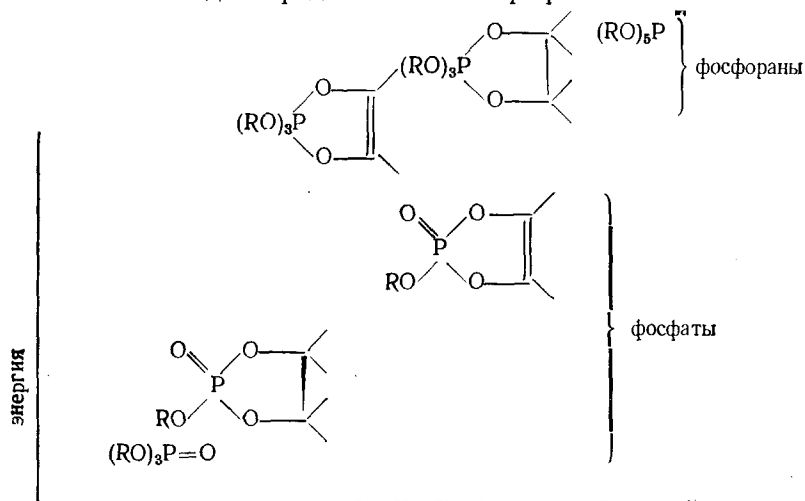


Некоторые длины связей и углы в аддукте фенантренхинон — триизопропилфосфит ^{9, 11}

Длина связей, Å		Величина углов в градусах			
P—O ₁	1,753	O ₁ —P—O ₂	89,3	P—O ₁ —C ₁	111,9
P—O ₃	1,649	O ₃ —P—O ₂	88,6	P—O ₂ —C ₂	114,2
P—O ₂	1,641	O ₃ —P—O ₄	91,3	P—O ₃ —C ₃	121,8
P—O ₄	1,601	O ₃ —P—O ₅	93,1	P—O ₄ —C ₄	129,8
P—O ₅	1,586	O ₂ —P—O ₄	117,2	P—O ₅ —C ₅	127,5
O ₁ —C ₁	1,347	O ₄ —P—O ₅	117,2		
O ₂ —C ₂	1,433	O ₅ —P—O ₂	125,5		
C ₁ —C ₂	1,333	O ₁ —C ₁ —C ₂	113,9		
O ₃ —C ₃	1,463	O ₂ —C ₂ —C ₁	110,3		

Тот факт, что α-дикарбонильные соединения образуют с триалкилфосфитами 1,3,2-диоксафосфолены, в то время как с три(диметиламино)фосфином они не образуются, объясняется более низкой электроотрицательностью азота (менее благоприятно для аксиального положения) и более высокими стерическими требованиями диметиламиногруппы по сравнению с алкоксильными.

Углы O—P—O и P—O—C способны к большим искажениям. Тригональная бипирамида оказывается очень плотно укомплектованной вследствие очень малых расстояний между некоторыми несвязанными атомами (до 2,63 Å). Сжатие в тригональной бипирамиде объясняет большую устойчивость пятичленных циклических фосфоранов по сравнению с ациклическими в противоположность большей устойчивости ациклических фосфатов по сравнению с пятичленными циклическими, хотя, в целом фосфораны обладают большей энергией, чем соответствующие фосфаты. Это наглядно представлено на графике ^{9, 11}.



Это явление играет большую роль в химии биологически-активных соединений. Нуклеофилы (вода, спирт) присоединяются к $P=O$ -группе пятичленных циклических фосфатов (но не ациклических) с образованием промежуточных неустойчивых соединений с пентакоординированным фосфором^{177, 178, 188, 191, 192, 239—245}.

Существование стабильных оксафосфоранов поддерживает гипотезу о том, что метастабильные оксафосфораны являются промежуточными продуктами реакций тетракоординированного фосфора²⁴⁶. При этом входящая и уходящая группы находятся в аксиальном положении.

4. Пермутационная изомеризация

Лиганды в тригональной бипирамиде могут подвергаться более или менее легко внутримолекулярным перемещениям — пермутационной изомеризации, которая может осуществляться либо посредством деформации связей (регулярный процесс), либо посредством разрыва и рекомбинации связей (иррегулярный процесс)^{162, 247}.

В результате пермутационной изомеризации группы, занимающие аксиальные и экваториальные положения, обмениваются местами, следствием чего является возникновение новой бипирамиды. Если все 5 групп, связанных с фосфором, различны, то мы имеем 20 хиральных изомеров, т. е. 10 пар энантиомеров в отношении конфигурации у фосфора. Если два лиганда эквивалентны, то число изомеров уменьшается до 10: 6 хиральных и 4 ахиральных изомера. Если три лиганда эквивалентны, то имеем 4 ахиральных изомера.

Однако практически все лиганды, связанные с фосфором, занимают определенное положение в тригональной бипирамиде, которое определяется их электроотрицательностью, стерическими требованиями и участием d -орбиталей фосфора в образовании связей. Все это может быть выражено общим правилом полярности^{162, 247—250}.

Если какая-либо группа не может занимать аксиальное положение из-за стерических или электронных факторов, то количество изомеров сокращается до 12. Аналогичное положение имеет место, если заместитель не может занимать экваториальное положение. Четырех- и пятичленные циклы занимают в тригональной бипирамиде аксиально-экваториальное положение^{9, 25, 65, 160}, в то время как для шестичленного цикла возможно как аксиально-экваториальное, так и диэкваториальное положение.

Регулярная пермутационная изомеризация ациклических фосфоранов может происходить по шести различным механизмам^{250, 251}. Как было показано теоретически²⁵² и расчетами на основании ИК- и КР-спектров²⁵³, наиболее вероятным является механизм псевдовращения Берри²⁵⁴. При псевдовращении две пары аксиальных и экваториальных лигандов обмениваются своими местами путем внутримолекулярного процесса, заключающегося в изгибании связей с деформацией углов при центральном атоме. Этот механизм находится в согласии с экспериментальными данными и имеет несомненные преимущества перед другими механизмами, которые были предложены как альтернативные (о псевдовращении см.^{248, 253, 255}).

