

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 9

СЕНТЯБРЬ — 1978 г.

ТОМ XLVII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 547.341

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Н. Г. Хусаинова, А. Н. Пудовик

Рассмотрены реакции циклоприсоединения 1,3-диполей к фосфорорганическим соединениям с кратной связью, а также реакции фосфорилированных 1,3-диполей с разнообразными диполярофилами, позволяющие получать пятичленные гетероциклы, которые содержат атом фосфора непосредственно в кольце или в боковой цепи. Обзор включает также работы по «смешанной димеризации» 1,3-диполей с α , β -ненасыщенными соединениями трехвалентного фосфора, проявляющими себя как 1,3-диполярные системы.

Библиография — 146 ссылок.

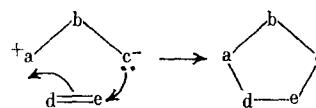
ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|------|
| I. Введение | 1507 |
| II. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения к фосфорорганическим соединениям, содержащим кратные связи | 1508 |
| III. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения фосфорилированных 1,3-диполей | 1520 |
| IV. Смешанная «димеризация» 1,3-диполей и α , β -ненасыщенных фосфинов и фосфонитов | 1522 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения к непредельным фосфорорганическим соединениям (ФОС) являются интересным и малоизученным разделом фосфорорганической химии. Благодаря широкому структурному разнообразию как 1,3-диполей, так и диполярофилов, 1,3-диполярное циклоприсоединение является важным методом синтеза фосфорорганических гетероциклов, труднодоступных другими путями. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения могут быть определены как взаимодействие 1,3-диполя общего вида $a^+—b—c^-$ с кратной связью $d=e$, сопровождающееся переносом электронов внутри циклического

переходного состояния и нейтрализацией формальных зарядов¹:



Несмотря на большое количество проведенных исследований, в настоящее время не существует единой точки зрения на механизм реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. Можно отметить, что большинство авторов придерживается одностадийного механизма, впервые предложенного Хьюзгеном^{2, 3}, который рассматривает эти реакции как процесс с согласованным, но не обязательно синхронным образованием двух новых σ-связей. Этому механизму соответствуют большая по абсолютному значению отрицательная энтропия активации и умеренная величина энタルпии активации, определенный характер влияния заместителей и полярности растворителя, цис-стереоспецифичность присоединения^{4, 5}. Файрстон⁶⁻⁹ считает возможным также двухступенчатый механизм с образованием промежуточного бирадикала. Предполагается и двухступенчатый механизм с цвиттер-ионным промежуточным соединением¹⁰. В ряде работ важнейшие вопросы 1,3-диполярного циклоприсоединения, такие как влияние заместителей, стереоспецифичность, региоселективность, рассматриваются с позиций теории возмущений¹¹⁻¹⁴.

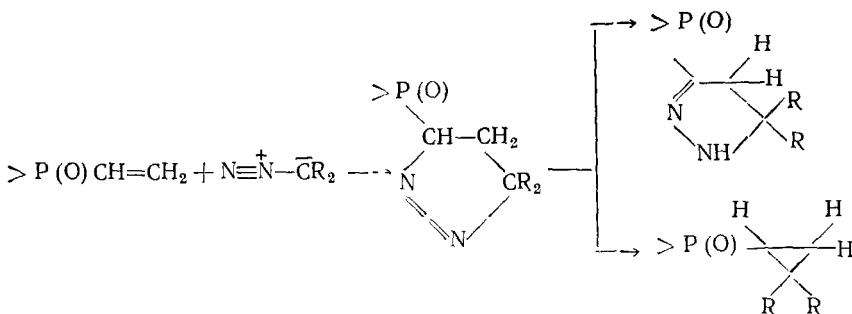
В настоящее время в химии ФОС накопился значительный экспериментальный материал по реакциям 1,3-диполярного циклоприсоединения. Взаимодействие непредельных соединений, содержащих четырехкоординированный атом фосфора, с 1,3-диполями протекает как классическое циклоприсоединение по схеме 3+2→5. По этой же схеме присоединяются к различным диполярофилам 1,3-диполи, содержащие фосфорные заместители в боковой цепи. Взаимодействие α,β-непредельных соединений, содержащих трехвалентный фосфор, с 1,3-диполями протекает не по обычной схеме 1,3-диполярного циклоприсоединения, а по схеме 3+3→6 с включением в реакцию атома фосфора; в результате реакции образуются шестичленные гетероциклы. Эту реакцию можно рассматривать как смешанную «димеризацию» 1,3-диполярных систем; фосфорсодержащий компонент реагирует в этих условиях аналогично другим классическим 1,3-диполям. α, β-Непредельные производные трехкоординированного фосфора присоединяются к кратным связям различных диполярофилов по схеме 3+2→5.

II. РЕАКЦИИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ К ФОСФОРОГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЯМ, СОДЕРЖАЩИМ КРАТНЫЕ СВЯЗИ

1. Фосфорилированные алкены

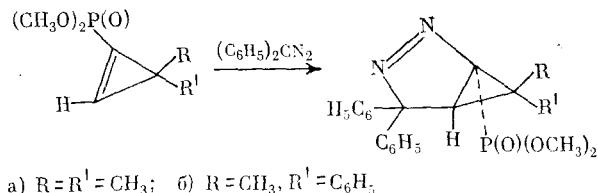
Впервые данные по присоединению диазометана к эфирам винил- и аллилфосфоновых кислот были опубликованы Пудовиком и сотр. в 1964 г.¹⁵.

Циклоприсоединение диазометана¹⁵⁻¹⁹, дифенилдиазометана²⁰⁻²⁵, фенилдиазометана²⁶, диазопропана²⁶, диазоуксусного эфира²⁷⁻²⁸ и 9-диазофлуорена²⁹ к эфирам винил- и аллилфосфоновых кислот протекает через промежуточное образование Δ¹-пиразолинов, которые в зависимости от условий эксперимента либо элиминируют азот и переходят в производные циклопропана, либо изомеризуются в термодинамические устойчивые Δ²-пиразолины.



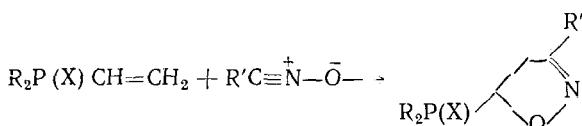
В отличие от других диазоалканов, диазоуксусный эфир дает с винилфосфонатами смеси изомерных Δ^2 -пиразолинов, различающихся положением фосфорильной и карбоксильной групп в цикле²⁷. При повышенной температуре реакции диазоалканов с винил- и аллилфосфонатами протекают с образованием производных циклопропана.

Кинетика циклоприсоединения дифенилдиазометана к винилфосфонатам и винилфосфиноксидам согласуется с представлением об одностадийном многоцентровом процессе с циклическим переносом электронов²⁸. Циклоприсоединение дифенилдиазометана по наряженной двойной связи фосфорилциклогепенов приводит к образованию замещенных диазабицикло [3, 1, 0] гексенов³⁰.



a) $R = R' = CH_3$; b) $R = CH_3, R' = C_6H_5$

Нитрилимины, окиси нитрилов, нитроны также вступают в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения к эфирам и тетраметилдиамиду винилфосфоновой кислоты, к окиси и тиоокиси дифенилвинилфосфина³¹. Нитрилимины образуют 5-фосфорил- Δ^2 -пиразолины, а реакции N-окисей ацето- и бензонитрила приводят к образованию 5-фосфорил-2-изоксазолинов:

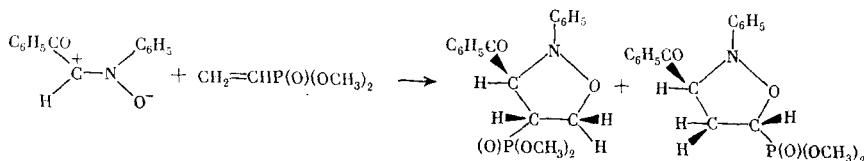


Показано, что скорость присоединения дифенилнитрилимина к непредельным ФОС увеличивается с возрастанием электрофильности двойной связи $C=C$ в изученных соединениях. Сравнение относительных констант скорости присоединения позволило установить, что в случае N-окиси бенzonитрила ряд изменения диполярофильной активности непредельных фосфорорганических соединений не совпадает с рядом их активности при реакциях с дифенилнитрилимином. Это объясняется различным характером образования σ -связей в переходном состоянии этих реакций³².

Циклоприсоединение C,N -дифенилнитрона к диметиловому эфиру винилфосфоновой кислоты, по данным Арбузова с сотр.³³ в отличие от данных³¹, протекает таким образом, что фосфорильная группа занимает четвертое положение изоксазолидинового цикла. В результате сте-

реохимического исследования установлена *транс*-конфигурация заместителей в изоксазолидиновых циклах, образующихся при присоединении C,N-дифенилнитрона к эфирам винилфосфоновой и β -цианвинилфосфоновой кислот, а также к метил-3-(диэтилфосфон)акрилату^{33, 34}.

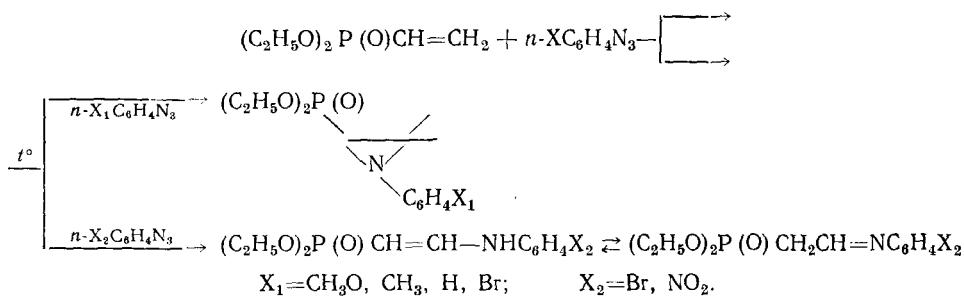
C-Бензоил-N-фенилнитрон присоединяется к диметилванилфосфонату при 20° с образованием изомерных изоксазолидинов, отвечающих различной ориентации диполя и диполярофилла³⁵.