Для объяснения пермутационной изомеризации в призматических фосфоранах был предложен новый процесс, названный турникетным вращением²⁵⁶.

При турникетном вращении один аксиальный и один экваториальный лиганд составляют «пару», а оставшиеся лиганды — «трио». Процесс заключается в небольшой деформации углов при центральном атоме и

вращении «пары» по отношению к «трио» в противоположных направлениях. При повороте на 60° осуществляется единичный процесс турникетного вращения (TR), он может быть продлен еще на 60° и тогда получается двойное турникетное вращение (TR)² и т. д. Рамирец с сотр.^{13, 246} отдают предпочтение этому механизму при объяснении пермутационной изомеризации всех циклических фосфоранов.

При осуществлении турникетного вращения четырех и пятичленные циклы играют только роль «пары», а остальные лиганды роль «трио», в то время как шестичленные циклы могут играть как роль «пары», так и части «трио». (Подробнее о турникетном вращении см.^{12, 162, 247}).

Как при псевдовращении, так и при турникетном вращении происходит попарный обмен аксиальных и экваториальных лигандов с сохранением положения третьего. В случае TR сохранивший свое положение лиганд всегда будет частью «трио». Для каждого псевдовращения есть 4 эквивалентных турникетных вращения. Однако между этими механизмами есть фундаментальные различия. Только при турникетном вращении все лиганды участвуют во внутреннем движении вокруг оси, проходящей через центральный атом. Различны геометрия, скелетная симметрия и потенциальная энергия этих процессов¹⁶².

В литературе не существует единого мнения по вопросу о механизме, которым осуществляется пермутационная изомеризация в фосфоранах вообще и в циклических фосфоранах в частности. Наиболее вероятными следует считать механизмы псевдовращения и турникетного вращения. С помощью эксперимента нельзя отдать предпочтение²⁵⁷ ни одному из них.

Оба эти процесса предполагают мономолекулярный механизм. Недавно²⁵⁸ для соединений типа RPF_4 был предложен бимолекулярный процесс, включающий в качестве переходного состояния или метастабильного возбужденного состояния образование либо димера фосфорана, либо его комплекса с растворителем.

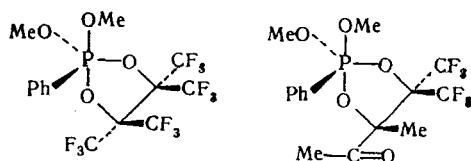
5. ПМР-спектры. Стереохимия циклических фосфоранов

Большая информация о структуре фосфоранов и их стереохимии получена из данных ПМР-спектров.

Спектры ПМР большого числа 2,2,2-триметокси-1,3,2-диоксафосфоленов, исследованные в интервале температур от $+30$ до -60° , содержат только один дублет метоксигрупп, связанных с фосфором с $^3I_{P-O-C-H} \approx 10-13$ гц. Эти данные указывают, что метоксигруппы в аксиальном и экваториальном положениях обмениваются местами, т. е. они эквивалентны относительно ЯМР-временной шкалы. Этот позиционный обмен лигандами не может быть ингибирован даже при достаточно низких температурах (-90°)^{7-9, 79}.

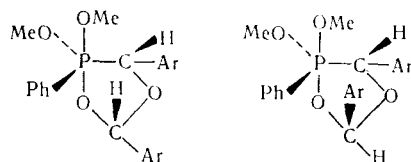
Если у фосфора стоят различные заместители, то позиционный обмен лигандами тормозится при более высокой температуре, как это было продемонстрировано с помощью ЯМР ^{19}F -спектров²⁵⁹.

Аналогичное явление имеет место в случае 2,2,2-триметокси-1,3,2-диоксафосфоланов, которые при всех изученных температурах дают в ПМР-спектрах только один дублет метоксигрупп, независимо от симметрии молекулы. Если у фосфора стоят две метоксигруппы, то в ПМР-спектре этого фосфолана наблюдается один дублет метоксигрупп, если фосфолановое кольцо (но не молекула в целом) имеет плоскость симметрии. Если нет плоскости симметрии, то в ПМР-спектре появляются два дублета метоксигрупп¹¹:



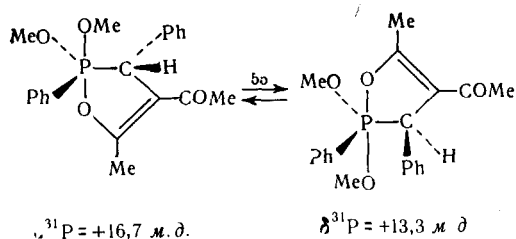
один дублет MeO-групп двa дублета MeO-групп

В 2,2,2-триметокси-1,4,2-диоксафосфоланах позиционный обмен лигандами тормозится при -140° . В ПМР-спектре при этой температуре появляются три дублета метоксигрупп: экваториальные группы дают сигналы в более слабом магнитном поле, чем аксиальные; $^3J_{PH}$ больше для экваториальных групп, чем для аксиальных^{44, 260}. 1,4,2-Диоксафосфоланы с двумя метоксигруппами у фосфора «замораживаются» при более высокой температуре, если это *цис*-Н/Н изомер (-42°), в то время, как в *транс*-Н/Н изомере «замораживание» происходит при температуре -90° ^{10, 41}, т. е. *цис*-изомер является более «жестким» в том смысле, что позиционный обмен лигандами в нем тормозится при более высокой температуре.

*цис* Н/Н*транс* Н/Н

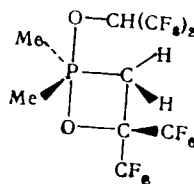
Диастереомерные 1,3,2-диоксафосфоланы и 1,4,2-диоксафосфоланы различаются по своим ПМР-спектрам не только в области метоксигрупп. Если в молекуле имеются фенильные заместители, то водород или метильная группа, находящиеся в *цис*-положении по отношению к нему, поглощают в больших полях, чем те же группы, находящиеся в *транс*-положении^{41, 51, 63, 174}.

1,2-Оксафосфолены замораживаются при -65° ^{9-11, 66, 79, 261, 262}. 1,2-Оксафосфолены с двумя метоксигруппами у фосфора существуют в растворах в виде двух диастереомеров. Они имеют различные $\delta^{31}P$ в растворах при $+30^\circ$ и, следовательно, не подвергаются стереомутации при этих условиях. Каждая из двух форм обладает двумя сигналами метоксигрупп.