При проведении реакции в кипящем бензole получен только первый изомер. Циклоприсоединение C-бензоил-N-фенилнитрона к диэтилванилфосфонату приводит также только к 4-фосфонилизоксазолидину. Диметиловый эфир аллилфосфоновой кислоты присоединяет нитроны, образуя изоксазолидин с фосфорильной группой в положении 5³⁵. Калиевая соль диэтилового эфира β -оксивинилфосфоновой кислоты реагирует с тозилазидом, образуя диазофосфоновый эфир и калиевую соль формилтозиламида³⁶. В качестве промежуточной ступени возможно образование фосфорсодержащего триазолина.

Показано^{37, 38}, что арилазиды взаимодействуют с винилфосфонатами при комнатной температуре, образуя Δ^2 -триазолины, содержащие фосфорильную группу в положении⁴. Для доказательства ориентации присоединения азида была использована способность триазолинового цикла раскрываться в линейное диазопроизводное в присутствии оснований. Циклоприсоединение *n*-нитрофенилазида к β -диэтиламиновинилфосфонату приводит к 4-фосфонилтриазолу-1,2,3 вследствие отщепления молекулы диэтиламина от первоначально образующегося триазолина³⁸.

При нагревании (75—80°) арилазиды взаимодействуют с β -цианвинил-, пропенил- и винилфосфонатами, образуя азиридины^{37—39}. Интересно, что при наличии донорных заместителей в азиде циклоприсоединение приводит только к фосфонилазиридинам, при введении же акцепторных заместителей образуется и енамин:



Методом дифференциально-термического анализа с одновременной количественной записью газовыделения показано, что в условиях термических реакций взаимодействие фенилазида и винилфосфонатов протекает через промежуточное образование Δ^2 -триазолинов, которые в условиях опыта распадаются с отщеплением азота и образованием азиридинов.

ТАБЛИЦА 1

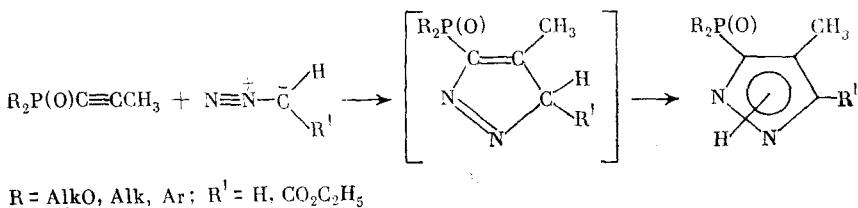
Константы скоростей ($k_2 \cdot 10^3$, л·мин⁻¹·моль⁻¹)
реакций азидов $n\text{-X}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$ с винилфосфонатами
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CHY}$ при 115° в ксиоле

| X | $\text{Y}=\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ | | $\text{Y}=\text{H}$ | | $\text{Y}=\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ |
|-----------------------|--|------------------|-------------------------|----------------------------|---|
| | $k_2 \cdot 10^3$ | $k_2 \cdot 10^3$ | E^\neq , ккал/моль | ΔS^\neq , э. е. | $k_2 \cdot 10^3$ |
| NO_2 | 5,60 | 16,5 | 18,0 | -31,1 | 55,5 |
| Br | 6,80 | 13,7 | — | — | 6,08 |
| H | 6,55 | 12,6 | 17,2 | -33,5 | 1,40 |
| CH_3 | 7,65 | 12,1 | — | — | 0,93 |
| CH_3O | 8,70 | 18,0 | 15,7 | -36,3 | 0,89 |

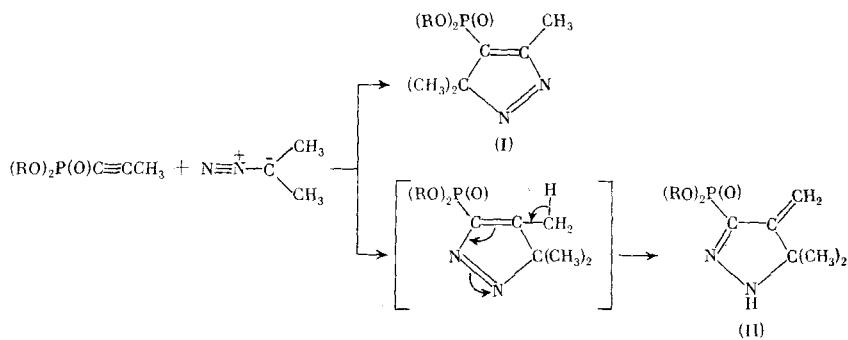
Кинетическое исследование циклоприсоединения арилазидов к фосфорилированным этиленам³⁸ (табл. 1) показало, что реакции дифосфон-этилена с азидами относятся к типу «диполярофил — акцептор, 1,3-диполь — донор» (ВЗО-контролируемые реакции^{13, 14}), а реакции азидов с β -диэтиламиновинилфосфонатом — к типу «диполярофил — донор, 1,3-диполь — акцептор». В реакции фенилазидов с диэтилвинилфосфонатом и донорные, и акцепторные заместители повышают скорость реакции. По-видимому, в данном случае реализуется донорно-акцепторное взаимодействие «нейтрального» типа (ВЗО, НСО-контролируемые реакции). Реакционная способность системы арилазид — винилфосфонат в основном определяется эффектами межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий, которые стабилизируют переходное состояние и зависят от донорно-акцепторных свойств реагентов.

2. Фосфорилированные алкины

В 1963 г. Саундерс и Симпсон реакцией О,О-диизопропилэтинилфосфоната с диазометаном получили N-метилированный фосфонпиразол⁴⁰. Несколько позднее было осуществлено циклоприсоединение диазометана к дифосфонацетилену с образованием дифосфонпиразола⁴¹. С пропи-нилфосфонатами и пропинилфосфоноксидами диазоалканы также образуют соответствующие 3(5)-fosфорилированные пиразолы^{42, 43}.

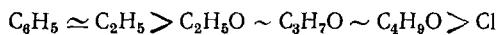


Образование промежуточного фосфонпиразоленина при 1,3-диполярном циклоприсоединении диазоалканов к фосфонилацетиленам находит подтверждение в реакциях дизамещенных диазосоединений с тройной связью. Циклоприсоединение 2-диазопропана к пропинилфосфонатам⁴⁴ приводит к образованию смеси 3-метил-4-диалкилфосфонил-5,5-диметил-пиразоленина (I) и 3-диалкилфосфонил-4-метилен-5,5-диметил- Δ^2 -пиразолина (II) (соотношение изомеров 60 : 40):



На первой стадии реакции образуется смесь пиразоленинов, отличающихся друг от друга положением фосфорильной группы в цикле. 3-Диалкилфосфонилпиразоленин претерпевает прототропную изомеризацию в фосфонил- Δ^2 -пиразолин. Прототропная изомеризация 4-фосфонилпиразоленина невозможна.

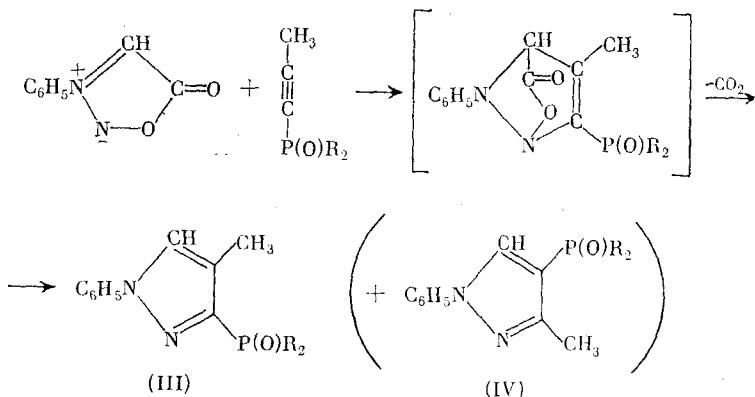
Изучение циклоприсоединения диазоуксусного эфира к пропинилфосфонатам и пропинилфосфиноксидам методом дифференциального-термического анализа⁴³ позволило расположить заместители при атоме фосфора в следующий ряд по их влиянию на возрастание температуры начала экзоэффекта:



В том же порядке, очевидно, увеличивается диполярофильная активность тройной связи в пропинилфосфонатах и пропинилфосфиноксидах вследствие уменьшения электроноакцепторных свойств фосфорильной группы.

Пиразолы с фосфорильной группой в положении 3 образуются при присоединении диазометана к дифенилэтилфосфину и к его окиси⁴⁵. 1-Дифенилфосфин-2-карбометоксиацетилен с диазометаном образует смесь двух изомерных пиразолов, отвечающих различной ориентации диполя относительно диполярофила⁴⁵.

Циклоприсоединение N-фенильсиднона к пропинилфосфонатам, пропинилтиофосфонатам и к окиси дифенилпропинилфосфина⁴⁶ протекает с фиксацией атома азота диполя в основном по α -углероду диполярофила (соотношение изомеров (III) : (IV) = 85 : 15):



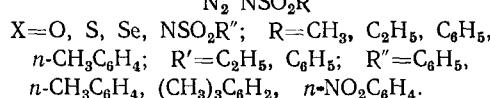
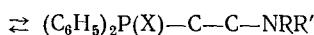
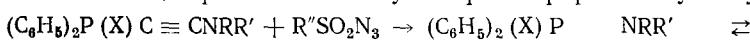
Присоединением органических азидов к фосфорилэтиламинам получены триазолы с примесью диазосоединений⁴⁷, количество которых зависит от характера заместителей. Так, в случае высокого $-M$ -эффекта

ТАБЛИЦА 2

Константы скоростей ($k_2 \cdot 10^3$, л·мин⁻¹·моль⁻¹) циклоприсоединения азидов $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{N}_3$ к O,O -диэтилфосфонилацетиленам $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CY}$ при 115° в *m*-ксилоле

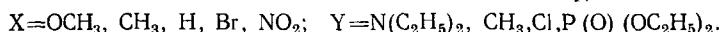
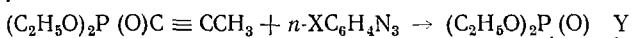
| Y | X=NO ₂ | X-Br | X=H | | X=CH ₃ | X=OCH ₃ |
|--|-------------------|------------------|--|----------------------------|-------------------|--------------------|
| | $k_2 \cdot 10^3$ | $k_2 \cdot 10^3$ | $k_2 \cdot 10^3 E \neq$, ккал/моль | ΔS^\neq , э. е. | $k_2 \cdot 10^3$ | $k_2 \cdot 10^3$ |
| $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})$ | 22,1 | 32,1 | 33,1 | 16,6 | -32,9 | 36,2 |
| Cl | 4,40 | 6,28 | 7,50 | 17,9 | -32,7 | 8,53 |
| CH ₃ | 3,47 | 2,20 | 3,10 | 18,7 | -32,5 | 3,80 |
| N(C ₂ H ₅) ₂ | 2,41 | 44,0 | 15,4 | 16,8 | -34,2 | 11,6 |

заместителей R и R' триазольная таутомерная форма отсутствует.



Циклоприсоединение арилазидов к пропинилфосфонатам и пропинилфосфиноксидам региоселективно и приводит к образованию триазолов с фосфорильной группой в положении 4⁴⁸⁻⁵¹. Строение аддуктов установлено по данным спектроскопии ИК, ПМР, ЯМР ¹H — {³¹P} и эффекта Оверхаузера.

Изучение реакционной способности фосфонилацетиленов в реакциях с азидами показало, что она увеличивается как донорными, так и акцепторными заместителями Y в β-положении диполярофила^{52, 53} (табл. 2):



Показано, что реакции бис- O,O -диэтилфосфонилацетилены и O,O -диэтилфосфонилхлорацетилены следует отнести к типу «диполярофил-акцептор», 1,3-диполь — донор, когда доминирующим является взаимодействие ВЗО диполя и НСО диполярофила. 1-Диэтилфосфонил-2-диэтиламиноацитилен реагирует с азидами по типу «диполь — акцептор, диполярофил — донор». Изучение кинетики реакции O,O -диэтилпропинилфосфоната с арилазидами показало, что и электронодонорные, и электроноакцепторные заместители в азиде незначительно ускоряют реакцию.

В ряду пара-замещенных фенилазидов уменьшается чувствительность реакционной способности к активирующему влиянию донорных заместителей в фосфонилацетиленах и увеличивается чувствительность к влиянию акцепторных заместителей. При этом происходит инверсия от типа реакции «диполь — акцептор, диполярофил — донор» через область «нейтрального» циклоприсоединения к типу «диполь — донор, ди-

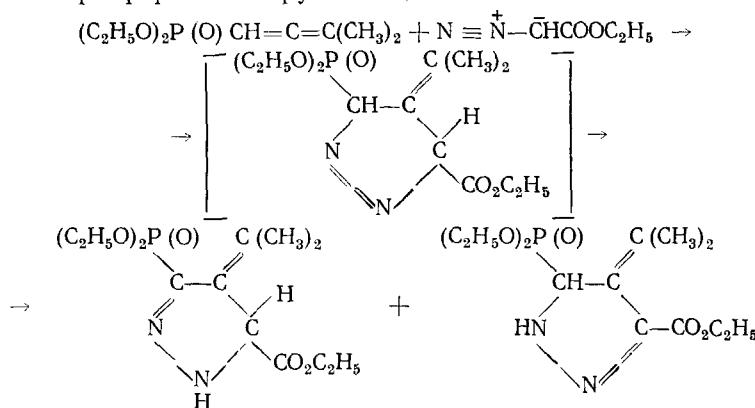
полярофил — акцептор». Сопоставление логарифмов констант скоростей реакций пропенилфосфиноксидов, измеренных при 115°, с σ^{Φ} -константами Кабачника показало, что диполярофильная активность тройной связи повышается с ростом электроотрицательности заместителей у атома фосфора ($r=0,24$, $t=0,993$). Пропенилфосфонаты из данной корреляции выпадают. По-видимому, факторы, определяющие реакционную способность данных диполярофилов в реакции с азидами, не описываются специфическими фосфорными константами; возможно, что существенное влияние на изменение относительной реакционной способности этих систем наряду с изменениями донорно-акцепторных свойств аддендов оказывают и изменения их энергий локализации.

Исходя из совокупности этих данных можно считать, что реакционная способность 1,3-диполей и диполярофилов вытекает в основном из ВЗО — HCO-модели и находится в соответствии с согласованным механизмом реакции. Большие отрицательные значения энтропий активации, указывающие на высокую степень упорядоченности в переходном состоянии, и умеренные величины энергий активации согласуются с одностадийным многоцентровым механизмом. Наблюданная слабая зависимость скорости присоединения от полярности растворителя не соответствует двухстадийному механизму с промежуточным цвиттер-ионом. Слабая чувствительность реакционной способности к смене заместителей в аддендах также свидетельствует о незначительной степени полярности переходного состояния.

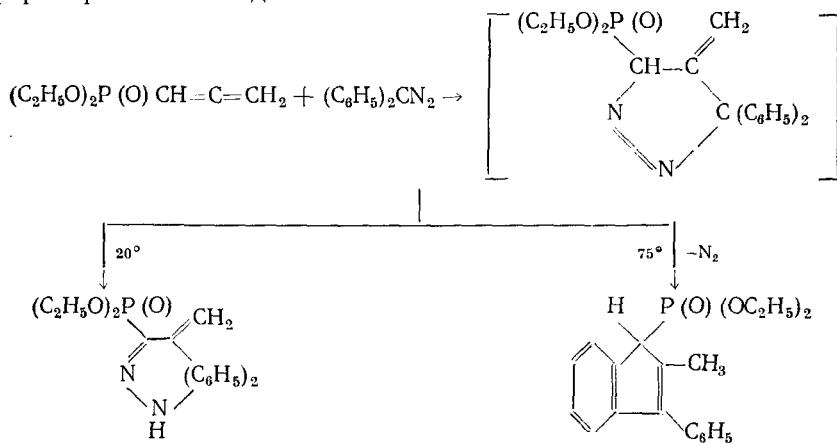
3. Фосфорилированные аллены

Циклоприсоединение незамещенного и монозамещенного диазоалканов к фосфорил- и фосфинилалленам приводит к образованию фосфорилированных пиразолов⁴². Активирующее влияние электроноакцепторной фосфорильной группы обусловливает диполярофильную активность α,β -двойной связи алленовой системы, причем углеродный атом диазоалкана связывается с β -углеродом кумулена.

Кинетическое исследование циклоприсоединения диазоуксусного эфира к аленилфосфонатам и аленилфосфиноксидам показало, что параметры активации согласуются с одностадийным синхронным механизмом реакции⁵⁵. Диполярофильная активность алленовой системы повышается с ростом электроотрицательности заместителей у атома фосфора. Это дает основание полагать, что изученные реакции протекают по типу «диполь — донор, диполярофил — акцептор». γ,γ -Диметилаленилфосфонат присоединяет диазоуксусный эфир по α,β -двойной связи с образованием изомерной смеси фосфон- Δ^2 -пиразолинов, отличающихся положением фосфорильной группы в цикле⁴³:

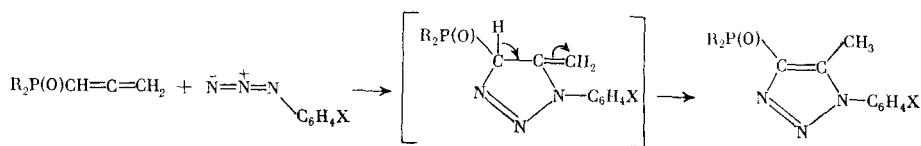


Образующийся в результате циклоприсоединения дифенилдиазометана к О,О-диэтилалленилфосфонату⁵⁴ термодинамически неустойчивый Δ^1 -пиразолин в зависимости от температуры может либо изомеризоваться в Δ^2 -пиразолин, либо распадаться с выделением азота и образованием фосфорилированного индена:



Из α -фенилалленилфосфоната и дифенилдиазометана образуется метиленциклогептановое производное. 2-Диазопропан взаимодействует с алленилфосфонатами при комнатной температуре, образуя 3-диалкилфосфонил-4-метилен-5,5-диметил- Δ^2 -пиразолины⁵⁵. Циклоприсоединение N-фенилсиднона к алленилфосфонатам и алленилфосфиноксидам^{56, 57} приводит к образованию смеси изомерных пиразолов, отвечающих различной ориентации диполя относительно диполярофилья.