Аналогичный 1,2-оксафосфолен с двумя фенильными группами у фосфора «заморожен» при $+25^\circ$. Он находится только в одной конфигурации⁷⁹.

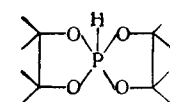
Относительная жесткость 1,2-оксафосфетановой системы была продемонстрирована тем, что ПМР-спектр этого фосфорана не изменяется в интервале температур от -60 до $+80^\circ$ ^{10, 39, 64}.



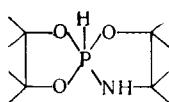
Представленный здесь изомер является самым устойчивым, т. к. в нем два атома кислорода занимают аксиальное положение. В соответствии с этой структурой находятся ЯМР ^{19}F и ^1H -спектры: синглет $\delta^{19}\text{F} = +0,4$ м. д. относительно CF_3COOH и дублет $\delta^{19}\text{F} = -3,9$ м. д. с $I_{\text{HF}} = 5,8$ гц, две экваториальные метильные группы дают дублет с $\delta = 1,98$ м. д. $^2I_{\text{PH}} = 15$ гц, протоны фосфетанового цикла дают дублет с $\delta = 4,04$ м. д., с $^2I_{\text{PH}} = 20,7$ гц.

Спирофосфораны подчиняются тем же правилам, что и другие циклические фосфораны. Циклы занимают аксиально-экваториальное положение в тригональной бипирамиде^{144, 234}. В зависимости от заместителей в цикле существует различное число диастереомеров¹⁵³. Диастереомеры различаются своими ЯМР ^{31}P и ^1H -спектрами при комнатной температуре. При повышенных температурах скорость взаимного превращения диастереомерных форм возрастает, и их становится невозможным различить по ЯМР-спектрам¹⁵⁷. Положение упрощается, если в цикле есть азот, так как более электроотрицательный кислород всегда занимает аксиальное положение. Такие молекулы оказываются «замороженными» уже при комнатной температуре²³⁴. Спирофосфораны с 4 кислородами в циклах подвергаются пермутационной изомеризации даже при -70° ²⁶³.

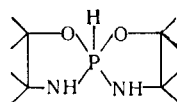
В протонных спектрах всех спирофосфоранов с $\text{P}-\text{H}$ -связью химический сдвиг $\text{P}-\text{H}$ -протона находится в области 6,5—8,5 м. д. При замене кислорода цикла на менее электроотрицательный азот значения δH сдвигаются в более сильные поля; положение становится обратным, если в молекуле есть фенильные кольца^{141, 143, 144, 234, 264}. I_{PH} возрастает, если цикл конденсирован с ароматическим ядром²³⁵:



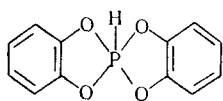
δH 7,1—6,8 м. д.
 I_{PH} 830—802 гц



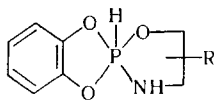
7,13—6,66 м. д.
800—760 гц



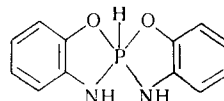
6,76—6,4 м. д.
770—730 гц



δH 8,6 м. д.
 I_{PH} 918 гц



7,73—7,91 м. д.
826—839 гц



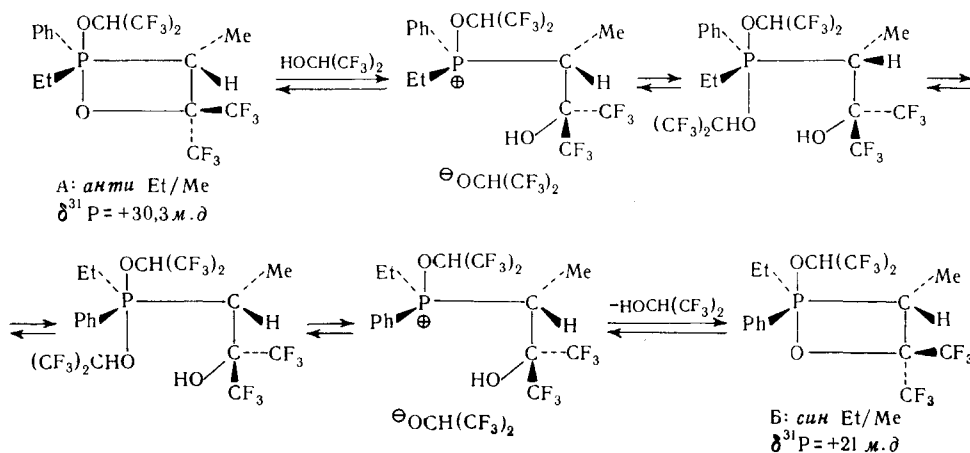
8,62 м. д.
835 гц

и уменьшается при замене кислорода в цикле на азот. Замещение у азота H на Me увеличивает I_{PH} и смещает δH в слабые поля¹⁵⁴.

6. Иррегулярная пермутационная изомеризация

Иррегулярная пермутационная изомеризация оксафосфоранов, катализируемая основаниями, может протекать через промежуточное образование соединений с 6-координированным атомом фосфора (см. выше алкохолиз фосфоранов). Недавно был найден кислотно-катализируемый процесс иррегулярной пермутационной изомеризации^{12, 162, 247}, протекающий через образование 4-координированного промежуточного продукта.

1,2-Оксафосфетаны А и Б являются диастереомерами, различающимися конфигурацией у атома фосфора. Они устойчивы в отсутствие влаги и не превращаются друг в друга при температуре ниже, чем наступает реакция Виттига. Их взаимное превращение посредством регулярного процесса запрещено, так как требует либо помещения четырехчленного цикла в диэкваториальное положение, либо помещения Р—С-связи в аксиальное положение. В присутствии катализатора — гексафторизопропилового спирта — имеет место их стереомутация, которая происходит посредством иррегулярного процесса, связанного с раскрытием цикла.