Образующийся в результате циклоприсоединения арилазидов к фосфорилированным кумуленам Δ^2 -триазолин с эндоциклической метиленовой группой очень неустойчив и стабилизируется путем прототропной изомеризации в триазол⁵⁸:



Кинетически были изучены реакции *пара*-замещенных арилазидов с фосфорилированными алленами (табл. 3), содержащими электроноакцепторные (Cl), слабые (OC_2H_5) и сильные [$N(CH_3)_2$] электронодонорные заместители у атома фосфора⁵⁸. Реакция дихлорангидрида алленилфосфоновой кислоты ускоряется донорными и замедляется акцепторными

ТАБЛИЦА 3

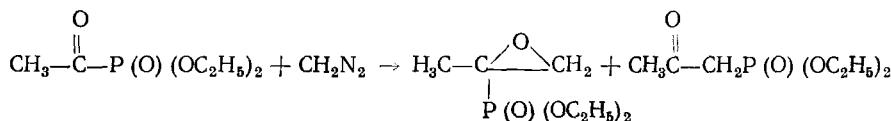
Константы скоростей ($k_2 \cdot 10^3$, л·мин⁻¹·моль⁻¹)
реакций арилазидов $n\text{-}XC_6H_4N_3$ с фосфорилированными алленами
 $R_2P(O)CH=C=CH_2$

| R | X | | | | |
|----------------------------------|-----------------|------|------|-----------------|-------------------|
| | NO ₂ | Br | H | CH ₃ | CH ₃ O |
| Cl | 1,25 | 5,88 | 9,30 | 15,1 | 19,9 |
| C ₂ H ₅ O | 1,30 | 1,15 | 1,04 | 1,50 | 1,99 |
| N(CH ₃) ₂ | 113,4 | 16,0 | 6,03 | 4,00 | 3,30 |

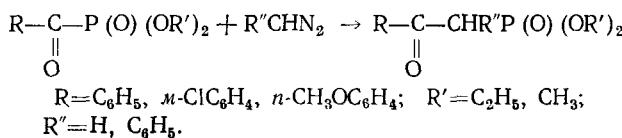
заместителями в арилазиде. При сопоставлении логарифмов констант скоростей реакций с σ -константами Гаммета наблюдается хорошая линейная зависимость ($\rho = -0,85$, $r = 0,996$); реакция относится к типу «диполярофил — акцептор, 1,3-диполь — донор». Реакцию арилазидов с бис-диметиламидом алленилфосфоновой кислоты следует отнести к типу «диполярофил — донор, диполь — акцептор». В реакциях О,О-диэтилалленилфосфоната с арилазидами, как и в реакциях диэтилпропинилфосфоната и диэтилвинилфосфоната, реализуется донорно-акцепторное взаимодействие «нейтрального» типа. Очевидно, реакционная способность аддендов определяется электронными эффектами заместителей у атома фосфора, а сам атом фосфора участвует в передаче эффектов заместителей к реакционному центру³⁸.

4. α -Кетофосфонаты

В 1963 г. Арбузовым с сотр.⁵⁸ была изучена реакция диазометана с диэтиловым эфиром ацетилfosфоновой кислоты, в результате которой получилась окись 2-диэтоксифосфорилпропилена и небольшое количество фосфонацетона.

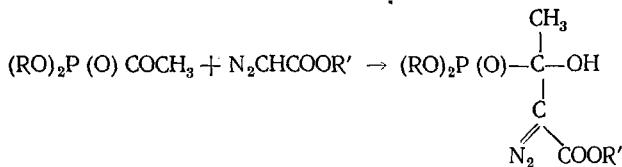


При реакции диазометана с диэтиловым эфиром бензоилфосфоновой кислоты образуется только фосфонацетофенон. Пудовик и сотр.⁵⁹ показали, что дифенилдиазометан с производными ацетил- и бензоилфосфоновой кислот при повышенной температуре образует продукты оксированной структуры. Строение полученных соединений подтверждено данными ИК-спектроскопии, а также их каталитической и термической изомеризацией, приводящей к разрыву С—О-связи цикла и к образованию фосфонилкетона. Позднее⁶⁰ в аналогичных условиях реакцией диазометана и фенилдиазометана с бензоилфосфонами получены β -кетофосфонаты.

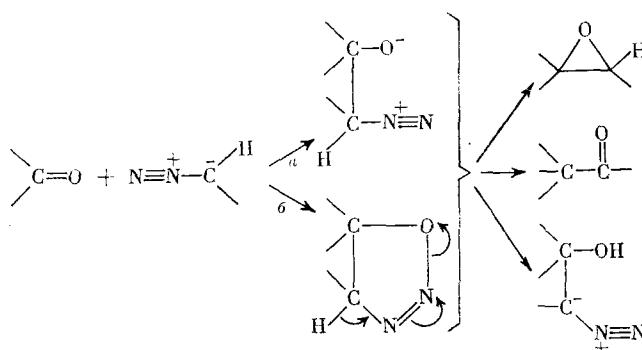


Авторы⁶⁰ полагают, что в реакциях диазоалканов с производными бензоилфосфоната происходит миграция фосфорильной группы с образованием термодинамически устойчивых β -кетофосфонатов. Реакции диазоэтана с α -кетофосфорильными соединениями^{61,62} приводят исключительно к получению соответствующих β -кетофосфорильных производных.

Из эфиров диазоуксусной кислоты образуются аддукты «альдольного» типа — диалкил- α -окси- α -(карбалкоксидиазометил)этилфосфона^{63, 64}:



Механизм реакций диазоалканов с α -кетофосфонатами описывается следующей общей схемой⁶⁴:

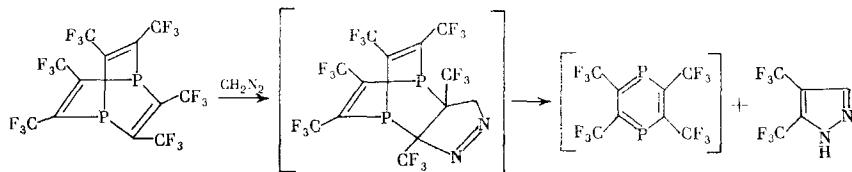


Путь *a* предполагает образование биполярного иона на первой стадии; путь *b* — 1,3-диполярное циклоприсоединение, согласно которому на первой стадии образуется 1,2,3-оксадиазолиновое производное. Продуктами реакции могут быть оксираны, β -кетофосфонаты, оксидаизоалкилфосфонаты.

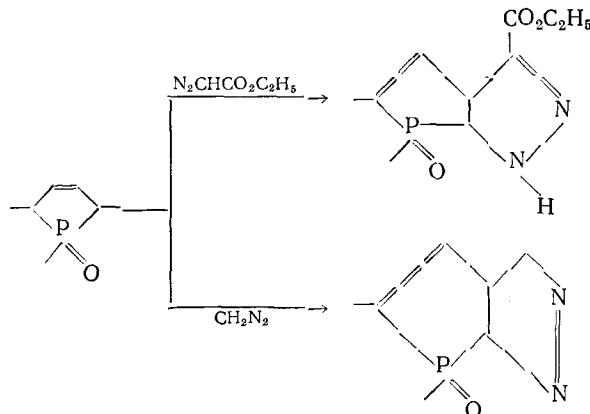
Направление реакций α -кетофосфонатов с диазоалканами существенно зависит от природы заместителей как у карбонильной группы^{58, 59}, так и у углеродного атома диазокомпонента^{59, 61, 63, 64}.

5. Третичные циклические фосфины и их окиси

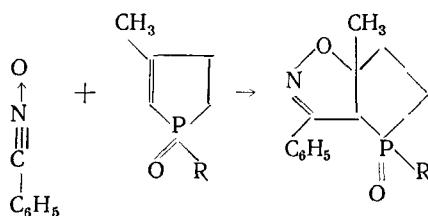
Замещенный дифосфабаррелен проявляет себя как диполярофил, присоединяя по кратной связи диазометан и фенилазид⁶⁵. Однако аддукты циклоприсоединения неустойчивы:



В результате 1,3-диполярного циклоприсоединения диазоалканов к окиси 1,2,5-трифенилфосфола образуются аддукты дигидропиразольной структуры^{66, 67}



Фосфолены-2 образуют с окисями ароматических нитрилов производные оксазафосфацикло [3,3,0] октена⁶⁸:

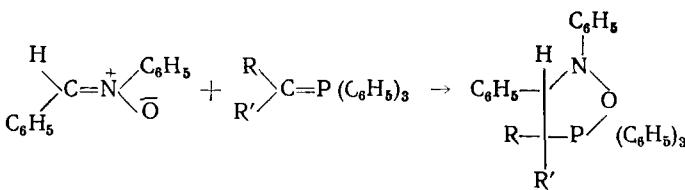


В случае фосфолена-3 вследствие симметрии молекулы порядок присоединения окиси нитрила не играет роли.

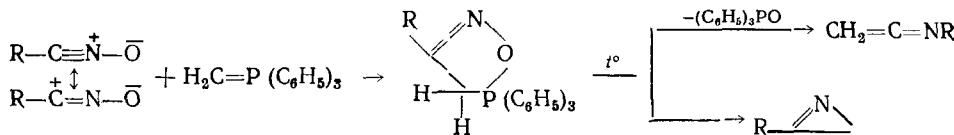
6. Алкилиденфосфораны

Циклоприсоединение 1,3-диполей к алкилиденфосфоранам приводит к пятичленным гетероциклям, содержащим атом фосфора либо непосредственно в кольце, либо в боковой цепи. Осуществлены реакции метилен- и иминофосфоранов с нитронами⁶⁹⁻⁷¹, нитрилоксидами^{70, 72-75}, нитрилиминами и другими 1,3-диполями^{70, 76}.

При взаимодействии C,N-дифенилнитрона с алкилидентрифенилфосфоранами образуются производные 1,2,5-P^V-оксазафосфолидина⁷¹.



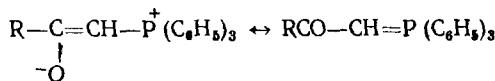
Бензонитрилоксид присоединяется к метилентрифенилфосфорану с образованием оксафосфолена, который распадается при 140° на фосфиноксид, N-арилкетенимин и 2-арилазирин.



Для этих реакций Хьюзен и Вульф⁷⁵ предполагают одноступенчатое многоцентровое присоединение. Направление циклоприсоединения определяется принципом максимального выигрыша в энергии σ-связи, в результате чего образуется энергетически выгодная Р—О-связь.

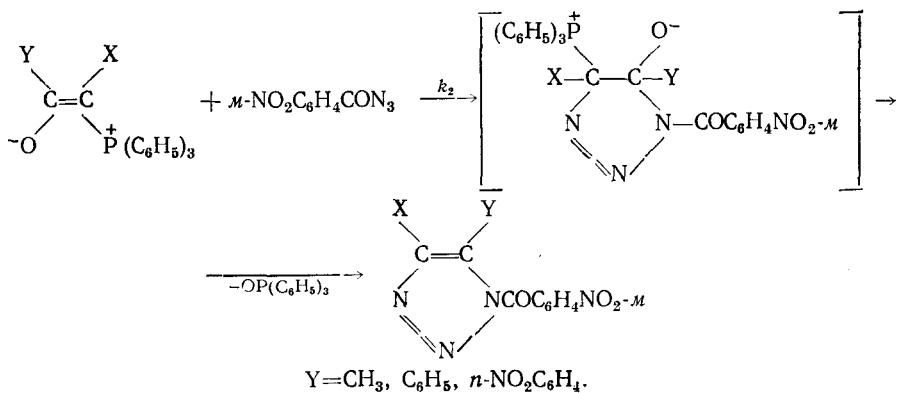
Диполярофильная активность иминофосфоранов ниже, чем активность метиленфосфоранов. Циклоаддукты метиленфосфоранов с нитрилоксидом и нитроном достаточно устойчивы и могут быть выделены, а в случае иминофосфоранов образуются лишь продукты распада первоначальных аддуктов. Так, аддукт N-фенил-C-бензоилнитрона и фенилиминогтиэтилфосфорана элиминирует фосфиноксид и образует N,N-дифенил-N-бензоилформамидин⁷⁰.

В отличие от метилен- и иминофосфоранов, α-кетоалкилиденфосфораны могут реагировать с 1,3-диполями в виде двух резонансных структур⁷⁷:



Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения органических азидов⁷⁷⁻⁸⁴ к α -кетоалкилиденфосфоранам дают смесь продуктов внедрения: а) по C=C-связи фосфорана — триазолы и фосфиноксиды; б) по C=P-связи — фосфораны. Одно из указанных направлений может быть превалирующим в зависимости от заместителя в фосфоране или от условий реакции^{77, 82-84}. Подобно азидам, окиси бензонитрила взаимодействуют с ацилметилентрифенилфосфораном, образуя смесь изоксазола и нового фосфорана⁸².

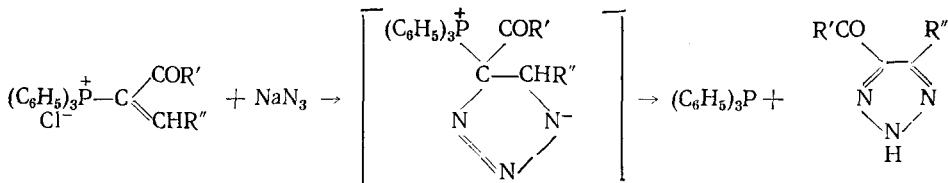
С целью выяснения механизма реакции азидов с α -кетоалкилиденфосфоранами были проведены кинетические исследования^{77, 80}



Параметры активации реакции согласуются с концепцией 1,3-диполярного циклоприсоединения. Авторы⁸⁰ считают, что здесь имеет место процесс с согласованным образованием σ -связей, которые, однако, образуются с разными скоростями.

7. Винилфосфониевые соли

Циклоприсоединение неорганических азидов^{85, 86} или диазоалканов⁸⁷⁻⁹⁰ к винилфосфониевым солям протекает по кратной связи по схеме 3+2→5 с образованием гетероциклов, в которых атом фосфора находится в боковой цепи. Циклоприсоединение азода натрия к винилфосфониевой соли приводит к нестойкому аддукту, который расщепляется на трифенилфосфин и триазол:



Циклоприсоединением диазоалканов к незамещенным винилфосфониевым солям получены устойчивые 2-пиразолил-3-трифенилфосфонийбромиды⁸⁸.

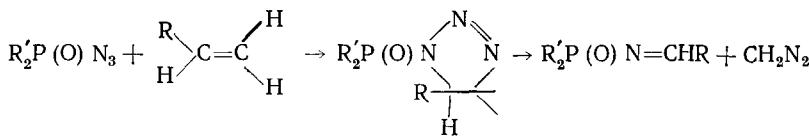
При взаимодействии диазосоединений с β -ацилвинилфосфониевыми солями образуются пиразолы и фосфиноксид⁸⁹. Направление циклоприсоединения контролируется электронными и стерическими эффектами заместителей, а также условиями реакции.

III. РЕАКЦИИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ 1,3-ДИПОЛЕЙ

1. 1,3-Диполи, содержащие фосфорные заместители в боковой цепи

Циклоприсоединение диазоалканфосфонатов к различным непредельным соединениям приводит к образованию фосфорилированных пиразолов и пиразолинов^{91–104}. По спектрам ПМР на основании зависимости константы вицинального спин-спинового взаимодействия ядер ^{31}P и ^1H от двугранного угла определены конфигурации Δ^1 -пиразолинов, образующихся при циклоприсоединении диазоалканфосфоната к норборнену и норборнадиену¹⁰². Найдено, что в образовании конфигурационных изомеров, эпимерных относительно атома углерода в положении 3 пиразолина, важную роль играют электронные факторы. Определена конформация Δ^1 -пиразолинов, полученных реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения диметил- α -окси- α -(карбэтоксидаизометил) этилфосфоната к метилметакрилату¹⁰⁴. Реакция диметил- α -окси- α -(карбэтоксидаизометил) этилфосфоната с диметиловым эфиrom ацетилендикарбоновой кислоты сопровождается распадом образующихся диастериоизомерных пиразоленинов в результате разрыва P—C- и C—C-связей¹⁰⁵.

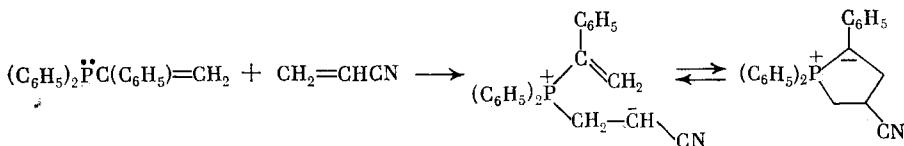
Фосфорные азиды присоединяются по кратным связям непредельных соединений:



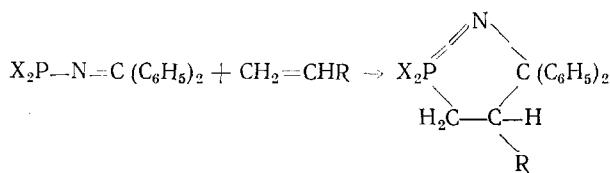
Продуктами реакции в одном случае являются устойчивые триазолины^{106–108}, в другом — N-фосфорилированные имины и диазометан, образующиеся при разложении нестабильных первоначальных аддуктов¹⁰⁹. Дифенилазидофосфат реагирует с енаминами циклических кетонов, образуя неустойчивые триазолины, которые выделяют азот и дают продукты сужения цикла¹¹⁰.

2. α, β -Непредельные фосфины и фосфиниты

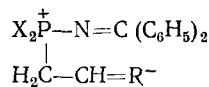
α, β -Непредельные соединения, содержащие трехкоординированный атом фосфора, вступают во взаимодействие с такими диполярофилами, как акрилаты, эфиры ацетилендикарбоновой кислоты, производные α -кетокарбоновых кислот, присоединяясь к кратным связям $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ по классической схеме 3+2→5. Так, в результате 1,3-диполярного циклоприсоединения дифенил-1-фенилвинилфосфина (диполь типа $=\ddot{\text{P}}-\text{C}=\text{C}$) к акрилонитрилу получен циклический аддукт¹¹¹.



Замещенный метиленаминофосфин присоединяется к акрилонитрилу или метиловому эфиру акриловой кислоты с образованием 1,2-аза- P^+ -фосфол-1-ена, являющегося первым циклическим фосфазеном, содержащим в кольце менее шести атомов^{112, 113}.