Следующие общие правила могут быть сформулированы из стереохимического изучения циклических оксафосфоранов: 1) более электроотрицательные заместители занимают аксиальное положение в тригональной бипирамиде; 2) четырех и пятичленные циклы занимают аксиально-экваториальное положение.

При соблюдении этих требований получают фосфораны, в которых более или менее быстро происходит позиционный обмен лигандами при условии, что во всех промежуточных положениях в тригональных бипирамидах выполняются эти правила. Позиционный обмен лигандами в циклических оксафосфоранах может быть «заморожен» при некоторых температурах; 1,2-оксафосфоланы являются более жесткой системой, чем 1,3,2-диоксафосфоланы и 1,4,2-диоксофосфоланы. В последнем случае некоторые из диастереомеров (*цис*-Н/Н-конформация) оказываются более жесткими, чем другие (*транс*-Н/Н-конформация). Некоторые четырехчленные циклические фосфораны более устойчивы, чем соответствующие им пятичленные фосфораны. Стерические эффекты и электроотрицательность являются важными факторами при определении сравнительной устойчивости пента- и тетракоординированного фосфора. Значение статической и динамической стереохимии фосфоранов велико, так как соединения с пентакоординированным фосфором являются промежуточными в реакциях многих производных тетракоординированного фосфора и могут объяснить биохимию фосфора.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кухтин, ДАН, 121, 466 (1958).
2. В. А. Кухтин, К. М. Кириллова, Р. Р. Шагидуллин, ЖОХ, 32, 649 (1962).
3. G. H. Birum, J. L. Dever, Abstracts, Division of Organic Chemical 135th National Meeting of American Chemical Society, Chicago, September 1958, стр. 101.
4. G. H. Birum, J. L. Dever, Ам. пат. 2961455 (1960); С. А., 55, 8292g (1961).
5. F. Ramirez, R. B. Mitra, N. B. Desai, J. Am. Chem. Soc., 82, 2651 (1960).
6. F. Ramirez, N. B. Desai, Там же, 82, 2652 (1960).
7. F. Ramirez, Pure Appl. Chem. 9, 337 (1964).
8. F. Ramirez, Bull. soc. chim. France, 1966, 2443.
9. F. Ramirez, Acts chem. Res., 1, 168 (1968).
10. F. Ramirez, Bull. soc. chim. France, 1970, 3491.
11. F. Ramirez, Chemie Organique du Phosphore, Centre National de Recherche Scientifique, Paris, 1970, стр. 61.
12. F. Ramirez, S. Pfohl, E. A. Tsohis, J. F. Pilot, C. P. Smith, I. Ugi, D. Marquarding, P. Gillespie, P. Hoffmann, Phosphorus, 1, 1 (1971).
13. I. Ugi, F. Ramirez, Chemistry in Britain, 8, 198 (1972).
14. В. А. Кухтин, К. М. Кириллова, Р. Р. Шагидуллин, Ю. Ю. Самитов, Н. А. Лязина, Н. Ф. Ракова, ЖОХ, 32, 2039 (1962).
15. F. Ramirez, N. Desai, J. Am. Chem. Soc., 85, 3252 (1963).
16. F. Ramirez, S. L. Glaser, J. F. Bigler, J. F. Pilot, Там же, 91, 496 (1969).
17. F. Ramirez, J. Bauer, C. D. Telefus, Там же, 92, 6935 (1970).
18. F. Ramirez, H. J. Kugler, Phosphorus, 2, 203 (1972).
19. R. K. Oram, S. Trippett, Chem. Commun., 1972, 554.
20. В. А. Кухтин, Т. Н. Воскобоева, К. М. Кириллова, ЖОХ, 32, 2333 (1962).
21. Y. Ogata, M. Yamashita, J. Chem. Soc., Perkin II, 1972, 493.
22. К. М. Кириллова, В. А. Кухтин, ЖОХ, 32, 2338 (1962).
23. F. Ramirez, A. V. Patwardhan, C. P. Smith, J. Org. Chem., 30, 2575 (1965).
24. В. А. Кухтин, К. М. Кириллова, ЖОХ, 35, 544 (1965).
25. W. C. Hamilton, S. J. LaPlaca, F. Ramirez, C. P. Smith, J. Am. Chem. Soc., 89, 2268 (1967).
26. F. Ramirez, S. B. Bhatia, A. V. Patwardhan, E. H. Chem, C. P. Smith, J. Org. Chem., 33, 20 (1968).
27. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Л. А. Бурнаева, ЖОХ, 41, 2413 (1971).
28. F. Ramirez, C. P. Smith, A. S. Gulati, A. V. Patwardhan, Tetrahedron Letters, 1966, 2151.
29. В. А. Кухтин, И. П. Гозман, ДАН, 158, 157 (1964).
30. Л. Ю. Сандалова, Л. И. Мизрах, В. П. Евдаков, ЖОХ, 36, 1451 (1966).
31. В. П. Евдаков, Л. И. Мизрах, Л. Ю. Сандалова, ЖОХ, 37, 1818 (1967).
32. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, С. П. Переведенцева, Т. В. Зыкова, ЖОХ, 37, 1317 (1967).
33. Л. И. Мизрах, Л. Ю. Сандалова, В. П. Евдаков, ЖОХ, 37, 1875 (1967).
34. И. П. Гозман, О. А. Раевский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1494.
35. F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler, S. P. Smith, J. Am. Chem. Soc., 89, 6276 (1967).
36. F. Ramirez, M. Nagabhushanam, C. P. Smith, Tetrahedron, 24, 1785 (1968).
37. F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler, C. P. Smith, Там же, 24, 2275 (1968).
38. F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler, C. P. Smith, Tetrahedron Letters, 1966, 3053.
39. F. Ramirez, C. P. Smith, J. F. Pilot, A. S. Gulati, J. Org. Chem. 33, 3787 (1968).
40. Y. Ogata, M. Yamashita, J. Am. Chem. Soc., 92, 4670 (1970).
41. Y. Ogata, M. Yamashita, Tetrahedron, 27, 2725 (1971).
42. Y. Ogata, M. Yamashita, J. Org. Chem., 36, 2584 (1971).
43. Y. Ogata, M. Yamashita, Tetrahedron, 36, 3395 (1971).
44. F. Ramirez, A. V. Patwardhan, S. P. Heller, J. Am. Chem. Soc., 86, 514 (1964).
45. W. G. Bentrude, W. D. Johnson, W. A. Khan, Там же, 94, 3058 (1972).
46. F. Ramirez, N. B. Desai, N. Ramanathan, Tetrahedron Letters, 1963, 323.
47. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, ЖОХ, 34, 3848 (1964).
48. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Там же, 35, 1591 (1965).
49. J. Mukaijima, J. Kuwajima, K. Ohno, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1954 (1965).
50. F. Ramirez, S. B. Bhatia, S. P. Smith, Tetrahedron, 23, 2067 (1967).
51. F. Ramirez, S. B. Bhatia, A. V. Patwardhan, C. P. Smith, J. Org. Chem., 32, 2194 (1967).
52. И. Л. Кнулянец, Н. П. Гамбарян, В. В. Тюленева, Изв. АН СССР, ОХН, 1967, 2662.
53. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, С. П. Переведенцева, ЖОХ, 38, 942 (1968).
54. P. Petrellis, G. W. Griffin, Chem. Commun., 1968, 1099.
55. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, С. П. Переведенцева, ЖОХ, 39, 1532 (1969).
56. Н. П. Гамбарян, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнулянец, Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 1526.