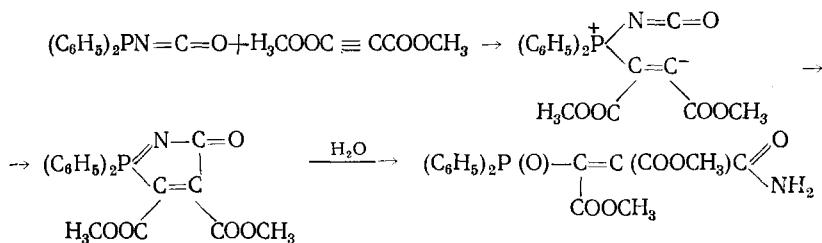


В качестве промежуточной ступени авторы^{112, 113} не исключают из рассмотрения бетаиновую структуру



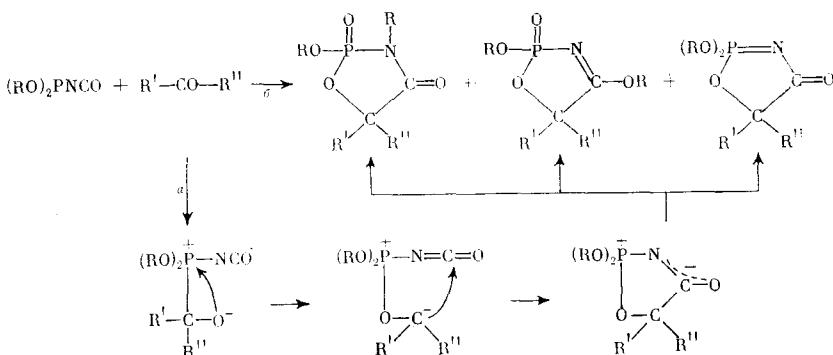
Циклоприсоединение диэтоксиметиленаминофосфинов к эфирам акриловой кислоты привело к образованию производных азаfosфолодигидропиридина¹¹⁴.

Реакция дифенилизоцианатофосфина с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты, как считают авторы¹¹⁵, протекает через стадию биполярного иона, который циклизуется в неустойчивый пятичленный гетероцикл, легко подвергающийся гидролизу до окси фосфина:

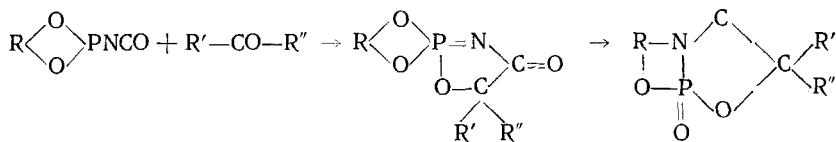


Диэтоксифосфорилформамидины легко вступают в реакции с эфирами ацетилендикарбоновой и малеиновой кислот¹¹⁶, образуя азаfosфолы и азаfosфолины.

Диполярофильную активность в реакциях с изоцианатофосфитами и метилинаминофосфинами проявляет и карбонильная группа. Эфиры изоцианатофосфористой кислоты реагируют с эфирами^{117, 118, 126, 128} и нитрилами^{119, 128} α -кетокарбоновых кислот, α -дикарбонильными соединениями^{120, 121} и α -кетофосфонатами^{126, 127}, образуя смеси структурных изомеров замещенных фосфаоксазолидинонов, фосфаоксазолинов и фосфаоксазолонов. Авторы¹²⁶ считают, что реакция протекает по пути *a*:

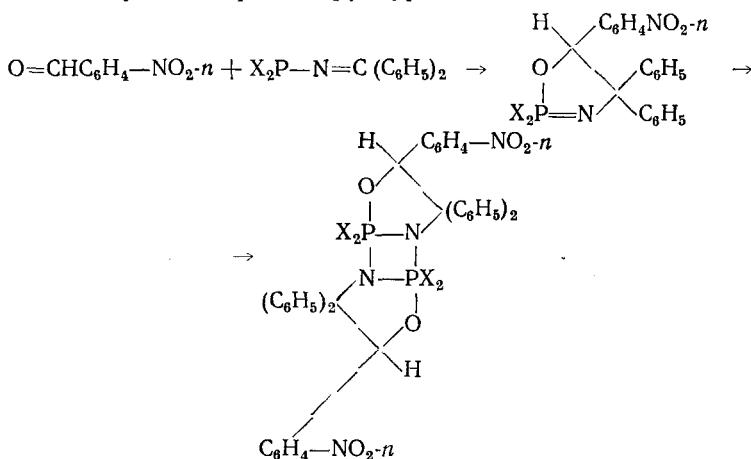


Реакции дифенилизоцианатофосфина и тетраэтилдиамида изоцианатофосфористой кислоты с этиловым эфиром пировиноградной кислоты протекают в одном направлении, причем образуются соединения с фосфимидной связью — замещенные фосфаоксазолоны¹²². Алкиленгликоловые эфиры изоцианатов фосфористой кислоты с эфирами α -кетокарбоновых кислот и фенилглиоксалем образуют бициклические продукты при соединения 1 : 1¹²³:



Реакции этилового эфира дизоцианатофосфористой кислоты с карбонильными соединениями приводят к замещенным бициклогептанам¹²⁴.

Авторы работы¹²⁵ осуществили циклоприсоединение замещенного метиленаминофосфина к *n*-нитробензальдегиду, в результате которого получен 1 : 1-аддукт димерной структуры:



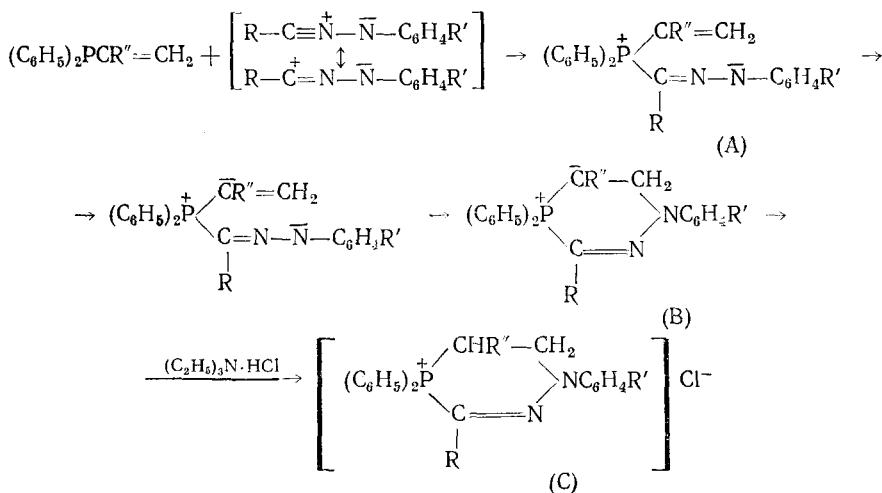
Способность α,β -непредельных соединений, содержащих трехвалентный фосфор, реагировать в качестве 1,3-диполярных систем объяснена тем^{130, 131}, что атом фосфора вступает в реакцию как нуклеофил с использованием локализованной на нем неподеленной пары электронов. Атом фосфора, становясь кватернизованным, проявляет π -акцепторные свойства за счет ($d-p$) π -сопряжения, активируя β -положение кратной связи. По представлениям авторов^{130, 131}, в качестве 1,3-диполей могут реагировать любые системы типа $Z-X=Y$, где Z — элемент, имеющий неподеленную электронную пару, а X и Y — элементы, способные к образованию π -связей.

IV. СМЕШАННАЯ «ДИМЕРИЗАЦИЯ» 1,3-ДИПОЛЕЙ И α, β -НЕНАСЫЩЕННЫХ ФОСФИНОВ И ФОСФОНИТОВ

1. Этиленовые и ацетиленовые фосфины и фосфониты

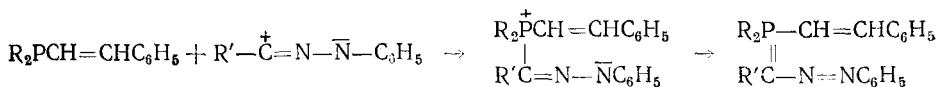
Наряду с реакциями, в которых α,β -непредельные соединения, содержащие трехкоординированный фосфор, проявляют себя как 1,3-диполярные системы, они вступают в реакции смешанной «димеризации» с классическими 1,3-диполями.

Винил-, изопропенил-, аллил- и алкинилфосфины взаимодействуют с замещенными нитрилиминами по схеме 3+3→6 с участием атома фосфора, образуя (в присутствии хлоргидрата триэтиламина) шестичленные циклические фосфониевые соли^{132-134, 137, 138, 146}:



Нуклеофильная атака трехкоординированного атома фосфора на положительно заряженный углеродный атом нитрилимина приводит к первоначальному образованию бетаина (А). Последний благодаря сильной поляризации двойной связи, обусловленной влиянием положительно заряженного атома фосфора, циклизуется в фосфоран (В), который далее превращается в фосфониевую соль (С). Реакция α,β -непредельных этиленовых и ацетиленовых фосфонитов с нитрилиминами протекает аналогично, но на заключительной стадии она сопровождается перегруппировкой Арбузова^{135, 136, 138, 140}.

Тетраалкилдиамиды алкинилфосфонистых кислот реагируют с дифенилнитрилимином, образуя циклические фосфониевые соли — производные 1,4-дигидро-4-фосфапиридазина¹⁴¹. Нитрилимины, имеющие у атома углерода электроноакцепторные группы, при взаимодействии с замещенными в β -положении этиленовыми и ацетиленовыми диалкил-, диамино- и дифенилфосфинами образуют азометиленфосфораны^{134, 141}:



Природа заместителей у атома фосфора (предельные или ароматические радикалы) не оказывает влияния на направление реакции. Для α,β -этиленовых фосфинов и фосфонитов направление реакции определяется в основном двумя факторами: пространственными затруднениями, создаваемыми заместителями в β -положении непредельной группировки, и характером заместителей у С-атома нитрилимина. Реакции ацетиленовых производных трехвалентного фосфора с нитрилиминами, в отличие от реакций этиленовых соединений, менее чувствительны к стерическим затруднениям у β -атома углерода этинильной группы и к природе заместителей у углеродного атома нитрилимина¹³⁷. Такое различие в поведении, как считают авторы¹³⁷, связано с большей активностью sp -гибридизованного атома углерода в реакциях с нуклеофильными реагентами.