57. Е. М. Рохлин, Ю. В. Зейфман, Ю. А. Чебурков, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, ДАН, 161, 1356 (1965).
58. J. I. Borowitz, M. Aushel, Tetrahedron Letters, 1967, 1517.
59. F. Ramirez, C. P. Smith, Chem. Commun., 1967, 662.
60. A. Mustafa, M. M. Sidky, S. M. A. D. Zayed, M. R. Mahran, Lib. Ann. 712, 116 (1968).
61. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, Л. А. Бурнаева, Э. Х. Каримуллина, ЖОХ, 41, 1978 (1971).
62. F. Ramirez, A. S. Gulati, C. P. Smith, J. Am. Chem. Soc., 89, 6283 (1967).
63. F. Ramirez, A. Gulati, C. P. Smith, J. Org. Chem., 33, 13 (1968).
64. F. Ramirez, C. P. Smith, J. F. Pilot, J. Am. Chem. Soc., 90, 6726 (1968).
65. M. UC-Hague, Ch. N. Caughlan, F. Ramirez, J. F. Pilot, C. P. Smith, Там же, 93, 5229 (1971).
66. D. Gorenstein, F. H. Westheimer, Там же, 92, 634 (1970).
67. Б. А. Арбузов, О. Д. Золова, В. С. Виноградова, Ю. Ю. Самитов, ДАН, 173, 335 (1967).
68. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, О. Д. Золова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2290.
69. Б. А. Арбузов, В. М. Зороастрова, Г. А. Тудрий, А. В. Фуженкова, ДАН, 200, 847 (1971).
70. Б. А. Арбузов, В. М. Зороастрова, Г. А. Тудрий, А. В. Фуженкова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2545.
71. F. Ramirez, O. P. Madan, S. R. Heller, J. Am. Chem. Soc., 87, 731 (1965).
72. Б. А. Арбузов, Н. А. Полежаева, В. С. Виноградова, Ю. Ю. Самитов, ДАН, 173, 93 (1967).
73. Б. А. Арбузов, Н. А. Полежаева, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 1967, 2281.
74. Б. А. Арбузов, Э. Н. Дианова, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1109.
75. Б. А. Арбузов, Э. Н. Дианова, В. С. Виноградова, М. В. Петрова, ДАН, 195, 1094 (1970).
76. Б. А. Арбузов, Э. Н. Дианова, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2543.
77. Б. А. Арбузов, Ю. В. Белкин, Н. А. Полежаева, Там же, 1973, 1107.
78. Б. А. Арбузов, Н. А. Полежаева, В. С. Виноградова, ДАН, 201, 91 (1971).
79. F. Ramirez, J. Pilot, O. Madan, C. P. Smith, J. Am. Chem. Soc., 90, 1275 (1968).
80. G. Buono, G. Peiffer, Tetrahedron Letters, 1972, 149.
81. Б. А. Гинсбург, М. Н. Васильева, С. С. Дубов, А. Я. Якубович, ЖОХ, 30, 2854 (1960).
82. Б. А. Арбузов, Н. А. Полежаева, В. С. Виноградова, Ю. Ю. Самитов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1605.
83. Б. А. Арбузов, Н. А. Полежаева, В. С. Виноградова, Ю. Ю. Самитов, Там же, 1968, 2525.
84. D. Bernard, R. Burgada, C. r., (C) 272, 2077 (1971).
85. K. Burger, J. Fehn, E. Moll, Chem. Ber., 104, 1826 (1971).
86. И. В. Коновалова, А. Н. Пудовик, Усп. химии, 41, 799 (1972).
87. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Э. А. Ишмаева, Реакции и методы исследования органических соединений, «Химия», М., 1973, т. 23.
88. D. B. Denney, S. T. D. Gough, J. Am. Chem. Soc., 87, 138 (1965).
89. D. B. Denney, D. H. Jones, Там же, 91, 5821 (1969).
90. D. B. Denney, D. Z. Denney, B. C. Chang, K. L. Marsi, Там же, 91, 5243 (1969).
91. J. Wulff, R. Huisgen, Angew. Chem., 79, 472 (1967).
92. R. Huisgen, J. Wulff, Chem. Ber., 102, 746 (1969).
93. R. Huisgen, J. Wulff, Tetrahedron Letters, 1967, 917.
94. A. Umani-Ronchi, M. Acampora, G. Gaudiano, A. Sela, Chem. a. Ind., 49, 388 (1967); C. A., 67, 64279 p (1967).
95. H. J. Bestmann, R. Kunstmann, Chem. Ber., 102, 1816 (1969).
96. R. Huisgen, J. Wulff, Там же, 102, 1833 (1969).
97. J. Wulff, P. Huisgen, Там же, 102, 1841 (1969).
98. N. Soma, I. Kawamoto, Пат. ФРГ, 2120223 (1971); C. A., 76, 59751 t (1972).
99. I. Kawamoto, T. Hata, Y. Kishida, Ch. Tamura, Tetrahedron Letters, 1972, 1611.
100. G. H. Birum, C. N. Matthews, J. Org. Chem., 32, 3554 (1967).
101. G. H. Birum, C. N. Matthews, Chem. Commun., 1967, 137.
102. G. H. Birum, C. N. Matthews, Ам. пат. 3488408 (1970); C. A., 72, 67097s (1970).
103. G. H. Birum, C. N. Matthews, Ам. пат. 3654372 (1971); C. A., 77, 5607c (1972).
104. M. Masaki, F. Fukini, M. Ohta, J. Org. Chem., 32, 3564 (1967).
105. A. R. Hands, A. J. H. Mercer, J. Chem. Soc., (C) 1967, 1099.
106. G. Gaudiano, R. Mendelli, P. Ponti, C. Toccozzi, A. Umani-Ronchi, J., Org. Chem., 33, 4431 (1968).

107. Л. П. Давыдова, Л. Н. Кабошина, Е. А. Обольникова, И. М. Кустанович, Г. И. Самохвалов, ЖОХ, 38, 2091 (1968).
108. H. J. Bestmann, Ph. Denzel, R. Kunstmann, J. Lengyel, Tetrahedron Letters, 1968, 2895.
109. E. E. Schweizer, W. S. Creasy, J. G. Liehr, M. E. Jenkins, D. L. Dalrymple, J. Org. Chem., 35, 601 (1970).
110. Shin Ch-gi, Y. Yonezawa, J. Yoshimura, Tetrahedron Letters, 1972, 3995.
111. J. I. G. Cadogan, D. S. B. Grace, P. K. K. Lim, B. S. Tait, Chem. Commun., 1972, 520.
112. F. Ramirez, A. J. Bigler, C. P. Smith, Tetrahedron, 24, 5041 (1968).
113. B. C. Chang, W. E. Conrad, D. B. Denney, D. Z. Denney, R. Edelman, R. L. Powell, D. W. White, J. Am. Chem. Soc., 93, 4004 (1971).
114. D. B. Denney, D. Z. Denney, C. D. Hall, K. L. Marse, Там же, 94, 245 (1972).
115. R. Ramirez, K. Tasaka, R. Harshbery, Phosphorus, 2, 41 (1972).
116. А. Х. Вознесенская, Н. А. Разумова, А. А. Петров, ЖОХ, 39, 1033 (1969).
117. А. Х. Вознесенская, Н. А. Разумова, А. А. Петров, ЖОХ, 41, 234 (1971).
118. Б. А. Арбузов, Ю. М. Мареев, В. С. Виноградова, Ю. Ю. Самитов, ДАН, 205, 843 (1972).
119. Н. А. Разумова, М. П. Грук, А. А. Петров, ЖОХ, 42, 2114 (1972).
120. М. П. Грук, Н. А. Разумова, А. А. Петров, Там же, 43, 945 (1973).
121. Ж. Л. Евтихов, Н. А. Разумова, А. А. Петров, Там же, 41, 479 (1971).
122. Н. А. Разумова, Ф. В. Багров, А. А. Петров, ЖОХ, 39, 2368 (1969).
123. Ф. В. Багров, Н. А. Разумова, Там же, 40, 2565 (1970).
124. Ф. В. Багров, Н. А. Разумова, А. А. Петров, Там же, 42, 792 (1972).
125. Н. А. Разумова, Ф. В. Багров, А. А. Петров, Там же, 39, 2369 (1969).
126. Н. А. Разумова, Ф. В. Багров, Там же, 40, 1241 (1970).
127. N. J. De'Ath, D. B. Denney, Chem. Commun., 1972, 395.
128. А. Н. Пудовик, М. А. Пудовик, С. А. Тереньева, Э. И. Гольдфарб, ЖОХ, 42, 1901 (1972).
129. Л. В. Нестеров, Р. А. Сабирова, Н. Е. Крепышева, Р. И. Муталалова, ДАН, 148, 1985 (1963).
130. Н. П. Гречкин, Р. Р. Шагидуллин, Л. Н. Гришина, Там же, 161, 115 (1965).
131. H. Germa, M. Willson, R. Burgada, C. r., 270, 1426 (1970).
132. H. Germa, M. Willson, R. Burgada, Там же, 270, 1474 (1970).
133. Н. А. Тухонина, В. А. Гиляров, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1426.
134. K. Dimroth, R. Ploch, Chem. Ber., 90, 801 (1957).
135. T. Reetz, J. F. Powers, Ам. пат. 3172903 (1965); С. А., 63, 2981f (1965).
136. R. Contreras, R. Wolf, M. Sanchez, Syn. Inorg. Metal-Org. Chem., 3, 37 (1973); С. А., 78, 97757g (1973).
137. R. Burgada, D. Houalla, R. Wolf, C. r., 264, 356 (1967).
138. R. Burgada, M. Bon, F. Mathis, Там же, 265, 1499 (1967).
139. M. Sanchez, J. F. Brazier, R. Houalla, R. Wolf, Bull. soc. chim. France, 1967, 3950.
140. M. Sanchez, R. Wolf, R. Burgada, F. Mathis, Там же, 1968, 773.
141. H. Germa, M. Sanchez, R. Burgada, R. Wolf, Там же, 1970, 612.
142. J. F. Brazier, J. Ferekh, A. Munoz, R. Wolf, C. r., (C) 272, 1521 (1971).
143. M. Sanchez, L. Beslier, R. Wolf, Bull. soc. chim. France, 1969, 2778.
144. L. Beslier, M. Sanchez, D. Houalla, R. Wolf, Там же, 1971, 2563.
145. R. Burgada, D. Bernard, C. r., (C) 273, 164 (1971).
146. M. Koenig, A. Munoz, R. Wolf, D. H. Houalla, Bull. soc. chim. France, 1972, 1413.
147. L. Lopez, M. T. Boisdon, J. Barrans, C. R., (C) 275, 295 (1972).
148. L. Lopez, J. Barrans, C. r., (C) 276, 1211 (1973).
149. L. Lopez, J. Barrans, Там же, 273, 1540 (1971).
150. M. Wieber, K. Foroughi, Angew. Chem., 85, 444 (1973).
151. R. Burgada, D. Bernard, C. Laurenc, C. R., (C) 276, 297 (1973).
152. Н. П. Гречкин, Р. Р. Шагидуллин, Г. С. Губанова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1797.
153. D. Houalla, M. Sanchez, L. Beslier, R. Wolf, OMR, 3, 45 (1971).
154. C. Laurenc, R. Burgada, C. r., 275, 237 (1972).
155. R. Burgada, H. Germa, M. Willson, F. Mathis, Tetrahedron, 27, 5833 (1971).
156. M. Sanchez, J. Ferekh, J. F. Brazier, A. Munoz, R. Wolf, Roczn. chem., 45, 131 (1971).
157. D. Bernard, C. Laurenc, R. Burgada, J. Organometal. chem., 47, 113 (1973).
158. Э. Е. Нуфантаев, Л. М. Матвеева, ЖОХ, 39, 1555 (1969).
159. D. Houalla, J. F. Brazier, M. Sanchez, R. Wolf, Tetrahedron Letters, 1972, 2969.
160. D. D. Swank, Ch. N. Caughlau, F. Ramirez, J. P. Pilot, J. Am. Chem. Soc., 93, 5236 (1971).
161. E. Driff, S. Trippett, P. J. Whithle, J. Chem. Soc., Perkin I, 1973, 972.