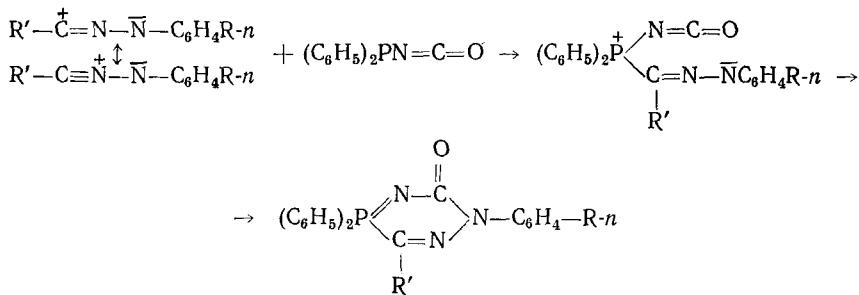
Проведенное методом конкурирующих реакций кинетическое исследование показало¹⁴¹, что активность непредельных производных трехкоординированного фосфора в реакциях с нитрилиминами определяется в первую очередь индукционными эффектами заместителей и в меньшей степени — эффектом ($d-p$) π -сопряжения. На основании сравнения относительных констант скорости реакций ряда α,β -непредельных соединений трехвалентного фосфора с дифенилнитрилимином авторы¹⁴¹ предположили, что реакции протекают по двухступенчатому нуклеофильному механизму. Стадией, определяющей скорость реакции, является нуклеофильная атака атомом фосфора на электронодефицитный С-атом нитрилимина. Таким образом, закономерности смешанной «димеризации» отличаются от закономерностей классического 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Изучение реакций органических азидов с α,β -непредельными фосфинами показало, что кратная связь не принимает в них участия, и в результате образуются ранее неизвестные непредельные фосфинимины¹⁴².

2. Изоцианатофосфины и метиленаминофосфины

Соединения трехкоординированного фосфора, содержащие в α,β -помещении связь $N=C$, реагируют с нитрилиминами как 1,3-диполи по схеме $3+3\rightarrow 6$, аналогично алкенил- и алкинилфосфинам.

Взаимодействие дифенилизоцианатофосфина с нитрилиминами приводит к образованию циклических кетоаминофосфоранов независимо от характера заместителей в нитрилимине^{143, 144}



Течение реакции подтверждает ранее предложенный двухступенчатый нуклеофильный механизм взаимодействия α,β -непредельных соединений трехвалентного фосфора с 1,3-диполярными системами¹⁴¹. Дифенилметиленаминофенилфосфин в отличие от изоцианата реагирует с С-карбозотокси- и С-ацетил-N-арилнитрилиминами, образуя азометиленфосфораны с открытой цепью¹⁴⁵.

Таким образом, реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения ФОС являются удобным методом синтеза фосфорсодержащих гетероциклов, которые находят широкое применение во многих отраслях народного хозяйства: как лекарственные препараты в медицине, как инсектициды в сельском хозяйстве, инициаторы полимеризации в химической промышленности. Исследование реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения с участием фосфорорганических соединений расширяет наши представления о влиянии заместителей в аддендах на диполярофильную активность кратной связи, о факторах, определяющих реакционную способность диполь-диполярофильных систем, о механизме реакций циклоприсоединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *P. Хюзген, Р. Греши, Дж. Сойер*, в кн. Химия алканов, ред. С. Патай, «Химия», Л., 1969, стр. 444.
2. *R. Huisgen*, Angew. Chem. 75, 633 (1963).
3. *R. Huisgen*, Там же, 75, 742 (1963).
4. *R. Huisgen*, J. Org. Chem., 33, 2291 (1968).
5. *R. Huisgen*, Там же, 41, 403 (1976).
6. *R. Firestone*, Там же, 33, 2285 (1968).
7. *R. Firestone*, J. Chem. Soc., A, 1970, 1570.
8. *R. Firestone*, J. Org. Chem., 37, 2181 (1972).
9. *R. Firestone*, Там же, 41, 2212 (1976).
10. *Б. Эйстерт*, в сб. Новые методы препаративной органической химии, ИЛ, М., 1950, стр. 96.
11. *K. N. Houk*, J. Am. Chem. Soc., 94, 8953 (1972).
12. *R. Sustmann*, Tetrahedron Letters, 1974, 963.
13. *R. Sustmann*, Там же, 1971, 2717.
14. *K. N. Houk, G. Sims, C. R. Watts, L. J. Luskus*, J. Am. Chem. Soc., 95, 7301 (1973).
15. *А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев*, Ж. общ. химии, 34, 3942 (1964).
16. *А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, А. В. Аганов*, Там же, 41, 1017 (1971).
17. *А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, Л. А. Стабровская, Г. И. Евстафьев, А. Б. Ремизов*, Там же, 42, 80 (1972).
18. *Р. Д. Гареев, Ю. Ю. Самитов, А. Н. Пудовик*, Там же, 47, 278 (1977).
19. *D. Danion, R. Carrie*, Bull. Soc. chim. France, 1972, 1130.
20. *А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, Л. И. Кузнецова*, Ж. общей химии, 39, 1536 (1969).
21. *А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев*, Там же, 40, 1025 (1970).
22. *А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, О. Е. Раевская*, Там же, 40, 1189 (1970).
23. *А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, А. В. Аганов, О. Е. Раевская, Л. А. Стабровская*, Там же, 41, 1008 (1971).
24. *А. Н. Пудовик, Л. А. Стабровская, Г. И. Евстафьев, А. Б. Ремизов, Р. Д. Гареев*, Там же, 42, 1862 (1972).
25. *А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, Л. А. Стабровская, Г. И. Евстафьев, А. Б. Ремизов*, Там же, 43, 1674 (1973).
26. *Ю. Ю. Самитов, Р. Д. Гареев, Л. А. Стабровская, А. Н. Пудовик*, Там же, 42, 1227 (1972).
27. *А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, Л. А. Стабровская, А. В. Аганов, О. Е. Раевская*, Там же, 40, 2181 (1970).
28. *А. Б. Ремизов, Р. Д. Гареев, А. Н. Пудовик*, Там же, 43, 1381 (1973).
29. *А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, Л. А. Стабровская, А. В. Аганов*, Там же, 43, 1236 (1973).
30. *A. Hartmann, W. Welter, M. Regitz*, Tetrahedron Letters, 1974, 1825.
31. *И. Г. Колокольцева, В. Н. Чистоклетов, Б. И. Ионин, А. А. Петров*, Ж. общей химии, 38, 1248 (1968).
32. *И. Г. Колокольцева, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров*, Там же, 40, 2618, (1970).
33. *Б. А. Арбузов, Ю. Ю. Самитов, Э. Н. Дианова, А. Ф. Лисин*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 909.
34. *Б. А. Арбузов, Ю. Ю. Самитов, Э. Н. Дианова, А. Ф. Лисин*, Там же, 1975, 2558.
35. *Б. А. Арбузов, Ю. Ю. Самитов, Э. Н. Дианова, А. Ф. Лисин*, Там же, 1976, 2779.
36. *M. Regitz, W. Anschutz, Lieb. Ann. Chem.*, 730, 194 (1969).
37. *Н. Г. Хусаинова, З. А. Бредихина, Ф. Х. Карагаева, Т. И. Бычкова, А. Н. Пудовик*, Ж. общей химии, 46, 1712 (1976).
38. *З. А. Бредихина*, Канд. дис., КГУ, Казань, 1976.
39. *А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусаинова, З. А. Насыбуллина, Н. Г. Абдрахманова*, Авт. свид. СССР № 537079 (1975); Бюл. изобр., 1977, № 44.
40. *B. Saunders, P. Simpson*, J. Chem. Soc., 1963, 3351.
41. *D. Seufert, J. Paetsch*, J. Org. Chem., 34, 1483 (1969).
42. *А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусаинова, Т. В. Тимошина, О. Е. Раевская*, Ж. общей химии, 41, 1476 (1971).
43. *А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусаинова, Т. В. Тимошина*, Там же, 44, 272 (1974).
44. *Р. Г. Исламов, Н. Г. Хусаинова, Т. В. Тимошина, И. С. Поминов, А. Н. Пудовик*, Там же, 47, 1948 (1977).
45. *G. Guillerm, A. L'Honore, L. Veniard, G. Pourcelot, V. Benaim*, Bull. Soc. chim. France, 1973, 2739.
46. *А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусаинова, Т. Н. Фролова*, Ж. общей химии, 41, 2420 (1971).
47. *G. Humbert, M. Regitz*, Chem. Ber., 107, 2513 (1974).
48. *А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусаинова, З. А. Насыбуллина*, Ж. общ. химии, 43, 1683 (1973).
49. *А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусаинова, Е. А. Бердников, З. А. Насыбуллина*, Там же, 44, 222 (1974).