162. F. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie, F. Ramirez, *Acts. Chem. Res.*, **4**, 288 (1971).
163. F. Ramirez, N. Ramanathan, *J. Org. Chem.*, **26**, 3041 (1961).
164. F. Ramirez, N. Ramanathan, N. Desai, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1317 (1962).
165. F. Ramirez, N. B. Desai, N. Ramanathan, Там же, **85**, 1874 (1963).
166. F. Ramirez, A. V. Patwardhan, N. B. Desai, N. Ramanathan, C. V. Greco, Там же, **85**, 3056 (1963).
167. F. Ramirez, N. Ramanathan, N. Desai, Там же, **85**, 3465 (1963).
168. F. Ramirez, A. Patwardhan, C. P. Smith, *J. Org. Chem.*, **31**, 474 (1966).
169. F. Ramirez, S. Bhatia, A. Patwardhan, C. Smith, *J. Org. Chem.*, **32**, 3547 (1967).
170. F. Ramirez, A. V. Patwardhan, N. B. Desai, S. R. Heller, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 549 (1965).
171. F. Ramirez, A. V. Patwardhan, N. R. Ramanathan, N. B. Desi, C. V. Greco, S. R. Heller, Там же, **87**, 543 (1965).
172. F. Ramirez, H. J. Kugler, C. P. Smith, *Tetrahedron*, **24**, 1931 (1968).
173. F. Ramirez, H. J. Kugler, C. P. Smith, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 261.
174. F. Ramirez, A. V. Patwardhan, C. P. Smith, *J. Org. Chem.*, **31**, 3159 (1966).
175. W. Bentrude, K. R. Darnall, *Tetrahedron, Letters*, **1967**, 2511.
176. W. G. Bentrude, K. R. Darnall, *Chem. Commun.*, **1969**, 862.
177. F. Ramirez, H. J. Kugler, A. V. Patwardhan, C. P. Smith, *J. Org. Chem.*, **33**, 1185 (1968).
178. F. Ramirez, H. J. Kugler, C. P. Smith, *Tetrahedron*, **24**, 3153 (1968).
179. F. Ramirez, C. D. Telefus, *J. Org. Chem.*, **34**, 376 (1969).
180. T. Mukaiyama, T. Kumamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 879 (1966).
181. F. Ramirez, S. B. Bhatia, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3030 (1967).
182. F. Ramirez, S. B. Bhatia, C. D. Telefus, C. P. Smith, *Tetrahedron*, **25**, 771 (1969).
183. F. Ramirez, J. Bauer, C. D. Telefus, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6935 (1970).
184. A. Foucaud, E. Corre, *Chem. Commun.*, **1971**, 570.
185. A. Foucaud, E. Corre, *Bull. soc. chim. France*, **1973**, 1514.
186. F. Ramirez, S. B. Bhatia, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3026 (1967).
187. F. Ramirez, G. V. Loewengart, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2293 (1969).
188. F. Ramirez, O. P. Madan, N. B. Desai, S. Meyerson, E. M. Banas, Там же, **85**, 2681 (1963).
189. F. Ramirez, S. B. Bhatia, A. Y. Bigler, C. P. Smith, *J. Org. Chem.*, **33**, 1192 (1968).
190. F. Ramirez, O. P. Madan, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 670 (1965).
191. D. Swank, Ch. N. Caughlan, F. Ramirez, O. P. Madan, C. P. Smith, Там же, **89**, 6503 (1967).
192. E. A. Dennis, F. H. Westheimer, Там же, **88**, 3431 (1966).
193. E. A. Dennis, F. H. Westheimer, Там же, **88**, 3432 (1966).
194. F. Ramirez, K. Tasaka, N. B. Desai, C. P. Smith, Там же, **90**, 751 (1968).
195. F. Ramirez, A. J. Bigler, C. P. Smith, Там же, **90**, 3507 (1968).
196. F. Ramirez, G. V. Loewengart, E. A. Tsolis, K. Kasaka, Там же, **94**, 3531 (1972).
197. J. Ferekk, A. Monoz, J. F. Brazier, R. Wolf, *C. r. (C)* **272**, 797 (1971).
198. F. Ramirez, S. B. Bhatia, C. P. Smith, *Tetrahedron*, **23**, 2067 (1967).
199. Б. А. Кухтин, К. М. Куриллава, ДАН, **140**, 835 (1961).
200. L. Mater, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **394**, 111 (1972).
201. Б. А. Арбузов, Химия и применение фосфорорганических соединений, «Наука», М., 1972, стр. 43.
202. V. Mark, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1884 (1963).
203. A. C. Poskhus, J. E. Herweh, *J. Org. Chem.*, **29**, 2567 (1964).
204. I. J. Borowitz, M. Ansel, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 5032.
205. I. J. Borowitz, Ph. D. Readio, P. Rusek, *Chem. Commun.*, **1968**, 240.
206. I. J. Borowitz, M. Ansel, Ph. D. Readio, *J. Org. Chem.*, **36**, 553 (1971).
207. T. Mukaiyama, H. Nambre, M. Okamoto, Там же, **27**, 3651 (1962).
208. T. Mukaiyama, H. Nambre, T. Kumamoto, Там же, **29**, 2243 (1964).
209. K. Burger, K. Einhellig, G. Süß, A. Gieren, *Angew. Chem.*, **85**, 169 (1973).
210. K. Burger, J. Fehn, *Tetrahedron, Letters*, **1972**, 1263.
211. K. Burger, J. Fehn, *Angew. Chem.*, **83**, 761 (1971).
212. K. Burger, J. Fehn, Там же, **83**, 762 (1971).
213. K. Burger, J. Fehn, Там же, **84**, 35 (1972).
214. J. Burger, J. Fehn, *Chem. Ber.*, **105**, 3814 (1972).
215. K. Burger, J. Fehn, E. Müller, *Angew. Chem.*, **106**, 1 (1973).
216. W. G. Bentrude, *Chem. Commun.*, **1967**, 174.
217. F. Ramirez, S. B. Bhatia, R. B. Mitra, L. Hamlet, N. B. Desai, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4394 (1964).
218. F. Ramirez, N. B. Desai, R. B. Mitra, Там же, **83**, 492 (1961).
219. F. Ramirez, S. L. Glaser, A. J. Bigler, J. F. Pilot, Там же, **91**, 5697 (1969).
220. Л. И. Музрах, Л. Ю. Сандалова, В. П. Евдаков, ДАН, **171**, 1116 (1966).
221. F. Ramirez, K. Tasaka, N. B. Desai, C. P. Smith, *J. Org. Chem.*, **33**, 25 (1968).