50. А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусаинова, З. А. Насыбуллина, Авт. свид. СССР № 462830 (1972); Бюл. изобр., 1976, № 9.
51. О. А. Самарина, Э. А. Ишмаева, Н. Г. Хусаинова, Ж. общей химии, 46, 1759 (1976).
52. А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусаинова, З. А. Бредихина, Е. А. Бердников, ДАН СССР, 226, 364 (1976).
53. Н. Г. Хусаинова, З. А. Бредихина, Е. А. Бердников, А. И. Коновалов, А. Н. Пудовик, Ж. общей химии, 47, 1456 (1977).
54. А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусаинова, Т. В. Тимошина, Там же, 42, 2159 (1972).
55. Н. Г. Хусаинова, Т. В. Тимошина, А. Н. Пудовик, Там же, 46, 2624 (1976).
56. А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусаинова, Там же, 42, 2162 (1972).
57. А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусаинова, Там же, 43, 2329 (1973).
58. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, А. К. Шамсутдинова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 675.
59. А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, А. В. Аганов, Л. А. Стабровская, Ж. общей химии, 41, 1232 (1971).
60. D. Kost, M. S. Sprecher, Tetrahedron Letters, 1975, 4483.
61. Р. Д. Гареев, Ю. Ю. Самитов, А. Н. Пудовик, в сб. Химия элементоорганических соединений, «Наука», Л., 1976, стр. 135.
62. Р. Д. Гареев, А. Н. Пудовик, Ж. общей химии, 47, 475 (1977).
63. А. Н. Пудовик, А. Б. Ремизов, Л. А. Стабровская, С. Е. Штильман, И. Г. Лущиц, Р. Д. Гареев, Там же, 42, 1421 (1972).
64. А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, А. Б. Ремизов, А. В. Аганов, Г. И. Евстафьев, С. Е. Штильман, Там же, 43, 559 (1973).
65. Y. Kobayashi, J. Kumadaki, A. Ohsawa, H. Hamana, Tetrahedron Letters, 1977, 867.
66. G. Campbell, R. Cookson, M. Hoching, A. Highes, J. Chem. Soc., 1965, 2184.
67. D. Redmore, Chem. Rev., 71, 315 (1971).
68. Б. А. Арбузов, А. О. Визель, А. П. Раков, Ю. Ю. Самитов, ДАН СССР, 172, 1075 (1967).
69. J. Wulff, R. Huisgen, Angew. Chem., 79, 472 (1967).
70. R. Huisgen, J. Wulff, Chem. Ber., 102, 1848 (1969).
71. R. Huisgen, J. Wulff, Там же, 102, 746 (1969).
72. H. J. Bestmann, R. Kunstmann, Там же, 102, 1816 (1969).
73. R. Huisgen, J. Wulff, Tetrahedron Letters, 1967, 917.
74. R. Huisgen, J. Wulff, Там же, 1967, 921.
75. R. Huisgen, J. Wulff, Chem. Ber., 102, 1833 (1969).
76. R. Huisgen, J. Wulff, Там же, 102, 1841 (1969).
77. G. L'Abbe, P. Ykman, G. Smets, Tetrahedron, 25, 5421 (1969).
78. P. Ykman, G. Mathus, G. L'Abbe, J. Org. Chem., 37, 3213 (1972).
79. P. Ykman, G. L'Abbe, G. Smets, J. Indian Chem. Soc., 49, 1245 (1972).
80. P. Ykman, G. L'Abbe, G. Smets, Tetrahedron, 27, 5623 (1971).
81. P. Ykman, G. L'Abbe, G. Smets, Там же, 29, 195 (1973).
82. G. L'Abbe, L.-M. Borsus, P. Ykman, G. Smets, Chem. and. Ind., 1971, 1491.
83. Р. И. Юрченко, О. М. Войцеховская, Ж. общей химии, 47, 64 (1977).
84. А. В. Домбровский, М. И. Шевчик, В. И. Боеv, В. Н. Кушнир, Тезисы Юбилейной конференции по химии фосфорорганических соединений, Киев, 1977, стр. 103.
85. E. Zbiral, M. Rasberger, U. Heugstberger, Lieb. Ann. Chem., 725, 22 (1969).
86. M. Rasberger, E. Zbiral, Monatsh. Chem., 100, 64 (1969); РЖХим., 1969, 21Ж330.
87. E. E. Schweizer, C. S. Kim, P. A. Jones, Chem. Commun., 1970, 39.
88. E. E. Schweizer, C. S. Kim, J. Org. Chem., 36, 4033 (1971).
89. E. Zbiral, E. Bauer, Tetrahedron, 28, 4189 (1972).
90. E. Zbiral, Synthesis, 1974, 775.
91. N. Kreutzkamp, E. Schmidt-Samoa, K. Herberg, Angew. Chem., 77, 1138 (1965).
92. D. Seyferth, P. Hilbert, R. Marmor, J. Am. Chem. Soc., 89, 4811 (1967).
93. M. Regitz, W. Anschutz, A. Liedhegener, Chem. Ber., 101, 3734 (1968).
94. M. Regitz, W. Anschutz, Там же, 102, 2216 (1969).
95. D. Seyferth, R. Marmor, P. Hilbert, J. Org. Chem., 36, 1379 (1971).
96. H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. Tunggal, H. Gonther, Chem. Ber., 105, 3357 (1972).
97. M. Regitz, Synthesis, 1972, 351.
98. A. Hartmann, M. Regitz, Phosphorus, 5, 21 (1974).
99. U. Felcht, M. Regitz, Chem. Ber., 108, 2040 (1975).
100. U. Felcht, M. Regitz, Там же, 109, 3675 (1976).
101. U. Felcht, M. Regitz, Angew. Chem., 88, 377 (1976).
102. H. J. Callot, C. Benezza, Canad. J. Chem., 50, 1078 (1972).
103. H. Cohen, C. Benezza, Там же, 54, 44 (1976).
104. А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, Ж. общей химии, 44, 1432 (1974).
105. А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, Там же, 45, 16 (1975).
106. K. Berlin, R. Ranganathan, H. Haberlein, J. Heterocycl. Chem., 5, 813 (1968).

107. K. D. Berlin, R. Ranganathan, Tetrahedron, 25, 793 (1969).
108. K. D. Berlin, S. Rangarayu, T. Sniger, N. Mangava, J. Org. Chem., 35, 2027 (1970).
109. K. D. Berlin, A. R. Khayat, Tetrahedron, 22, 975 (1966).
110. S. Yamada, Y. Hamada, K. Ninomiya, T. Shiori, Tetrahedron Letters, 1976, 4749.
111. M. Savage, S. Trippett, J. Chem. C, 1968, 591.
112. A. Schmidpeter, W. Zeiss, Angew. Chem., 83, 397 (1971).
113. A. Schmidpeter, W. Zeiss, H. Eckert, Z. Naturforsch., 27b, 769 (1972).
114. W. Zeiss, A. Schmidpeter, Tetrahedron Letters, 1972, 4229.
115. Л. С. Родионова, В. А. Галишев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Ж. общей химии, 45, 1652 (1975).
116. В. И. Шевченко, А. Д. Синица, В. И. Кальченко, Там же, 46, 541 (1976).
117. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, В. П. Какурина, Там же, 41, 1976 (1971).
118. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, В. П. Какурина, Л. А. Бурнаева, Т. А. Комиссарова, Там же, 43, 256 (1973).
119. И. В. Коновалова, Л. А. Бурнаева, Г. С. Темникова, А. Н. Пудовик, Там же, 45, 1003 (1975).
120. И. В. Коновалова, Л. А. Бурнаева, А. Н. Пудовик, Там же, 44, 261 (1974).
121. Р. И. Тарасова, Н. М. Кислицына, А. Н. Пудовик, Там же, 41, 1972 (1971).
122. И. В. Коновалова, Л. А. Бурнаева, А. Н. Пудовик, Там же, 44, 743 (1974).
123. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, В. П. Какурина, Л. А. Бурнаева, Там же, 43, 553 (1973).
124. И. В. Коновалова, Л. А. Бурнаева, А. Н. Пудовик, Там же, 45, 2558 (1975).
125. И. В. Коновалова, Л. А. Бурнаева, Н. К. Новикова, Н. В. Михайлова, А. Н. Пудовик, Там же, 46, 1411 (1976).
126. И. В. Коновалова, Л. А. Бурнаева, Г. С. Темникова, А. Н. Пудовик, Там же, 46, 1444 (1976).
127. И. В. Коновалова, Л. А. Бурнаева, Л. С. Юлдашева, А. Н. Пудовик, Там же, 46, 1733 (1976).
128. И. В. Коновалова, Р. Д. Гареев, Л. А. Бурнаева, Т. А. Фасхутдинова, А. Н. Пудовик, Там же, 46, 2384 (1976).
129. W. Zeiss, A. Schmidpeter, V Междунар. конф. по фосфорорганической химии, Гданьск, 1974, стр. 99.
130. В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Ж. общей химии, 42, 1865 (1972).
131. В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Л. А. Тамм, В. А. Галишев, И. Г. Колокольцева, В. В. Косовцев, Труды V конф. по химии и применению фосфорорганических соединений, «Наука», М., 1974, стр. 76.
132. И. Г. Колокольцева, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Ж. общей химии, 38, 2819 (1968).
133. В. В. Косовцев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 40, 2570 (1970).
134. В. В. Косовцев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 41, 2643 (1971).
135. В. В. Косовцев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 39, 223 (1969).
136. В. В. Косовцев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 41, 2649 (1971).
137. Л. А. Тамм, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 42, 1926 (1972).
138. И. Г. Колокольцева, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 40, 574 (1970).
139. Л. А. Тамм, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 42, 1864 (1972).
140. Л. А. Тамм, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 43, 2178 (1973).
141. Л. А. Тамм, В. Н. Чистоклетов, Е. С. Турбанова, А. А. Петров, Там же, 44, 1468 (1974).
142. В. А. Галишев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 43, 1470 (1973).
143. В. А. Галишев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 42, 1876 (1972).
144. В. А. Галишев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 43, 1473 (1973).
145. В. А. Галишев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 45, 1695 (1975).
146. Н. А. Степанов, В. И. Захаров, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 46, 2463 (1976).