222. W. G. Bentrude, J. Am. Chem. Soc., 87, 4026 (1965).
223. D. N. Harpp, P. Mathiapparanam, Tetrahedron Letters, 1970, 2089.
224. D. N. Harpp, P. Mathiapparanam, J. Org. Chem., 36, 2540 (1971).
225. D. N. Harpp, P. Mathiapparanam, Там же, 37, 1367 (1972).
226. G. Peiffer, E. Gaydon, A. Guillemonat, C. r. (C), 268, 529 (1969).
227. Н. А. Полежаева, О строении продуктов взаимодействия производных кислот трехвалентного фосфора с соединениями, содержащими сопряженную систему связей. Докл. на Советско-Польском симпозиуме по фосфорорганической химии, Лодзь, 1970.
228. A. J. Kirby, Tetrahedron, 22, 3001 (1966).
229. A. R. Hands, A. J. H. Mercer, J. Chem. Soc., (C), 1968, 2448.
230. Н. П. Гречкин, Г. С. Губанова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2803.
231. R. Burgada, H. Germa, C. r., 267, 270 (1968).
232. R. Burgada, H. Germa, M. Willson, Tetrahedron, 29, 727 (1973).
233. F. Ramirez, A. V. Patwardhan, C. P. Smith, J. Am. Chem. Soc., 87, 4973 (1965).
234. M. Sanchez, L. Beslier, J. Roussel, R. Wolf, Bull. soc. chim. France, 1969, 3053.
235. R. Mathis, M. Bachelat, L. Lopez, J. Barraus, C. r. (C), 276, 649 (1973).
236. В. А. Кухтин, К. М. Курилова, ЖОХ, 32, 2797 (1962).
237. W. C. Hamilton, S. J. LaPlaca, F. Ramirez, J. Am. Chem. Soc., 87, 127 (1965).
238. R. D. Spratley, W. C. Hamilton, J. Ladell, Там же, 89, 2272 (1967).
239. P. C. Haake, T. H. Westheimer, Там же, 83, 1102 (1961).
240. F. Ramirez, B. Hansen, N. B. Desai, Там же, 84, 4588 (1962).
241. E. T. Kaiser, M. Panar, F. H. Westheimer, Там же, 85, 602 (1963).
242. G. Aksnes, K. Bergesen, Acta Chem. Scand., 19, 931 (1963).
243. G. Aksnes, K. Bergesen, Там же, 20, 2508 (1966).
244. R. L. Collin, J. Am. Chem. Soc., 88, 3281 (1966).
245. D. S. Frank, D. A. Uher, Там же, 89, 6360 (1967).
246. D. Marquarding, F. Ramirez, J. Ugi, P. Gillespie, Angew. Chem., 85, 99 (1973).
247. P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis, J. Ugi, Там же, 83, 691 (1971).
248. E. L. Muetterties, R. A. Schunn, Quart. Rev., 20, 245 (1966).
249. G. Wittig, Bull. Soc. chim. France, 1966, 1162.
250. E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc., 91, 1636 (1969).
251. E. L. Muetterties, Там же, 91, 4115 (1969).
252. O. S. Tee, Там же, 91, 7144 (1969).
253. R. R. Holmes, R. M. Deiters, Там же, 90, 5021 (1968).
254. R. S. Berry, J. Chem. Phys., 32, 933 (1960).
255. P. C. Lauterbur, F. Ramirez, J. Am. Chem. Soc., 90, 6722 (1968).
256. J. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Gillespie, F. Ramirez, Angew. Chem., 82, 741 (1970).
257. J. I. Musher, J. Am. Chem. Soc., 94, 5662 (1972).
258. J. I. Musher, Tetrahedron Letters, 1973, 1093.
259. J. I. Dickstein, S. Trippett, Там же, 1973, 2203.
260. F. Ramirez, J. F. Pilot, C. P. Smith, S. B. Bhatia, A. S. Gulati, J. Org. Chem., 34, 3385 (1969).
261. D. Gorenstein, F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc., 89, 2762 (1967).
262. F. Ramirez, J. F. Pilot, C. P. Smith, Tetrahedron, 24, 3735 (1968).
263. D. Houalla, R. Wolf, D. Gagnaire, J. B. Robert, Chem. Commun., 1969, 443.
264. R. Burgada, D. Bernard, C. r. (C), 273, 164 (1971).

Химический ин-т им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина.