

У С П Е Х И Х И М И И

Т. XLVII

1978 г.

Вып. 9

УДК 547.451

ХИМИЯ ГИДРОФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. УСПЕХИ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Э. Е. Ницантьев

Дан обзор исследований в области химии гидрофосфорильных соединений. Сопоставлены особенности отдельных классов веществ с общей функциональной группой >P(O)H . Сделана попытка обрисовать возможные перспективы развития некоторых научных направлений. Основное внимание удалено работам последних лет.

Библиография — 506 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1565
II. Синтез	1566
III. Химические превращения	1577

I. ВВЕДЕНИЕ

Эволюция химии фосфороганических соединений привела к созданию большого региона, объединяющего целый ряд классов веществ с общей функциональной группой >P(O)H . Сюда относятся кислоты трехвалентного фосфора, их неполные эфиры, тиоловые эфиры, амиды, некоторые ангидриды и т. д.; все эти соединения можно назвать гидрофосфорильными (ГФС) по общей функциональной группе. В настоящее время широко исследуются синтез, структура, превращения и практическое использование ГФС. Отдельные аспекты полученных результатов рассмотрены в монографической и обзорной литературе. Так, Цветков и Кабачник опубликовали обстоятельную работу¹ по синтезу и анализу ГФС. Статьи^{2, 3} посвящены вопросам алкилирования. Имеются компиляции по отдельным классам веществ — диалкилфосфитам^{4, 5}, фосфонистым кислотам и их производным⁶, фосфинистым кислотам⁷. Упомянутые обзоры написаны в начале и середине 60-х годов и охватывают материал, ставший почти классическим. Исследования последних лет, развивающиеся особенно энергично, еще не обобщались и не анализировались с общих позиций. Таким образом, возникла потребность восполнить сложившийся пробел. Это тем более необходимо, если учесть, что последний период характеризовался некоторыми обстоятельствами, заслуживающими быть специально отмеченными.

1. Заметно увеличилось число известных классов и типов ГФС, что позволило сопоставить свойства широкого ряда веществ с одинаковой функциональной группой, и впервые сделать выводы о влиянии их структуры на реакционную способность. Более того, стало возможно перейти от качественной трактовки результатов к количественной.

2. Появилось стереохимическое начало. Получены первые представители индивидуальных геометрических и оптических изомеров неполных фосфитов, фосфонитов и фосфинистых кислот. Начаты поиски в

области динамической стереохимии, в частности по конформационной обусловленности реакционной способности фосфитов.

3. Накоплен богатый синтетический материал, предложены принципиально новые реакции ГФС. Широкое использование некоторых превращений, открытых в 40—50 гг., сделало необходимым отдать долг уважения их авторам и ввести в химический лексикон соответствующие именные названия.

4. К изучению ГФС привлечены лаборатории физико-химического профиля. Существенно, что в них наряду со структурно-кинетическими решались и препаративные задачи, открывающие неожиданные возможности для фосфорорганического синтеза.

5. Методы химии ГФС стали использовать в химии природных соединений и полимеров. Получены оригинальные результаты, указывающие на перспективность этих линий исследования.

6. Проведены работы по технологии диалкилфосфитов и других родственных производных, завершившиеся промышленной реализацией. Получены данные по использованию ГФС для решения многих практических задач.

С учетом отмеченных обстоятельств и подготовлена настоящая работа. В ней отражены (но не всегда полностью процитированы) достижения последнего десятилетия. Автор видел свою задачу не только в систематизации и анализе опубликованного материала, но и в оценке тенденций и перспектив развития наиболее интересных направлений исследования. Конечно, суждения по таким вопросам имеют дискуссионный характер.

II. СИНТЕЗ ГИДРОФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Литература по синтезу ГФС обычно охватывает получение двузамещенных эфиров фосфористой кислоты, многозамещенных эфиров фосфонистых кислот и окисей вторичных фосфинов. Между тем в последние годы стали доступны и другие родственные типы веществ, в том числе малоустойчивые; в ряде случаев выделены и изучены стереоизомерные формы.

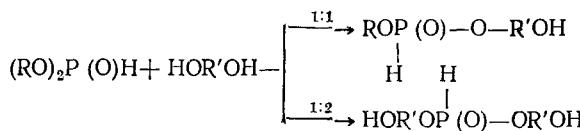
В настоящем разделе материал по синтезу ГФС представлен в последовательности, определяемой структурно-химическим принципом: 1) органические производные фосфористой кислоты, 2) фосфонистые кислоты и их производные, 3) фосфинистые кислоты, 4) производные фосфорноватистой кислоты, 5) окиси первичных фосфинов и другие соединения. При этом синтезы каждого класса или типа веществ разделены на две группы. Первая группа включает реакции, использующие в качестве исходных веществ, уже содержащие гидрофосфорильную функциональную группу, вторая — превращения, приводящие к ее созданию. Там, где возможно, приводятся данные о структуре стереоизомеров.

1. Органические производные фосфористой кислоты

а) Дизамещенные эфиры.

Диалкил(арил)fosфиты. Наиболее изученным и важным типом ГФС являются диалкил- и диарилфосфиты. Они широко применяются как полупродукты синтеза пестицидов⁸ и комплексообразователей^{9, 10}, как стабилизаторы полимеров^{11, 12}, присадки к маслам^{13, 14}, компоненты антиприреновых композиций¹⁵ и т. д.

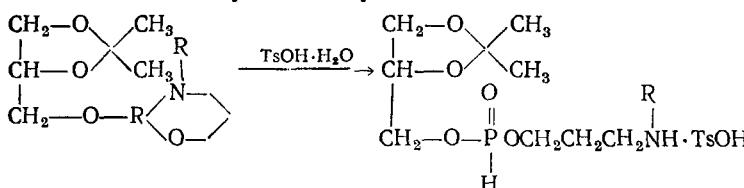
Для синтеза многих диалкил(арил)fosфитов целесообразно использовать фосфорилирование спиртов и фенолов простейшими ГФС. Сюда относится переэтерификация, к преимуществам которой можно отнести высокие выходы и мягкость условий из-за отсутствия агрессивных побочных продуктов, а также простоту контроля. Методом переэтерификации синтезированы разнообразные симметричные и несимметричные fosфиты¹⁶⁻¹⁸, фосфорилированные терпены¹⁴, полифункциональные системы главным образом, fosфитоспирты, образующиеся при взаимодействии простейших диалкилfosфитов и гликолей¹⁹⁻²¹.



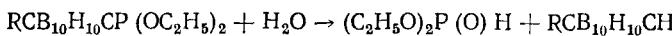
Полученные продукты относятся к новому виду fosфитов, представляющему интерес для макромолекулярной химии. Их синтез другими путями сложен или невозможен совсем. Однако метод переэтерификации имеет ограничения. Так, получены отрицательные результаты при фосфорилировании диметилтрихлорметилкарбинала простейшими диалкилfosфитами²². В связи с таким затруднением привлекает внимание алкоголиз амидов²³⁻²⁵ и тиоловых эфиров²⁶ фосфористой кислоты, а также соответствующих смешанных ангидридов²⁷, которые являются более мягкодействующими реагентами.

Диалкилfosфиты разного строения предложено получать этерификацией фосфористой кислоты^{28, 29}, что представляет промышленный интерес³⁰. Аналогично этерифицируются и моноалкилfosфиты^{31, 32}. Моноалкилfosфиты, обладающие более сложным строением, например fosфиты нуклеозидов, этерифицируются в присутствии конденсирующих средств³³. Фосфористая кислота и моноалкилfosфиты могут алкилироваться до диалкилfosфитов диазосоединениями^{34, 35}, ортоэфирами³⁶, окисью этилена³⁷ и алкилгалогенидами³⁸.

Большая группа реакций, приводящих к диалкил(арил)fosфитам, основана на использовании производных трехкоординированного фосфора. Важный синтетический подход составляет гидролиз систем $(RO)_2PX$, где X — хлор^{22, 39}, алcoxил^{40-42 *}, амидогруппа⁴³⁻⁴⁵. Гидролиз сложных амидаfosфитов требует скрупулезного подбора условий, например, обработка циклического амидаfosфита 1,2-изопропиленглицерина водой приводит к смеси продуктов, а гидратом толуолсульфокислоты — к искомому веществу с почти количественным выходом⁴⁴:



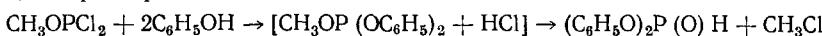
В некоторых случаях может происходить расщепление и Р—С-связи. В качестве примера укажем на гидролиз полных фосфонитов ряда карборана⁴⁶:



Особое значение имеет синтез кислых fosфитов разложением средних. Некоторые эфиры деструктируются термически; к ним в первую

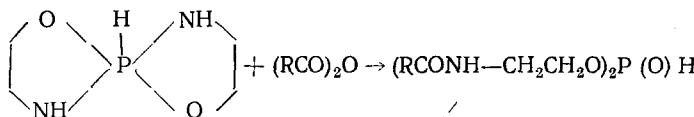
* В работе⁴² рассмотрен механизм реакции, отличающейся от традиционного

очередь относятся эфиры третичных спиртов⁴⁷. Однако чаще распад осуществляется с использованием кислот — фосфористой⁴⁸ или диалкилдигофосфорных⁴⁹; последние в силу высокой нуклеофильности аниона обеспечивают наибольшие скорости процесса. Особенностью популярным является диалкилирование средних фосфитов хлористым водородом, например⁴⁶:



Подобное деалкилирование завершает серию превращений при промышленном получении диалкилфосфитов из PCl_3 и спиртов. Предложено осуществлять процесс по непрерывной технологической схеме⁵⁰.

Много внимания уделяется синтезу диалкилфосфитов на основе фосфористого ангидрида и других ангидридных систем. Непосредственный алкоголиз фосфористого ангидрида, являющегося перспективным сырьем для фосфорорганического синтеза, приводит к полной конверсии его в эквимолярную смесь моно- и диалкилфосфитов⁵¹. Если реакцию проводить при кипячении в ксиоле, т. е. в условиях азеотропной отгонки воды, то моноалкилфосфиты полностью превращаются в диалкилфосфиты и образуется только один продукт⁵². По⁵³ технический алкоголиз подвергают термической обработке, при которой моноалкилфосфиты диспропорционируют до диалкилфосфитов и фосфористой кислоты. Диалкилфосфиты предложено получать также алкоголизом ангидридов алкилфосфористых кислот^{54, 55} и дезацилированием ацилфосфитов^{56, 57}. По-видимому, стадия автодезацилирования имеет место и при переходе от диаминоспироfosфорана к бис-ациламиноэтилфосфитам⁵⁸.



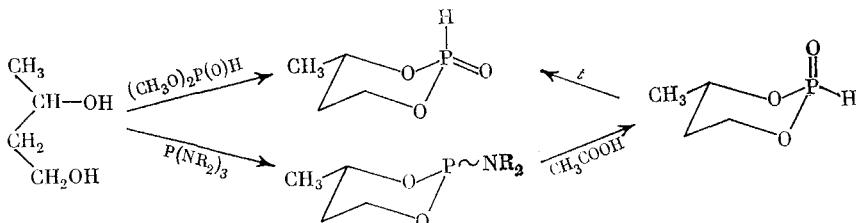
Особым случаем образования дизамещенных эфиров фосфористой кислоты является гидролиз α -кетофосфонатов⁵⁹ и их иминов⁶⁰. Мало изучен, но перспективен для промышленности синтез диалкилфосфитов на основе белого фосфора, спирта и кислорода⁶¹.

Алкилен(арилен)фосфиты. Упоминание о первых представителях кислых циклических фосфитов относится к началу столетия, однако их последовательное изучение стало проводиться только в последние годы, когда удалось синтезировать симметричные и несимметричные 5—8-членные системы, являющиеся производными гликолов, двухатомных фенолов и более сложных полиолов. Наиболее подробно исследованы эфиры 1,3-диолов — 1,3,2-диоксафосфоринаны. Внимание к ним определяется их химическими и стереохимическими особенностями, а также структурной близостью к некоторым биорегуляторам⁶².

Обычно для получения простейших и функционально-замещенных производных применяют переэтерификацию^{63—66}. Популярным является и другой подход, основанный на модификации циклических производных, содержащих трехкоординированный атом фосфора. Для этого используют гидролиз хлорфосфитов^{67—71} и средних моно-⁷² и бициклофосфитов⁴², ацидолиз амидофосфитов^{63, 64, 66, 73}, аминолиз пирофосфитов⁷⁴. В ряде случаев синтезы целесообразно проводить через термически лабильные трет-бутильные интермедиаты^{47, 75, 76}.

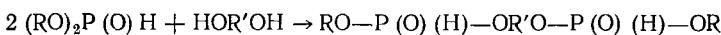
Следует отметить, что при синтезе замещенных алкиленфосфитов должны учитываться стереохимические факторы, связанные с возможностью образования геометрических изомеров. Существенным успехом

является разработка направленных методов получения изомеров. Например, 1,3-бутиленфосфит при получении его методом переэтерификации образуется главным образом в виде *цис*-изомера, а методом ацидолиза 1,3-бутиленамидофосфитов — в виде *транс*-изомера. Последний изомер неустойчив и при нагревании меняет свою конфигурацию⁶³:

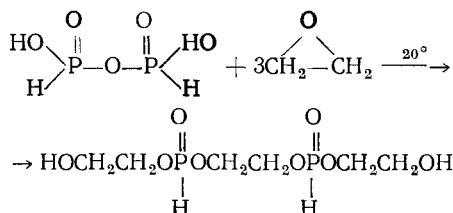


Ориентация фосфорильной группы и другие структурные факторы рассматриваемых циклов исследованы методом ПМР^{63, 64, 66, 68, 69, 77, 78}, дипольных моментов^{63, 77}, ИК-спектроскопии^{69, 79} и рентгеноструктурного анализа⁸⁰. Кроме того, количественно изучены некоторые аспекты динамики 1,3-алкиленфосфитов: переход лабильных геометрических изомеров в стабильные^{42, 69, 81}, конформационное равновесие симметричных форм^{79, 82}. Установлено также, что геометрические изомеры 1,2-алкиленфосфитов не склонны к легкому переходу форм⁷⁰. Таким образом, между пяти- и шестичленными циклическими ГФС существует заметное различие.

Алкилендиfosфиты. Исследование алкилендиfosфитов только началось. Впервые эти соединения синтезированы методом переэтерификации⁸³:



Показаны возможности технического использования алкилендиfosфитов^{84, 85}. Оригинальная реакция, приводящая к одному из важных продуктов, осуществлена на основе пирофосфористой кислоты и окиси этилена⁸⁶:

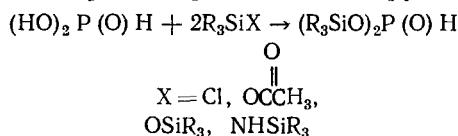


Полиалкиленфосфиты и фосфиты полигидроксилсодержащих полимеров. Олиго- и высокомолекулярные кислые фосфиты предложено получать при взаимодействии эквимолярных количеств простейших диалкилфосфитов и гликолов^{87–90}. В зависимости от величины алкиленового радикала процесс развивается по-разному: либо сразу образуется полиэфир, либо первично возникает алкиленфосфит, который далее полимеризуется. К сожалению, многие закономерности этой перспективной реакции еще не выяснены.

Частным, но важным способом создания рассматриваемых полиэфиров является термолиз ди- β -хлорэтилфосфита. Предполагается, что сначала происходит циклизация до этиленфосфита, а далее — его уплотнение⁹¹. Полипереэтерификация была распространена и на триолы, тетраолы и гекситы^{93, 94}. Некоторые из полифосфитов гекситов предложено использовать в качестве присадок к трансформаторным маслам⁹⁴.

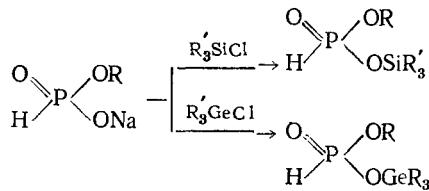
Кислые высокомолекулярные фосфиты другого типа получены фосфорилированием гидроксилсодержащих полимеров простейшими ГФС. Существенно, что эти фосфорилирующие средства обладают большей реакционной способностью, чем соответствующие производные пятивалентного фосфора. Особые преимущества эти реагенты имеют перед разнообразными фосфохлоридами, являющимися популярными фосфорилирующими средствами для низкомолекулярных спиртов и полиолов, так как при их использовании не выделяется хлористый водород, деструктирующий или модифицирующий многие полимеры. Наиболее подробно исследовано фосфорилирование целлюлозы. Для этого предложено использовать диалкилфосфиты⁹⁵⁻⁹⁷,monoалкилфосфиты^{96, 97} и фосфористую кислоту⁹⁷. Полифосфиты, как и другие продукты полимераналогичных превращений, не являются химически гомогенными. Подобно целлюлозе фосфорилируются амилопектин⁹⁸, лигнин⁹⁹, полиаллиловый спирт¹⁰⁰, поливиниловый спирт¹⁰¹, новолачные смолы¹⁰².

Триалкилсилилфосфиты. Силилфосфиты являются определенными аналогами алкилфосфитов. Их синтез обычно осуществляется на основе фосфористой кислоты и разнообразных силилирующих средств¹⁰³⁻¹⁰⁶:



Не рекомендуется использовать избыток силилирующих реагентов, так как могут образовываться средние силилфосфиты. Интересным и препартивно удобным вариантом этой реакции является взаимодействие фосфористой кислоты с триалкилсиланами в присутствии коллоидного никеля¹⁰⁷. *Бис*-Силилфосфиты можно синтезировать алкоголизмом или силолизом *трис*-силилфосфитов¹⁰⁸, а также окислением *бис*-силилгипофосфитов¹⁰⁹.

Силилалкилфосфиты образуются при взаимодействии моноалкилфосфитов с гексаалкилдисилоксанами¹¹⁰ и триалкилхлорсиланами¹⁰⁵. Аналогично получаются германиевые производные¹⁰⁵:

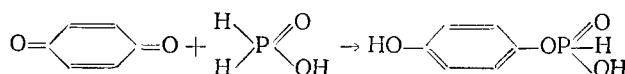


б) Монозамещенные эфиры

Монозамещенные эфиры фосфористой кислоты известны давно, но их активное исследование началось только в последние годы. Вероятно, этому способствовало открытие интересных возможностей их использования в биоорганическом плане, а также при решении практических задач (см. например¹¹¹). В связи с тем что фосфористая кислота этерифицируется по первой и второй гидроксильным группам с различными скоростями, удалось разработать простой и удобный метод синтеза моноалкилфосфитов²⁸. В отличие от спиртов, фенолы плохо этерифицируют фосфористую кислоту¹¹². При работе со сложными соединениями (например, нуклеозидами) фосфорилирование целесообразно проводить в присутствии конденсирующих средств: карбодиимида³⁹

или сульфохлоридов¹¹³. Фосфористая кислота может превращаться в моноалкилfosфиты при нагревании с алкилгалогенидами³⁸ или трет-бутиловыми эфирами¹¹⁴.

Способами синтеза моноалкилfosфитов являются также переэтерификация^{31, 96} и присоединение фосфорноватистой кислоты к хинонам¹¹⁵:

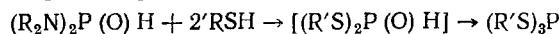


В качестве исходных соединений при получении моноалкилfosфитов часто используют соответствующие дизамещенные эфиры, которые деалкилируются нуклеофилами^{58, 116} или фосфористой кислотой¹¹¹.

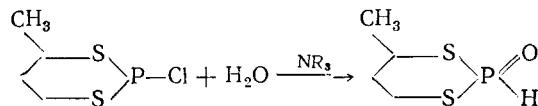
Другой подход к синтезу монозамещенных эфиров фосфористой кислоты основан на использовании производных трехкоординированного фосфора. Так, предложено гидролизовать хлорангидриды Меншуткина, в том числе в ряду нуклеозидов^{117–119}, или обрабатывать их трет-бутиловым спиртом^{120, 121}. Осуществлен также гидролиз средних fosфитов¹²², диамидоfosфитов¹²³ и соответствующих им спирофосфранов¹²⁴.

в) Тиоловые эфиры

Соединения вида $(RS)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ и $(RS)(\text{RO})\text{P}(\text{O})\text{H}$ начали исследоваться только в 70-ые годы, причем сразу же было показано их принципиальное отличие от других ГФС. Описана попытка синтеза дитиоловых эфиров меркаптолизом тетраалкилдиамидоfosфитов; продуктами оказались средние тритиоловые эфиры, которые образовывались в результате диспропорционирования дитиоловых^{24, 125}:

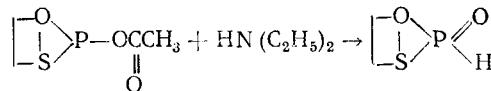


Искомые вещества образуются при гидролизе диалкилдитиолохлорfosфитов^{26, 125}. Наиболее четкие результаты получены при работе с циклическими дитиолами¹²⁵.



Циклические дитиолохлориды превращаются в ГФС также и при обработке трет-БиОН¹²⁶. Предполагается, что диэтилдитиолофосфит возникает при гидролизе триэтилтритиолофосфита¹²⁷.

Среди монотиолоfosфитов исследовано только одно соединение — этиленмонотиолофосфит. Его синтезировали гидролизом соответствующего хлорида¹²⁸ и родственными реакциями, например^{128, 129}:

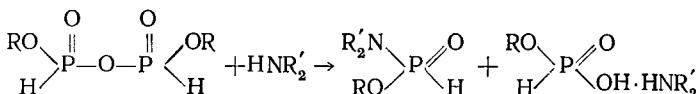


г) Амиды

В химическом отношении очень интересными являются ГФС с фосфамидной связью. В настоящее время известны разнообразные производные этого класса: $(\text{R}_2\text{N})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$, $(\text{R}_2\text{N})(\text{R}'\text{O})\text{P}(\text{O})\text{H}$, $(\text{R}_2\text{N})(\text{HO})\text{P}(\text{O})\text{H}$. Многие диамиды фосфористой кислоты удается получать методом переамидирования²⁴. Однако простейшие производные чаще всего синтезируют гидролизом¹³⁰ или ацидолизом^{130, 131} полных амидов фосфористой кислоты. Имеются данные по получению рассмат-

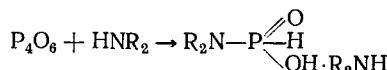
риваемых веществ из триамидов и пропиолактона¹³², а также из диаминосилофосфитов и спиртов¹³³. Циклические амиды предложено синтезировать гидролизом⁶⁶ или обработкой трет-бутанолом¹³⁴ соответствующих хлорангидридов. Опубликованы данные о стереохимии этих циклов¹³⁵. Соли диамидофосфористых кислот образуются при восстановлении полных амидов фосфорной кислоты щелочными металлами¹³⁶.

Эфирамиды фосфористой кислоты получены методом переамидирования их простейших представителей²³, частичным алкоголизмом диамидов²⁴ и аминолизом ангидридов, содержащих гидрофосфорильную группу¹³⁷, например:



В соответствии с другой синтетической линией к эфирамидам можно перейти гидролизом эфирамидохлорангидридов^{137, 139} или диамидоэфиров^{23, 138, 139} фосфористой кислоты, а также алкоголизмом ангидридов аминофосфористых кислот⁵⁴.

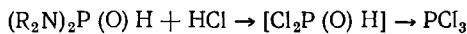
Моноамиды фосфористой кислоты описаны только в одном патенте¹⁴⁰:



д) Галогенангидриды

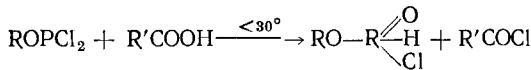
В обзора по химии фосфора еще не анализировались данные, относящиеся к синтезу галогенангидридов фосфористой кислоты, содержащих гидрофосфорильную группу. По-видимому, предполагалось, что в силу неустойчивости эти вещества не могут существовать. Тем не менее такие галогенангидриды получены.

Описаны попытки синтеза дихлорфосфористой кислоты действием HCl на диамиды фосфористой кислоты; выделенный продукт оказался треххлористым фосфором. Очевидно, первичное вещество в условиях реакции диспропорционировалось подобно другим ГФС с электроакцепторными группами²⁴:



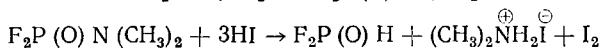
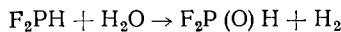
Другой вариант синтеза дихлорангидрида заключается в обработке PCl_3 диэтилфосфитом; образование вещества фиксировано методом ЯМР при -40° ¹⁴¹.

Очень интересный результат недавно получен в работе¹⁴²:

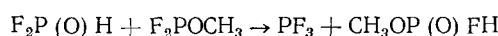


Хлорфосфит 2',3'-изопропилиденаденозина синтезирован селективным гидролизом соответствующего хлорангидрида Меншуткина; далее продукт окислен и гидролизован до 2',3'-изопропилиденадениловой кислоты¹⁴⁹.

Дифторфосфористая кислота получена окислительно-восстановительными реакциями^{143, 144} и расщеплением ее ангидридов нуклеофильными соединениями^{145, 146}, например



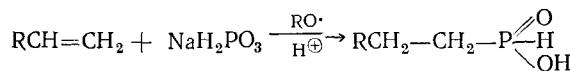
Продукт удалось перегнать (т. кип. 67,7°) и доказать его строение. При хранении диспропорционирует^{145, 146}. Монофторфосфористая кислота и ее дейтериопроизводные получены обработкой PCl_3 водным раствором плавиковой кислоты¹⁴⁷. Кислота легко превращается в устойчивые соли. Метиловый эфир монофторфосфористой кислоты синтезирован по схеме¹⁴⁶:



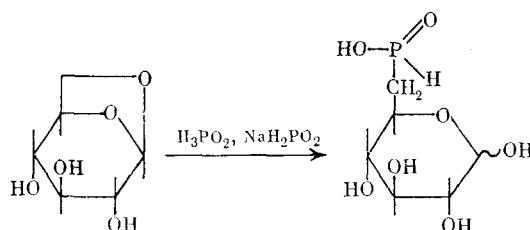
2. Фосфонистые кислоты и их производные

а) Фосфонистые кислоты

Мало изученный, но интересный в химическом отношении и перспективный для практического использования класс соединений составляют фосфонистые кислоты. Алкилфосфонистые кислоты наиболее целесообразно получать радикальным гидрофосфорилированием олефинов^{148–151}:

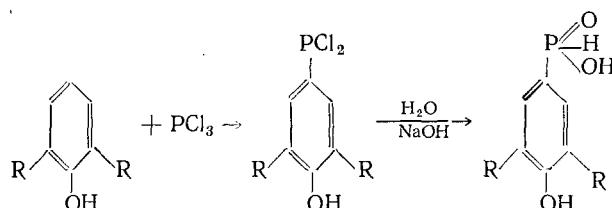


Синтез распространен и на некоторые полимерные фосфонистые кислоты¹⁵², а также функционально-замещенные системы^{153, 154}. Изучено гидрофосфорилирование гетеронепредельных соединений: оснований Шиффа^{155, 156}, гидразонов¹⁵⁷, оксимов¹⁵⁸ и т. д. Некоторые ангидроальдопиранозы (например, левоглюкозан) при взаимодействии с фосфорноватистой кислотой дают 6-дезокси-6-гликофосфонистые кислоты¹⁵³:



По-видимому, процесс включает образование и перегруппировку гипофосфита, подобно реакции полиаллилового спирта с фосфорноватистой кислотой¹⁵⁹.

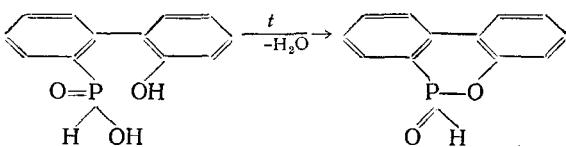
Часто алкил- и арилфосфонистые кислоты получают гидролизом их хлорангидридов и других производных⁶. При необходимости иметь особенно чистые вещества гидролиз следует заменить обработкой трет-бутиanolом¹⁶⁰. Следует отметить, что на основе дихлорангидридов можно получать довольно необычные кислоты; примером тому является синтез¹⁶¹:



Отдельные фосфонистые кислоты образуются при окислении окисей первичных фосфинов или их диспропорционирования¹⁶².

б) Монозамещенные эфиры фосфонистых кислот

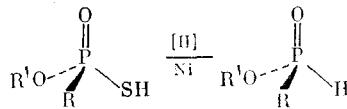
Кислые фосфониты получены этерификацией фосфонистых кислот спиртами²⁸ и полиолами^{150, 163, 164}. В последнем случае фосфорилирование затрагивает преимущественно первичные OH-группы. Этерификация фосфонистых кислот фенолами не описана. Вероятно, в определенных условиях эта реакция возможна, если учесть описанное в^{165–167} превращение:



В preparativном отношении часто удобнее использовать фосфорилирование в варианте переэтерификации. Реакция получила широкое распространение в ряду диолов^{168–170}, три- и тетраолов⁸³, углеводов¹⁷¹ и целлюлозы⁹⁵.

Вторая линия синтеза основана на использовании в качестве исходных соединений производных трехкоординированного фосфора. Чаще всего это дихлорангидриды; их алкоголиз в присутствии аминов получил широкое распространение^{172–174}. Иногда удобно обрабатывать дихлорфосфины эквимолярным количеством спирта (фенола) и трет-бутилола^{175, 176}. Кислые фосфониты образуются также при алкоголизе ангидридов фосфонистых кислот^{54, 55}, гидролизе и ацидолизе средних фосфонитов¹ и амидофосфонитов^{123, 171}.

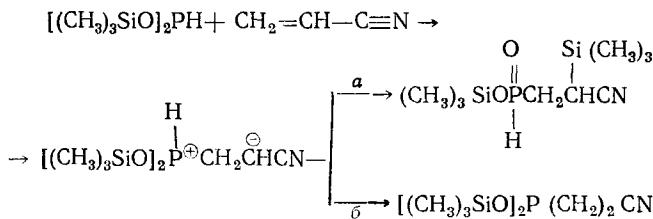
Кислые фосфониты в отличие от большинства классов ГФС, часто получают на основе производных P(V). Для этого можно использовать деструктивные реакции: гидролиз иминофосфонатов⁶⁰, фотохимический алкоголиз фосфоленооксидов^{177, 178}. Очень оригинальным является восстановление кислых тиофосфонатов водородом над никелем Ренея. На основе этой реакции разработан стереоселективный метод получения оптически активных соединений¹⁷⁹:



Аналогично происходит деселенирование сelenофосфонатов^{180, 181}. Оптически активные фосфониты можно получить стереоспецифической инклюзией на циклодекстранах¹⁸².

Кремниевые^{105, 106, 183}, германиевые¹⁰⁵ и сурьмяные¹⁸⁴ аналоги кислых фосфонитов предложено синтезировать на основе фосфонистых кислот и соответствующих элементоорганических галогенидов. Более сложные соединения этого типа с дополнительными функциональными группами образуются из дисилилгипофосфитов и карбонильных соединений^{185, 196} или акрилонитрила¹⁸⁷. Последняя реакция видимо начинается с образо-

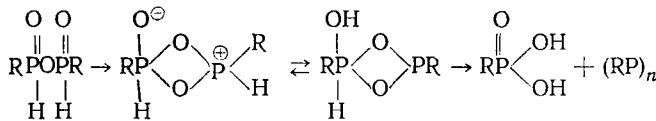
вания аддукта, который далее может превращаться в двух направлениях — *a* и *b*:



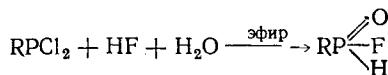
При низких температурах скорости реакции *a* и *b* соизмеримы, при повышенных $k_a > k_b$.

в) Монозамещенные амида и галогенангидриды фосфонистых кислот

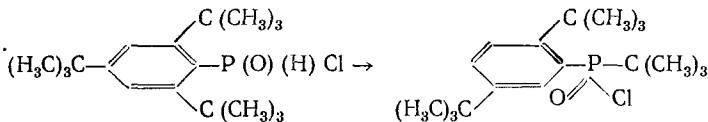
Эти вещества изучены очень мало. Монаамиды можно синтезировать частичным гидролизом¹⁷¹ или ацидолизом¹³¹ полных амидов. Последняя реакция обычно осложняется ангидризацией¹²¹. Полученный ангидрид неустойчив; он диспропорционирует по схеме:



Монофторангидриды фосфонистых кислот недавно получены очень простым способом¹⁸⁸:

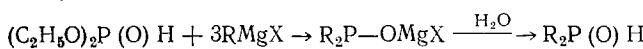


Эти соединения перегоняются без разложения. Соответствующие хлориды образуются при ацидолизе алкилдихлорфосфинов^{189, 190}. Они малоустойчивы и легко дегидрохлорируются, что еще раз подчеркивает различие фосфохлоридов и фосфофторидов. Хлорангидрид 2,4,6-трис(*трет*-бутил)фенилфосфонистой кислоты проявляет свою неустойчивость в изомеризации¹⁹¹:



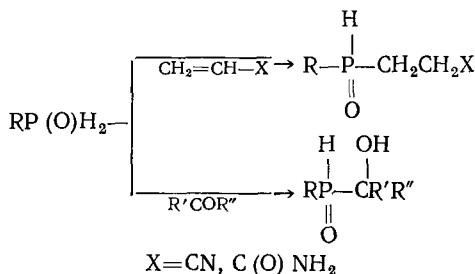
3. Фосфинистые кислоты

В лабораторной практике удобно получать диалкил- и диарилфосфинистые кислоты на основе простейших диалкилфосфитов и реактивов Гриньяра^{1, 192, 193}:



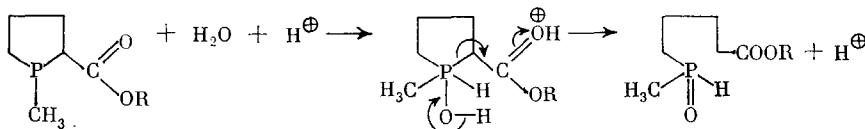
Несимметричные фосфинистые кислоты образуются по аналогичной схеме из кислых фосфонитов. В случае использования оптически активных фосфонитов удалось осуществить стереонаправленный синтез¹⁹⁴.

Баклер и Эпштейн¹⁶² провели серию синтезов на основе окисей первичных фосфинов и олефинов, в том числе функционально-замещенных, а также карбонильных соединений:



Последняя реакция распространена недавно на синтез фосфинистых кислот в ряду фосфоринанов¹⁹⁵.

Большая серия работ посвящена получению фосфинистых кислот из соединений, уже содержащих основной скелет молекулы. Так, показано, что диметилтиофосфинистая кислота гидролизуется щелочью до диметилфосфинистой кислоты¹⁹⁶. Отметим необычность этого гидролиза — тиофосфорильная группа тиоокисей третичных фосфинов не превращается в фосфорильную в аналогичных условиях¹⁹⁶. Хорошо изучен гидролиз хлорангидридов^{60, 161, 197–199}, ангидридов²⁰⁰, эфиров^{197, 201}, амидов¹⁹⁷, термолиз трет-бутиловых эфиров фосфинистых кислот²⁰². Подробно исследован окисление вторичных фосфинов^{203, 204}. К рассматриваемым превращениям можно отнести и кислый гидролиз такого циклического фосфина²⁰⁵:



Еще одна группа работ посвящена получению фосфинистых кислот из производных Р(V). Для этого предложено восстановление эфиров фосфиновых кислот литийалюминийгидридом¹⁹⁴ либо десульфирование (деселенирование) тио(селено)фосфиновых кислот никелем Ренея; при использовании оптически активных кислот Михальский²⁰⁶ получил оптически активные продукты. Восстановительные процессы на основе окисей третичных фосфинов могут сопровождаться деструкцией Р—С-связи²⁰⁷. Особенно легко деструктируют α -замещенные фосфиноксиды^{60, 208}. Интересно, что при их распаде атом фосфора сохраняет свою конфигурацию²⁰⁸.

В самое последнее время несимметричные фосфинистые кислоты стали рассматриваться как объекты тонких структурных исследований. Так, фенил-*втор*-бутилфосфинистая кислота — соединение с хиральными атомами углерода и фосфора — изучена методом ЯМР, причем зафиксировано наличие двух пар диастереомеров²⁰⁹.

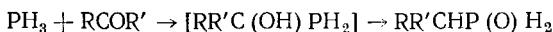
4. Эфиры фосфорноватистой кислоты и окиси первичных фосфинов (дигидрофосфорильные соединения)

Первые представители алкилгипофосфитов синтезировали Кабачник, Шипов и Мастрюкова²¹⁰ при обработке фосфорноватистой кислоты diazoалканами:



Эти вещества получены также взаимодействием фосфорноватистой кислоты с ортокарабонильными соединениями^{211, 212}, средними фосфитами²¹³ или спиртами^{214–216}. Последняя реакция распространена на диолы^{214, 217} и гидроксилсодержащие полимеры^{104, 218}. Недавно показано, что кислые гипофосфиты можно получить путем гидролиза средних²¹⁹. Гипофосфиты, особенно их простейшие представители, крайне лабильны и изменяются при непродолжительном хранении^{210, 213, 219}, однако их можно стабилизировать спиртами^{214, 219}.

Моносилигипофосфиты получены алкоголизмом *бис*-силигипофосфитов и силирированием гипофосфита аммония триалкилхлорсиланами¹⁰⁸. Окиси вторичных фосфинов получены окислением первичных фосфинов перекисью водорода, а также взаимодействием фосфористого водорода с карбонильными соединениями¹⁶²:

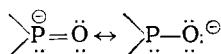


III. ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРОФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Яркий пример функциональной группы с разнообразной и высокой реакционной способностью представляет гидрофосфорильная группа. В связи с этим ГФС стали ключевыми реагентами фосфорорганического синтеза и важными объектами исследований, посвященных теоретическим вопросам реакционной способности. В то же время характер и масштабы развития химии ГФС создали проблему рациональной систематизации их реакций, которые многочисленны и разноплановы. По-видимому, эту работу было бы наиболее целесообразно провести с учетом электронных факторов, определяющих первый акт взаимодействия. С таких позиций можно выделить следующие процессы.

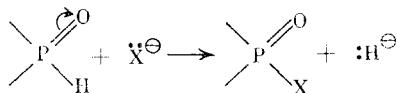
1. Кислотно-основные равновесия и солеобразование. Сюда же относится диадная пристропия.

2. Электрофильные реакции с участием амбидентного аниона

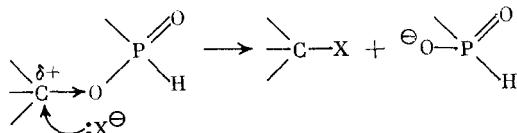


или таутомерной формы ГФС $\text{>} \ddot{\text{P}}-\text{OH}$.

3. Нуклеофильные реакции, проходящие по атому фосфора, несущему частичный положительный заряд:



Заметим, что диалкилфосфиты и подобные эфирные системы имеют другой центр, более открытый для атаки анионом:



4. Радикальные реакции за счет гомолиза P—H-связи.

5. Фосфорилирование, заключающееся во введении гидрофосфорильной группы в молекулу нуклеофильного соединения и сопровождающееся уходом анионидной группы от фосфора. Частным случаем такого фосфорилирования может быть внедрение биполярного реагента по связи X—P.

К сожалению, пока нет еще возможности положить эту схему в основу систематизации литературного материала, так как механизмы многих реакций исследованы мало или являются совсем неясными. Кроме того, имеется большая группа превращений, начальные стадии которых, по-видимому, родственные, а последующие столь различны, что в конечном счете приводят к продуктам разнообразной химической природы. В этих условиях, очевидно, будет оправданной система, ориентирующаяся в первую очередь на механизмы реакций ГФС, но и учитываящая строение продуктов реакций и иные химические обстоятельства. Одним из удобных вариантов такого подхода будет разделение реакций ГФС на следующие группы.

1. Кислотно-основные взаимодействия, включая таутомерию, солеобразование и комплексообразование.
2. Замещение атома водорода гидрофосфорильной группы на углеводородные радикалы и группы.
3. Реакции, не затрагивающие гидрофосфорильной функциональной группы.
4. Реакции, сопровождающиеся понижением координационного числа атома фосфора.
5. Другие реакции гидрофосфорильных соединений.

В эту схему не включены многие распространенные реакции, заключающиеся в замещении групп, связанных с гидрофосфорильной группой, например алкоголиз эфиров, тиоэфиров, амидов или взаимодействие реагентов Гриньяра с диалкилфосфитами. Такие синтезы уже рассмотрены нами в предыдущей главе, как способы перехода от одних ГФС к другим.

1. Кислотно-основные взаимодействия, солеобразование и комплексообразование

а) ГФС как кислоты и основания

Кислотность ГФС экспериментально исследована мало. Грайсон¹⁹² методом потенциометрического титрования изучил несколько арилфосфинистых кислот, используя несопоставимые условия для отдельных образцов. Хэммонд²²⁰ оценил кислотность диэтилфосфита в воде по результатам изотопного обмена*. Модритцер²²¹ методом ЯМР показал близость кислотности дибутилфосфита и этанола в диглиме. Эти работы, выполненные в начале 60-х годов, не привлекли к себе внимания из-за разрозненности и отрывочности данных. Последовательному изучению, по-видимому, препятствовали экспериментальные трудности и низкая кислотность соединений. В самое последнее время Кабачник с сотр.²²² провели фундаментальное исследование кислотности диалкилфосфитов, алкилфосфонитов и фосфинистых кислот методом переметаллизации в диметилсульфоксида. Показано, что константы диссоциации этих ГФС существенно возрастают в перечисленной последовательности. Работа²²² отличается строгой оценкой экспериментальных особенностей предложенного метода и обсуждением возможных погрешностей. Недавно появилась также статья²²³, посвященная изучению кислотности алкиленфосфитов методом потенциометрического титрования пропилатом натрия в пропаноле; сделаны выводы об аномально-высокой кислотности и других неожиданных химических обстоятельствах. К сожалению, в статье дано настолько сжатое изложение существа

* Изучение кинетики дейтерообмена использовалось для сопоставления кислотности отдельных видов ГФС^{194, 198, 224}.

эксперимента, что оценить его крайне затруднительно. Данные о неожиданно низкой кислотности диметилfosфита в его Р(III)-форме сообщены в работе²²⁵.

Своебразный подход к оценке кислотности ГФС базируется на определении $J_{\text{F}-\text{H}}$ в спектрах ЯМР, которые зависят от *s*-характера орбитали фосфора, принимающей участие в образовании связи ²²⁶⁻²²⁸. Кислотность диалкилфосфитов проявляется и во взаимодействии их с триалкилфосфитами, что определено термографически ²²⁹.

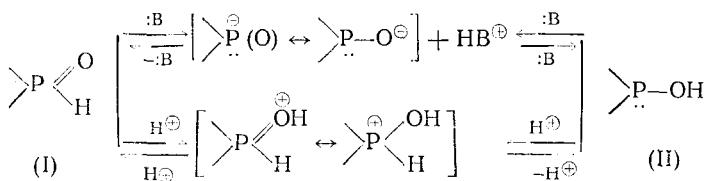
Основность ГФС исследована мало. В работе²³⁰ установлен факт протонирования диалкилфосфитов фторсульфоновой кислотой по кислороду фосфорильной группы; контроль процесса осуществлялся методом ЯМР. Значительно легче протонируются фосфинистые кислоты; так, первый член их ряда образует хлоргидрат, устойчивый при 50°¹⁹⁹.

Многие ГФС образуют комплексы с α -циангидрином и другими кислотными спиртами, что проявляется в существовании азеотропов²³¹, а также с фенолами и другими веществами, содержащими подвижный атом водорода^{228, 232-234}. Устойчивость фенольных комплексов позволяет судить об электронном влиянии заместителей в исследуемых соединениях. Этот вопрос рассмотрен в работе²³⁴, где показаны особенности различных классов ГФС. Метод позволяет выявить влияние стереохимических факторов. Так, показано²³⁴, что в шестичленных циклических фосфитах устойчивость комплексов определяется ориентацией фосфорильной группы. Определенные суждения о кислотно-основных свойствах диалкилфосфитов и некоторых других ГФС можно сделать на основании изучения изотопного эффекта в химических сдвигах спектров ЯМР^{40, 235, 236}.

В связи с обсуждением кислотно-основных свойств ГФС следует обратиться и к их самоассоциации. Установлено, что этот процесс существенно зависит от строения, а иногда и от стереохимии веществ. Диалкилфосфиты практически не самоассоциируют^{232, 234}. Алкиленфосфиты, напротив, часто образуют димерные комплексы^{67, 234, 237, 238}. Интересно, что шестичленные циклические фосфиты с экваториальной фосфорильной группой дают более устойчивые ассоциаты, чем геометрические изомеры с аксиальной фосфорильной группой²³⁴. Значительно сильнее, чем фосфиты, самоассоциируют тиолофосфиты¹²⁵.

б) Таутометрия ГФС

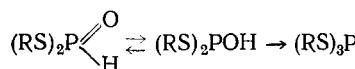
Диадная прототропия ГФС, изучение которой составляет одну из классических проблем фосфорорганической химии, подробно рассмотрена в ряде обзоров и монографий (см. например^{239, 240}). Она является катализитическим процессом, ускоряющимся кислстами и основаниями:



Наиболее исследованы диалкилфосфиты, которые в равновесии представлены почти исключительно формой (I). Кинетические данные дейтерообмена позволили определить концентрацию формы (II); она достигает значения $10^{-4}\%$. ГФС, содержащие заместители более электроотрицательные, чем OAlk, должны содержать более заметные

концентрации формы (II); вероятно, это относится уже к алкиленфосфитам. Имеется указание, что в ИК-спектре 2,3-бутиленфосфита обнаружена полоса кислотного гидроксила⁷². Сообщено²²³, что серия пяти- и шестичленных алкиленфосфитов отнесена к реальным прототропным системам на основании данных потенциометрического титрования. Однако хотелось бы отметить предварительный характер цитированных работ.

Циклический этилентиолофосфит содержит значительную концентрацию формы (II)¹²⁸. Диалкилдитиолофосфиты, по-видимому, содержат, настолько большое количество формы (II), что самопроизвольно симметризуются в тритиолофосфиты^{24, 26, 125}:



Подобным образом превращаются *бис*-тиокарбамоилдитиолофосфиты²⁴¹, а также дихлорангидрид фосфористой кислоты²⁴. Отметим, что дифторангидрид фосфористой кислоты довольно стабилен¹⁴⁶. Такое положение соответствует принципам прототропии: суммарное электронное влияние фтора на полярность Р—Н-связи меньше, чем хлора; следовательно, у хлорида будет большая концентрация формы (II), которая и подвергается диспропорционированию.

Наиболее высокая концентрация формы (II) (практически 100%) отмечена для *бис*-трифторметилфосфинистой кислоты²⁰⁰. В этом случае благодаря устойчивости Р—С-связи диспропорционирование не имеет места. К сожалению, синтетические исследования в области фторированных фосфинистых кислот крайне ограничены. Еще не получены пента- и тетрафторпроизводные диметилфосфинистой кислоты, которые, можно думать, будут содержать соизмеримые концентрации форм (I) и (II).

в) Солеобразование и комплексообразование

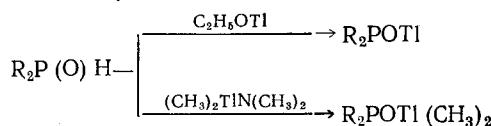
В монографической и обзорной литературе по фосфорорганической химии сложилась традиция специально не выделять синтез и свойства металлических производных ГФС. Обычно они рассматриваются только как интермедиаты в некоторых стандартных реакциях. В настоящее время внимание к таким производным, особенно комплексам переходных металлов, резко возросло. Выяснены специфические структурные факторы, обнаружено катализическое действие²⁴²⁻²⁴⁴.

Металлические производные ГФС можно подразделять на соли и комплексы, однако здесь не всегда имеется резкая граница. В то же время применяется другая классификация, основанная на учете места преимущественной локализации атомов металла — у кислорода или фосфора; последний вариант принят в данной работе.

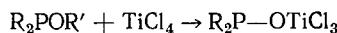
Производные по кислороду. Щелочные металлы, их гидриды и алкоголиаты образуют с ГФС соли, в которых атом фосфора обычно обладает координационным числом «три»²⁴⁵*. Солеобразование не сопровождается изменением конфигурации молекулы^{206, 246, 247}. Различные ГФС реагируют с металлами с различными скоростями. В числе наиболее реакционноспособных веществ отметим диалкилфосфиты²⁰⁸, а пассивных — тетраалкилдиамиды фосфористой кислоты²⁴⁸. Однако последние при обработке реактивами Гриньара гладко дают магниевые соли^{193, 248}, построенные по фосфитному типу.

* Недавно появилось сообщение, что направление связывания натрия может определяться характером растворителя. В спирте натрий связан с фосфором²⁰⁹.

В работах Вальтера синтезированы производные Ti(I) и Ti(II) фосфинистых кислот^{197, 249, 250}:

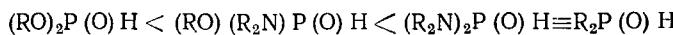


Исследованы Ti(IV)-производные фосфинистых кислот*. Они получены с использованием не ГФС, а их производных — эфиров²⁵¹ или ангидридов²⁵²



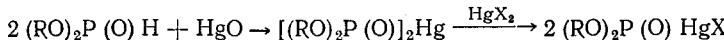
ГФС образуют разнообразные комплексы за счет кислорода фосфорильной группы. Так, диалкилфосфиты дают интересные аддукты с BF_3 ²⁵³.

Авторы работ^{254—257} систематически исследовали комплексы ГФС с галогенидами олова, применяя различные физические методы. Установлено, что склонность к комплексообразованию определяется строением лигандов:



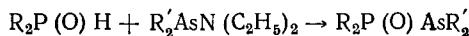
Описаны и комплексы диалкилфосфитов с ураном²⁵⁸. Строение этих соединений, как и многих других, доказано путем сопоставления ИК- и ЯМР-спектров продуктов с соответствующими спектрами исходных веществ.

Производные по фосфору. Подробно изучено Р-меркурирование ГФС. Бифосфорильные системы образуются при взаимодействии диалкилфосфитов с окисью ртути. Если в реакционную смесь добавить галогениды ртути, то выделяются галогенмеркурпроизводные^{259, 260}:

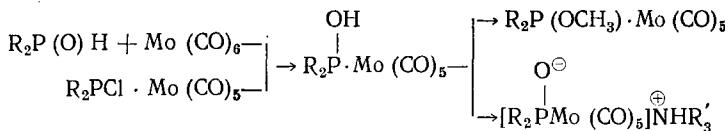


Строение полученных соединений доказано методами ЯМР, рентгеноструктурного анализа^{260, 261}.

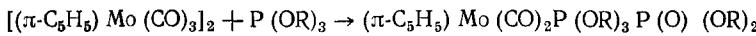
На примере фосфинистых кислот осуществлено арсенирование²⁴⁹:



Молибденовые комплексы синтезированы из фосфонистых кислот и $\text{Mo}(\text{CO})_6$, а также щелочным гидролизом хлорфосфиновых комплексов пентакарбонила молибдена. В этих соединениях фосфор связан с кислым гидроксилом, который может метилироваться диазометаном или образовывать соли с третичными аминами²⁶²:



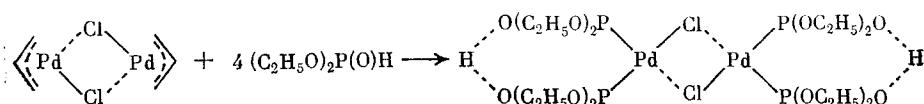
Более сложные комплексы молибдена с остатками диалкилфосфитов получены на основе средних фосфитов, претерпевших реакции типа арбузовской перегруппировки:



Аналогично превращаются и средние фосфониты²⁶³:

* Попытки получения комплексов из диалкилфосфитов и TiCl_4 привели к деструктивным реакциям²⁵⁴.

В последние годы при исследовании металлизированных ГФС сложилась тенденция уделять больше внимания производным элементов VIII группы. Впервые строгие структурные данные получили авторы работ²⁶⁴. Они показали, что диалкилфосфиты образуют комплексы с простейшими солями палладия таким образом, что новая связь возникает между металлом и атомом фосфора, несущим свободный гидроксил. В дальнейшем были показаны новые возможности этого процесса^{243, 265}. Так, бис-*п*-аллилпалладийхлорид при взаимодействии с диэтилфосфитом дает комплекс без нарушения хлоридных мостиков *:

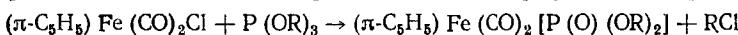


Полученное вещество восстанавливается натрийборгидридом до одноядерного комплекса, который является катализатором гидрирования ацетиленов, диенов, ароматических нитросоединений²⁴³. Недавно синтезированы аналогичные комплексы на основе геометрических изомеров 1,3-бутиленфосфита. Оказалось, что комплексообразование не изменяет конфигурацию атома фосфора. Стереоизомерные комплексы различаются между собой по ряду свойств. Восстановлением первичных комплексов можно перейти к новым — гидридным, каталитическая активность которых заметно определяется их геометрией²⁴⁴.

Подобно палладиевым, получают комплексы платины. Их предложено синтезировать, исходя из диалкил(арил)фосфитов, фосфинистых кислот^{265, 267, 268} или фосфонитов²⁶⁹.

Комплексы кобальта получены на основе кобальтоцена и диалкилфосфитов; строение их определено методом рентгеноструктурного анализа²⁷⁰. При обработке кислотами комплекс теряет один атом кобальта, на место которого в дальнейшем можно ввести другой металл с образованием полиметаллических систем^{270, 271}. Иной вид комплексов синтезирован при взаимодействии диметилглиоксимных производных кобальта с триметилфосфитом. Процесс сопровождается деметилированием эфира и комплексообразованием кобальта по фосфору²⁷².

Диалкилфосфитные²⁷³ и фосфинистые¹⁹⁷ комплексы дициклопентадиенилкарбонилжелеза предложено получать из соответствующих средних эфиров с использованием реакции типа Арбузова, например:



Наиболее сложны по своему строению комплексы рутения. Часто необычны и пути их образования. Так, взаимодействие $Ru_3(CO)_{12}$ с триарилфосфитами сначала приводит к частичному вытеснению окиси углерода. Дальнейшее нагревание реакционной смеси сопровождается *ортого*-металлизированием и деградацией фосфитного лиганда^{274, 275}.

Заканчивая рассмотрение комплексов ГФС, отметим, что они образуются и при взаимодействии диэтилфосфита с дьюаровским тетра(трифторметил)тиофеном, причем комплексообразование связано с изомеризацией тиофена в обычную форму²⁷⁶. Заслуживают внимания и комплексы диалкилфосфитов с перекисью водорода²⁷⁷.

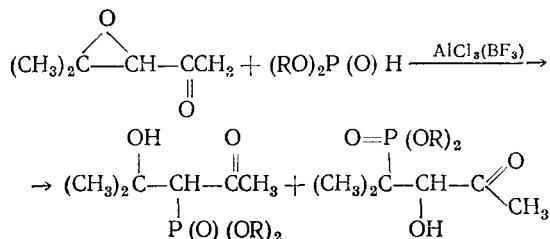
* Изучение спектров ЯМР этого и подобных соединений проведено в работе²⁶⁸.

2. Замещение атома водорода гидрофосфорильной функциональной группы

а) Электрофильные реакции

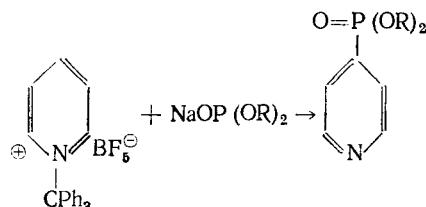
Алкилирование и родственные процессы. Важным методом алкилирования анионов ГФС является реакция Михаэлиса — Беккера³. Подробно исследована стереохимия реакции и показано, что при алкилировании солей кислых фосфонитов^{246, 247} и фосфинистых кислот²⁰⁶ сохраняется конфигурация атома фосфора. Другая группа работ коснулась проблемы двойственного реагирования анионов ГФС: установлено, что направление алкилирования (Р или О) может определяться химической природой реагентов^{259, 278} и сольватацией аниона²⁷⁹. Исследовано влияние функциональных групп в молекулах на легкость алкилирования анионов ГФС. В частности, обнаружена необычайная легкость взаимодействия α -хлоризоцианатов с диарилфосфитами; реакция проходит без предварительного солеобразования²⁸⁰. То же самое установлено для некоторых окси(амино)бензильных систем^{281—283}. Необычные условия алкилирования обнаружены в случае использования хлорацетата натрия²⁸⁴.

Заслуживают особого внимания превращения ГФС по реакциям типа Михаэлиса — Беккера в присутствии кислых катализаторов. Последние, по-видимому, обеспечивают воспроизведение таутомерной формы ГФС с атомом Р(III). Кроме того, эти катализаторы могут активировать и алкилирующие реагенты. В качестве примера упомянем взаимодействие диалкилфосфитов с эпоксикетонами²⁸⁵:



На первом этапе изучения реакции Михаэлиса — Беккера основное внимание уделялось алкилирующим агентам. В последние годы стали развиваться и исследования фосфорной компоненты. Так, реакция распространена на соли эфироамидов²⁸⁶ и диамидов^{136, 224} фосфористой кислоты. Отмечается, что при алкилировании последних можно пользоваться доступными магниевыми солями¹⁹³, хотя в этом направлении найдены исключения (см. например²⁸⁴).

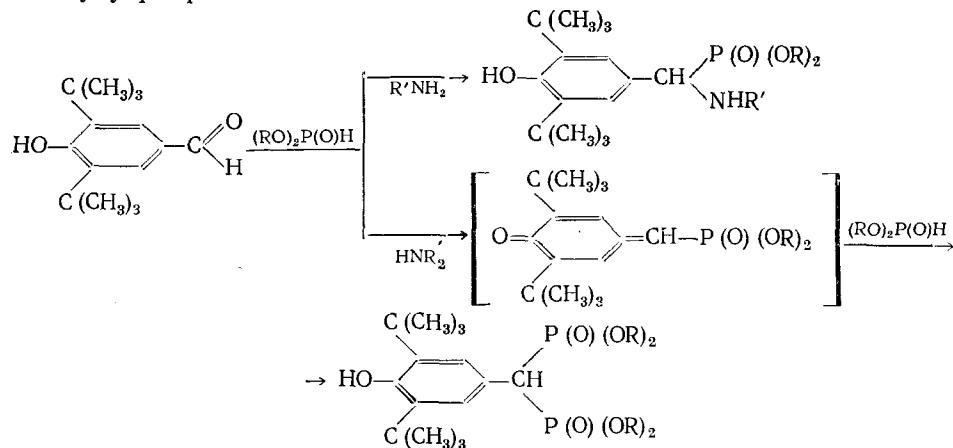
ны исключений (см. например²⁸⁶). Следует упомянуть распространение реакции Михаэлиса — Беккера на область ароматических систем. Иодарилы в жидким амиаке взаимодействуют с солями диалкилфосфитов при облучении светом с $\lambda = 350 \text{ нм}$ ²⁸⁷. Соли N-окисей пиридинина и хинолина и соли пиридиния гетероарилируют анионы диалкилфосфитов^{288—290}, причем для пространственно затрудненных систем отмечена γ -региоселективность²⁹⁰:



В химическом отношении к реакции Михаэлиса — Беккера примыкает взаимодействие диалкилфосфитов с диазоуксусными эфирами в присутствии сульфата меди^{34, 35}. Вероятно, на первом этапе синтеза образуется карбен, который депротонирует фосфит; далее все происходит по классической схеме.

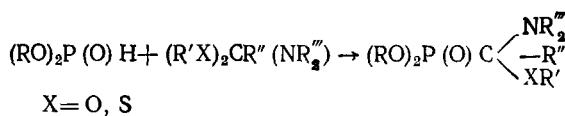
Большая группа работ посвящена α -аминоалкилированию ГФС. В основе их лежит реакция, открытая в начале 50-х годов Кабачником и сотр.²⁹¹ и несколько позднее описанная Филдсом²⁹²; она заключается в одновременном или последовательном действии на аммиак (первичный или вторичный амин) оксосоединения и ГФС. Этот синтетический метод, получивший в литературе название реакции Кабачника — Филдса, нашел широкое и разнообразное использование.

Характеризуя развитие реакции Кабачника — Филдса в последние годы, следует отметить две тенденции. Первая касается применения различных типов ГФС и аминоалкилирующих средств. Показано, что хорошие результаты получены при работе не только с диалкилфосфитами и другими привычными ГФС, но и с диалкилфосфитами, обладающими функциональными группами^{19, 25}, с полифосфитами⁹⁷, моноалкилфосфитами³¹, фосфонистыми кислотами¹⁵⁵, фосфинистыми кислотами^{293—295}, фосфористой кислотой^{296—299}, фосфорноватистой кислотой^{155, 300} и ее эфирами²¹⁶, амидами фосфористой кислоты³⁰¹. В качестве аминоалкилирующих средств использовались уротропин³⁰² и другие циклические аминали³⁰³, оксазолидины³⁰⁴, α -аминоперекиси³⁰⁵, композиции формальдегида с сульфамидаами³⁰⁶, 3-индолальдегида с аминами³⁰⁷ и т. д. Реакция Кабачника — Филдса распространена и на область гидразиноалкилирования¹⁰⁷. Рассматриваемый синтез имеет свои особенности. Так, диалкилфосфиты реагируют с 3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензальдегидом и первичными аминами по общей схеме, а с морфолином и пиперидином иначе. Предполагается, что в этом случае промежуточно образуется хиноидный интермедиат, который присоединяет к себе вторую молекулу фосфита²⁸¹:



Вторая тенденция в использовании реакции Кабачника — Филдса касается решения практических задач. В настоящее время на основе этой реакции созданы важные комплексоны^{9, 10, 296, 297, 308}, пестициды^{309, 310}, антилирены³⁰⁶, полупродукты синтеза гетероциклов³⁹¹ и т. д. Можно также отметить и синтез сложных лактамных антибиотиков, осуществленный на основе α -аминофосфонатов³⁰³.

Определенный интерес представляет α -алкокси- и α -тиоалкоксиаминоалкилирование ГФС^{311, 312}.

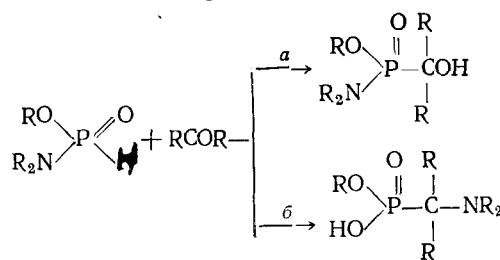


Полученные соединения при взаимодействии с диалкилфосфитами дают аминодифосфонаты. Фосфинистые кислоты с бис-диалкиламиноалкенами превращаются сразу же в аминодифосфинокиси³¹¹. Кислые фосфиты и фосфониты реагируют с ортоэфирами, с образованием α,α -диалкокси-фосфонатов и -фосфинатов^{313, 314}.

Присоединение к полярным ненасыщенным соединениям. Очень плодотворным в синтетическом отношении является алкилирование ГФС полярными ненасыщенными соединениями². Этот тип превращений близок к рассмотренному выше и развивается также по карбониевому механизму.

Присоединение по связи $C=O$. ГФС взаимодействуют с альдегидами и кетонами по схеме α -оксиалкилирования. Благодаря работам Абрамова (реакция названа по его имени) метод нашел широкое распространение. В настоящее время определены основные закономерности^{*} и границы применимости реакции, показана ее стереонаправленность³¹⁵. Процесс, как правило, осуществляется в присутствии оснований, которые превращают ГФС в соответствующие анионы высокой нуклеофильности. Изучение кинетики в этом случае показало третий порядок реакции³¹⁶. В последнее время появились данные о присоединении диметилфосфита по карбонильной группе в присутствии триэтиламина в форме $(CH_3O)_2POH$, а не аниона $(CH_3O)_2PO^-$ ²²⁵. Наряду с обычными основаниями в качестве катализатора могут выступать средние фосфиты³¹⁷. В случае присоединения сильно основных ГФС, например окисей вторичных фосфинов, отмечен случай автокатализа²⁰⁴. При использовании фосфонистых кислот основания не применяются³¹⁹; по-видимому, здесь имеет место кислый катализ, роль которого заключается в поддержании необходимой концентрации формы ГФС с атомом Р(III). Кислотный катализ имеет место и в случае использования нейтральных ГФС^{320, 321}.

Наиболее подробно реакция Абрамова изучена на примере диалкилфосфитов, неполных фосфонитов и фосфинистых кислот². В последние годы стали использоваться и другие классы ГФС: ди-⁸⁴ и поли-^{88, 97, 322} фосфиты; фосфонистые кислоты^{189, 300, 319} и их хлорангидриды^{189, 323}; фосфористая³²⁴, фосфорноватистая³⁰⁰ иmonoалкилфосфористые^{31, 325} кислоты; окиси monoалкилфосфинов¹⁶²; monoалкилглиофосфиты^{211, 326, 327}; дисилилфосфиты³²⁸; дитиолофосфиты^{125, 128}, а также диамиды²⁴¹ и амидоэфиры^{329, 330} фосфористой кислоты. В случае аминов наряду с классической реакцией *a* может реализовываться и аномальная *b*^{241, 330}:



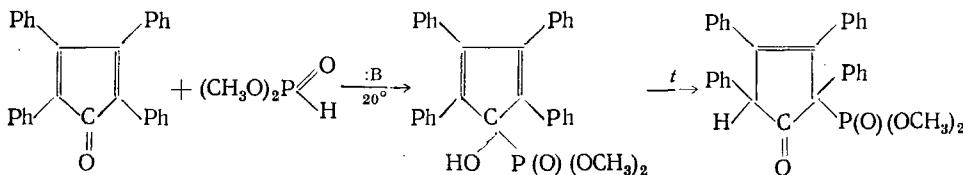
* Не следует забывать, что реакция Абрамова может сопровождаться некоторыми побочными процессами, например³¹⁸ $(C_6H_5)_2POLi + CH_3COCH_3 \rightarrow (C_6H_5)_2P(O)C(CH_3)_2CH_2COCH_3$.

Направлению *a* способствуют основные катализаторы, направление *b* проявляется в их отсутствие. (Дальнейший анализ этой реакции см. ниже)

Установлены некоторые количественные закономерности в скоростях реакции, например, возрастание активности в ряду $(RO)_2P(O)H < < (RO)(R_2N)P(O)H < R_2P(O)H$ ³³¹. Скорости превращения диалкилфосфитов на два порядка выше, чем для фосфористой кислоты³²⁴.

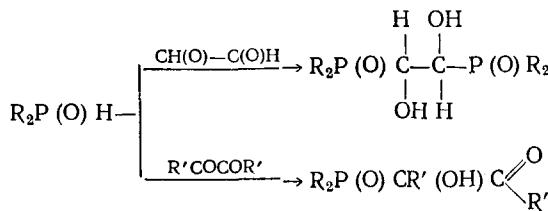
Присоединение ГФС к карбонильным соединениям обратимо. Оно часто сопровождается вторичными процессами. α -Галогенкарбонильные соединения и диалкилфосфиты превращаются через стадию галогенированных α -оксифосфонатов в енолфосфаты; эта реакция была широко исследована и стала применяться в промышленности^{2, 8*}. Перегруппировку негалогенированных оксифосфонатов в фосфатные системы стали изучать значительно позднее². Интересно, что реакция ГФС с карбонильными соединениями в зависимости от количества основного катализатора может сопровождаться фосфонат-фосфатной перегруппировкой либо миновать ее²³³.

Другой вид перегруппировки, сопряженной с реакцией Абрамова, обнаружен при изучении циклонов. Так, тетрациклон и диметилfosфит при 20° в присутствии третичных аминов или алкоголятов дают тетрациклонилfosфонат, который при дальнейшем нагревании изомеризуется в кетофосфонат³³⁴.



Отметим, что дифенилfosфинистая кислота в приведенных выше условиях дает сразу же кетопроизводное³³⁵. Другие закономерности реакции приведены в работах^{336—339}. Дополнительные сложности могут возникнуть в случае высокотемпературных реакций (при 160—180°). Так, при действии аниона дифенилfosфинистой кислоты на бензальдегид и бензоилферроцен образуются олефины и их окиси²⁰⁷. Метилиндандион с диметилfosфитом дает сложные бисиндановые системы³⁴⁰.

Отмеченные выше факты не уменьшают достоинств реакции Абрамова, а свидетельствуют только о ее глубокой изученности. В последнее десятилетие реакция широко использовалась в лабораторной практике. Так, в нее вовлекались разнообразные карбонильные соединения, что позволило развить широкую область химии полифункциональных фосфорорганических систем. Рассмотрим сначала присоединение ГФС к дикарбонильным веществам. Глиоксаль легко образует с фосфинистыми кислотами этилендиокси-бис-фосфинокиси; α -дикетоны реагируют иначе¹⁹⁹:

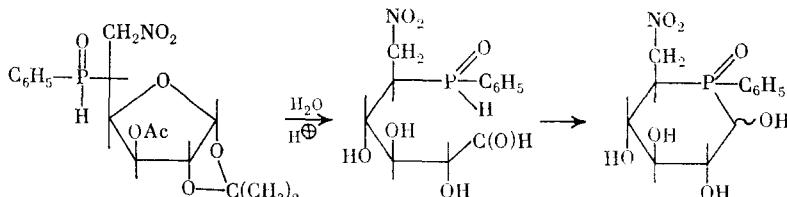


* Другое направление взаимодействия диалкилфосфитов с α -галогенированными карбонильными соединениями используется в синтезе α , β -эпоксифосфонатов³³².

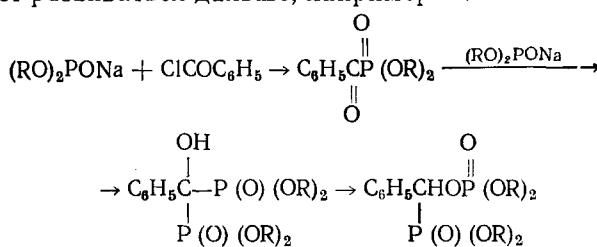
2-Метил- и 2,2-диметилиндандионы-1,3 взаимодействуют с диалкилфосфитами аналогично α -дикетонам^{340, 341}. Некоторые из полученных оксифосфонатов инданового ряда обладают антиконвульсивным действием³⁴¹. Ацетилацетон в этом синтезе дает аддукты 1:1 и 1:2 в зависимости от используемого соотношения реагентов. Аддукт 1:2 легко циклизуется³⁴². γ -Альдегидокетоны и -дикетоны с диалкилфосфитами и фосфинистыми кислотами дают только алкилен-1,4-диоксифосфонаты (фоснинокисли)^{343, 344}.

Путь к другим сложным оксифосфонатам открывает реакция диалкилфосфитов с эпоксикиетонами²⁸⁵. Диоксифосфонаты можно синтезировать из оксикетонов³⁴⁵. Кетокислоты и их эфиры также исследованы в реакции с различными ГФС. При температурном контроле образуются обычные аддукты^{320, 321}, при нагревании — фостоны^{320, 346}. Фостоны получаются и в случае взаимодействия фосфонистых кислот с α, β -непредельными кетонами³¹⁹.

В самые последние годы синтез Абрамова стали использовать в ряду углеводов. В реакцию вводятся либо аль-формы моноз³⁴⁷⁻³⁴⁹, либо циклические кетосахара^{350, 351}. Интересным случаем рассматриваемого направления является перециклизация альдофосфонистой кислоты²⁰⁴:



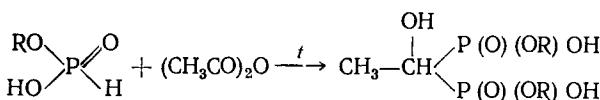
Среди других видов карбонильных соединений подробно изучены хлорангидриды и ангидриды карбоновых кислот. В условиях температурного контроля и при эквимолярном соотношении реагентов хлорангидриды с кислыми фосфитами, фосфонитами и фосфинистыми кислотами дают α -кетофосфорильные производные^{331, 282, 353}. При избытке ГФС реакция может развиваться дальше, например³⁵²:



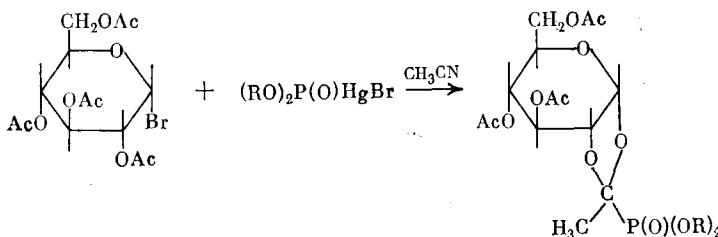
Если в избытке берется хлорангидрид, то он может ацилировать первично образующийся кетофосфонат до фосфоненилового эфира³⁵⁴. Ангидриды карбоновых кислот при взаимодействии с окисями вторичных фосфинов ведут себя аналогично хлорангидридам³⁵⁵. В случае присоединения к ангидридам моноалкилфосфитов отмечено иное развитие процесса — здесь фосфонат-фосфатной перегруппировки не происходит^{356 *}:

* При взаимодействии моноалкилфосфитов с ангидридами карбоновых кислот не всегда образуются системы, сохраняющие фосфоруглеродные связи, на что указывает реакция нуклеозидфосфитов³⁵⁷:

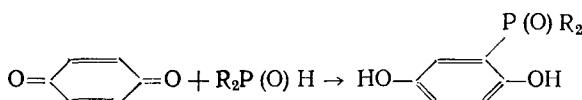




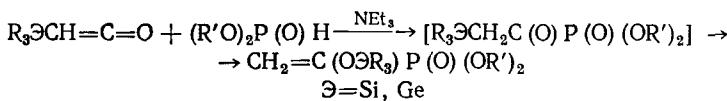
Эфиры карбоновых кислот в обычных случаях не присоединяют ГФС и их соли. Однако, как показал Паулсен²⁵⁹, тетра-O-ацетил- α -D-глюкопиранозилбромид может вступать в реакцию с меркурированными диалкилфосфитами:



В литературе подробно обсужден вопрос о присоединении ГФС к хинонам. При использовании диалкилфосфитов образуются монофосфорилированные гидрохиноны^{358, 359}. Можно предположить, что реакция развивается по классической схеме и дополняется фосфонат-фосфатной перегруппировкой. Аналогично присоединяется к хинону и фосфорноватистая кислота¹¹⁵. В то же время фосфинистые кислоты ведут себя аномально^{360, 361}:



Остановимся на реакциях соединений, в которых карбонильная группа включена в кумулированную систему. Кетен легко реагирует с диалкилфосфитами с образованием α -кетофосфонатов и их енолацетатов². Силилированные и гермилированные кетены взаимодействуют с диалкилфосфитами и фосфинистыми кислотами несколько иначе³⁶²:

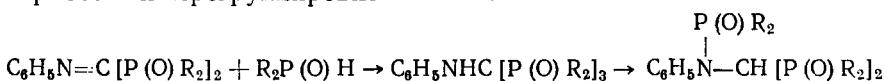


Шире изучено взаимодействие ГФС с изоцианатами. В присутствии основных катализаторов и производных олова диалкилфосфиты образуют карбамоилфосфаты^{2, 90, 363, 364}. Так же реагируютmonoалкилфосфиты³²⁵, кислые фосфониты³⁶⁵, окиси первичных фосфинов¹⁶², магниевые²⁴⁸ и кремниевые³⁶⁶ производные диамидофосфористых кислот. Диалкилфосфиты³⁶⁷, тиолофосфиты¹²⁸ и диамиды фосфористой кислоты^{241, 248, 368} в отсутствие оснований могут реагировать иначе — с сохранением атома Р(III). В других условиях диалкилфосфиты с изоцианатами дают фосфоамидины³⁶⁹.

Присоединение по связи С=Н. ГФС α -аминоалкилируются при взаимодействии с азометинами и подобными веществами. Реакция введена в синтетическую практику главным образом Пудовиком, являющимся автором серии экспериментальных работ и обстоятельного обобщения². В настоящее время проведены исследования по катализу (основному и кислотному) и кинетике реакции, причем установлено влияние на ее скорость следов воды и другие особенности³⁷⁰⁻³⁷².

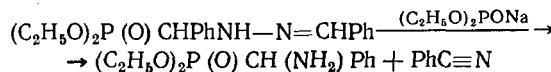
Присоединение ГФС по связи C=N имеет широкое синтетическое значение. Кроме диалкилфосфитов, кислых фосфонитовых и фосфинистых кислот², хорошие результаты дают фосфонистые кислоты¹⁰, фосфорноватистая кислота³⁷³, моноалкилфосфиты³²⁵, диамиды фосфористой кислоты^{248, 301}. В реакции использованы разнообразные основания Шиффа, в том числе с функциональными группами, например^{374, 375}, производные ферроцена³⁷⁶, углеводов^{349, 377}, иминохлориды³⁷⁸, ацилимины³⁷⁹, аллоксимины³⁸⁰, хлорацилимины²⁸⁰ и т. д. Обычно системы с дополнительными функциональными группами мало чем отличаются от простейших азометинов, однако в ряде случаев возникают сложности. Так, салицилальдимины часто дают плохие результаты при взаимодействии с диалкилфосфитами³⁸¹, что, по-видимому, связано с электронным влиянием *o*-ОН-группы (ср. с²⁵¹).

Присоединение ГФС к азометинам, сопровождающееся накоплением нескольких электроноакцепторных групп у одного атома углерода, может привести к перегруппировке^{378, 382–384}:



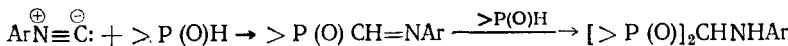
Подобная перегруппировка происходит и с α -аминофосфонатами, если их предварительно превратить в Na- или K- (но не Li-) производные³⁸⁵.

Интересны синтезы на основе систем, содержащих две азометиновые группы — бис-оснований Шиффа¹⁵⁶, гидробензамида³⁸⁶, гидразонов³⁸⁷, тозилгидразонов³⁸⁸, азинов. В последнем случае кислые фосфиты, фосфониты, гипофосфиты образуют аддукты состава 1:1 и 1:2^{387, 389, 390}. Отдельные публикации, относящиеся к этому направлению, например³⁹¹, вызывают возражения. Наблюдаемое образование α -аминофосфонатов можно объяснить бензонитрильным распадом гидразонов, получающихся на первом этапе синтеза:

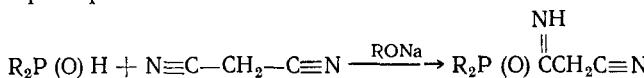


В синтетическом отношении представляет бесспорный интерес присоединение ГФС к оксимам. Есть указание об осуществлении этой реакции, однако в более поздней работе³⁹² такая возможность отрицается.

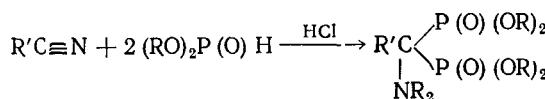
Остановимся на реакциях ГФС с системами, содержащими тройную связь между атомами азота и углерода. Диалкилфосфиты и фосфинистые кислоты взаимодействуют с арилизонитрилами³⁸⁰:



Нитрилы присоединяют фосфонистые кислоты в присутствии оснований^{393–396}, например

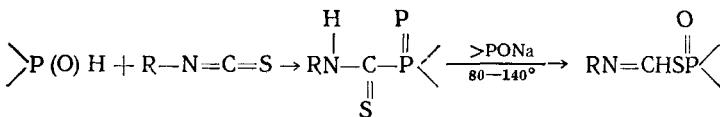


Вторая нитрильная группа не затрагивается. Возможность присоединения диалкилфосфитов к нитрилам оценивается по-разному: в³⁹⁴ описывается отрицательный результат, а в более поздней работе³⁹⁷ — положительный:

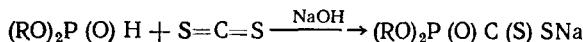


Важным фактором, влияющим на ход реакции, является кислый катализ; к сожалению, кислоты вызывают ряд осложнений, которые затрудняют оценку препаративных достоинств метода.

Присоединение по связи $C=S$. В литературе описано присоединение ГФС к изотиоцианатам^{2, 398, 325}. Эта реакция напоминает соответствующий синтез с изоцианатами, но в некоторых отношениях отличается от него³⁶⁶. В ряде случаев присоединение диалкилфосфитов и фосфинистых кислот к изотиоцианатам дополняется перегруппировкой³⁹⁹:

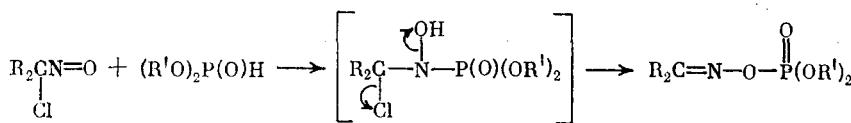


В меньшей степени исследовано присоединение ГФС к CS_2 ⁴⁰⁰:



Вероятно, на основе таких солей перспективен синтез тиофосфорогенных соединений, в том числе пестицидов, комплексообразователей, присадок к маслам и т. д.

Присоединение по связям $N=O$, $S=O$, $N=N$. Соединения, содержащие указанные фрагменты, пока что мало исследованы в реакциях с ГФС. Описано присоединение трифтормонитрозометана к диалкилфосфитам⁴⁰¹ иmonoалкилфосфитам³²⁵. Если нитрозосоединение имеет в α -положении атом хлора, то процесс протекает сложнее⁴⁰¹:



Присоединение по связи $S=O$ описано на единичных примерах взаимодействия диалкилфосфитов⁴⁰² и monoалкилфосфитов³²⁵ с иминоокисью серы. Диалкилфосфиты⁴⁰³ и monoалкилфосфиты³²⁵ введены в реакцию с отдельными азосоединениями за счет раскрытия связи $\text{N}=\text{N}$.

Учитывая тенденцию современной химии к исследованию сложных систем, промежуточных по своей природе между органическими и неорганическими, можно предположить, что в ближайшие годы появятся обстоятельные работы по присоединению ГФС к ненасыщенным фрагментам $\text{E}=\text{E}$, например $\text{Si}=\text{N}-, \text{P}=\text{C}-$.

Присоединение по связи $C=C$. Присоединение ГФС по электрофильной кратной связи $C=C$ является очень распространенным синтетическим приемом². В последние годы основное внимание уделялось новым аспектам использования этой реакции. Так, она распространена на фосфинистые^{199, 204} и фосфонистые кислоты³¹⁹, четырехчленные циклические неполные фосфониты⁴⁰⁴, монохлорангидриды алкилфосфористых¹⁴² и алкилфосфонистых¹⁹⁰ кислот, monoалкилфосфиты³²⁵, тиолофосфиты²⁶, моно-²⁸⁶ и ди-²²⁴амиды фосфористой кислоты, алкилгипофосфиты²¹², окиси первичных фосфинов¹⁶². Сопоставлены скорости реакций отдельных видов ГФС и рассмотрены вопросы катализа; установлено, что имеют место закономерности, уже обнаруженные при присоединении к другим электрофильным соединениям^{224, 405}.

Диапазон непредельных соединений, присоединяющих ГФС, весьма широк: эфиры ненасыщенных карбоновых кислот^{26, 319 *}, ненасыщенные гетероциклы³⁷⁵, нитросоединения^{406, 407}, фульвены⁴⁰⁸, алленфосфонаты⁴⁰⁹ и другие непредельные фосфонаты⁴¹⁰, а также 3,5-динитробензойная кислота⁴¹¹. Заметим, что нитроароматические вещества, к сожалению, мало исследованы в реакции с ГФС, поэтому еще не реализованы широкие возможности арилфосфонатного синтеза и анализа ГФС.

Особо должны быть рассмотрены непредельные кетоны и альдегиды, которые в зависимости от условий и применяемых катализаторов могут присоединять ГФС не только по $C=C$ -, но и по $C=O$ -связи^{331, 340, 412-416 **}. Существенно, что эти реакции имеют разный контроль: по связи $C=O$ — кинетический, по $C=C$ — термодинамический⁴¹⁶. Заслуживает внимания особенность присоединения фосфинистых кислот и фосфонитов с бензильными группами у атома фосфора⁴¹⁸.

ГФС присоединяются к системам $C=C-\dot{X}$. В последние годы исследованы: винилацетат⁴¹⁹, гликали⁴²⁰, кетенацетали³¹³, тиокетенацетали и аминали⁴²¹, амино-⁴²² и аллокси-⁴²³актилены. Следует отметить, что эти реакции исследованы только в общих чертах.

Окисление, присоединение серы, иминирование и родственные процессы. Окисление. Окисление ГФС изучается в связи с рассмотрением общих вопросов, касающихся их реакционной способности, и расширением возможностей фосфорорганического синтеза. Опубликовано большое число статей и патентов, в которых ГФС являются промежуточными веществами при получении кислот Р(Ⅴ), в том числе важных технических продуктов и природных соединений.

Методом окисления диалкилфосфитов до диалкилфосфатов является обработка их двуокисью азота^{424, 425}. Реакция распространена на алкиленполифосфиты⁸⁷ и некоторые другие типы сложных производных. В качестве окислителя предложено использовать также водный раствор $KMnO_4$ ⁴²⁶ и кислород в присутствии медных и ванадиевых катализаторов⁴²⁷, причем в последнем случае окисление осложняется деалкилированием. Имеются данные об окислении простейших диалкилфосфитов окисью азота⁴²⁸ и 2-оксо-1,3-дитио-1,3-дифенилпропаном⁴²⁹.

Кислые фосфониты окисляются легче, чем соответствующие фосфиты. Еще легче окисляются фосфинистые кислоты; в качестве реагента можно использовать кислород²⁰¹ или перекись водорода⁶⁰. Интересно, что сравнительно пассивна в реакции окисления диферроценилфосфинистая кислота⁴³⁰.

Довольно подробно изучено окислениеmonoалкилфосфитов. В качестве окислителей предложены двуокись азота²¹, перманганат калия¹²², сулема¹¹⁷. Заслуживает особого внимания окислительное фосфорилирование спиртов⁴³¹ и нуклеозидов^{117, 118, 432} в присутствии сулемы. Подробно исследовано окисление фосфонистых кислот, главным образом солями металлов^{433, 434}, а также окисей первичных фосфинов¹⁶². Установлено, что при окислении амидов фосфористой кислоты двуокисью азота происходит деструкция $P-N$ -связи³⁶⁸.

Кроме упомянутых методов прямого окисления часто используют косвенные варианты, например галогенирование с последующим гидролизом. Отмечая достижения в окислении ГФС, все же подчеркнем, что предлагаемые методы часто не имеют общего характера. Существенно

* Свообразно протекает присоединение диметилфосфита к эфирам перфторакриловой кислоты⁴¹⁷.

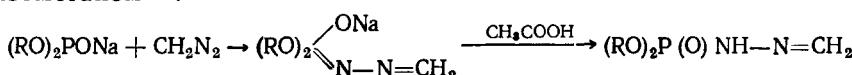
** См. также описание взаимодействия ГФС с хинонами и циклонами в разделе, посвященном системе $C=O$.

и фактическое отсутствие исследований в таких современных направлениях, как катализ на комплексах, фотохимия, в частности окисление синглетным кислородом. Таким образом, изучение окисления ГФС сохраняет свою актуальность.

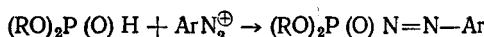
Присоединение серы. Кабачник с сотр. показали, что диалкилфосфиты присоединяют серу в среде диоксана; еще легче происходит присоединение серы в присутствии третичных аминов²³⁹. Этим методом были синтезированы алкиленполитиофосфаты⁸⁷, циклоалкилентиофосфаты^{87, 88}, в последнем случае установлено сохранение конфигурации атома фосфора. Диметилфосфит присоединяет серу и при взаимодействии с 2-оксо-1,3-дитио-1,3-дифенилпропаном⁴²⁹. Кислые фосфониты также присоединяют серу в среде диоксана или в присутствии аминов^{172, 435}. Использование в этой реакции оптически активных фосфонитов продемонстрировало сохранение конфигурации атома фосфора^{180, 436}. Фосфинистые кислоты присоединяют серу с саморазогреванием^{201, 430}. Диамины²⁸⁶ и амидоэфиры⁴³⁷ фосфористой кислоты реагируют с серой пассивнее.

ГФС присоединяют также в подобных описанным выше условиях селен^{67, 68}.

Иминирование. Первые результаты в этом направлении получены Кабачником и сотр. при взаимодействии солей диалкилфосфитов с диазометаном²³⁹:



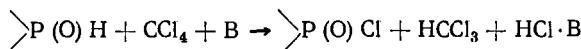
Пудовик и сотр.⁴³⁹ наблюдали подобные реакции в случае обработки диэтилфосфита или его триалкилильного производного диазоуксусным эфиром. К этому типу превращений, по-видимому, можно отнести и реакцию дифенилфосфита²³⁹, а также триалкилильных производных диалкилфосфитов⁴⁴⁰ с фенилазидом. Сходным образом протекает и азосочетание^{403, 441}:



Галогенирование. Дизамещенные эфиры фосфористой кислоты легко реагируют с хлором, превращаясь в хлорфосфаты. В последнее время установлено, строгая стереонаправленность синтеза и сохранение конфигурации атома фосфора^{77, 315}; реакция распространена на сложные объекты, в том числе на полифосфиты разных типов^{85, 89}. Показано, что хлорирование можно осуществлять также хлористым сульфурилом¹⁰², хлорсукинамидом⁷⁷, хлорной медью⁴⁴². Аналогично хлорируются кислые фосфониты¹⁷¹, амидоэфиры²⁸⁶ и тиоловые эфиры¹²⁵ фосфористой кислоты. Хлорированиеmonoалкилфосфитов дополняется ангидридиацией; в случае проведения реакции в воде выделяются monoалкилфосфаты³¹.

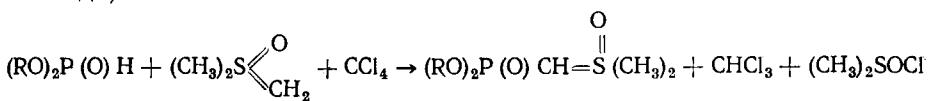
Описано фторирование (используется перхлорфторид)⁴⁴³, бромирование³³ и роданирование⁴⁴⁴ ГФС, однако это направление развито слабо — вероятно, из-за сложности эксперимента.

Реакции Тодда — Атертона. Реакция является очень удобным и эффективным методом окислительного фосфорилирования нуклеофилов под действием ГФС, CCl_4 (или подобного галогенида) и основания⁴⁴⁵. Ее первый этап описывается схемой:



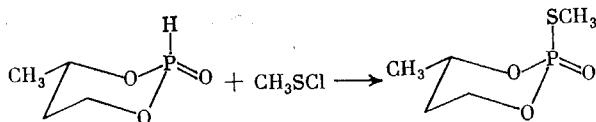
Если в реакционную среду больше ничего не добавлять, то образуется хлорангидрид²⁴⁰. Это решение имеет препаративные преимущества перед иными синтезами фосфохлорангидридов. Если же в реакционную смесь ввести дополнительно нуклеофил, то происходит фосфорилирование.

Кроме простейших диалкилфосфитов, в реакцию Тодда — Атертона введены алканолфосфиты и другие функционально-замещенные фосфиты^{19, 25, 45, 66}, дифосфиты⁴⁴⁶, полифосфиты^{97, 102}, кислые фосфониты^{181, 447, 448}, дифосфиниты¹⁷⁰, фосфонистые кислоты^{449, 450}, амиды фосфористой кислоты^{138, 139, 446}, моноалкилфосфиты³³, фосфорноватистая кислота⁴⁵⁰ и ее эфиры^{215, 217}. Популярность реакции Тодда — Атертона объясняется и широтой использования нуклеофилов — спирты и фенолы^{45, 451}, вода⁴⁵⁰, амины, в том числе функционально-замещенные и гетероциклические^{19, 138, 446, 452}, эфиры аминокислот⁴⁵³, гидроксиламин⁴⁵⁴, оксимы⁴⁵⁵, силилвилиловые эфиры⁴⁵⁶, окись этилена⁴⁴⁸ и т. д. Из необычных превращений интересно указать на С-фосфорилирование диметилсульфоксонийметиленилида, описанное в⁴⁵⁷:



Работами Звежека в самое последнее время начато изучение реакции Тодда — Атертона в двухфазной системе при катализе солями тетразамещенного аммония⁴⁵⁸. Этот вариант реакции имеет большие препаративные достоинства и перспективы промышленного использования.

Тиоилирование ГФС при взаимодействии с органическими сульфенилхлоридами, роданидами, сульфениламидами и дисульфидами образуют фосфотиоловые эфиры. Показано, что тиоилирование проходит с сохранением конфигурации атома фосфора, например⁴⁵⁹:

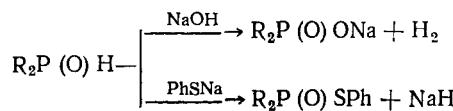


Реакция имеет общее значение, в нее вступают кислые фосфиты^{88, 460}, кислые фосфониты⁴³⁵, фосфонистые кислоты¹⁹², моноалкилфосфиты¹¹³; среди последних исследованы нуклеозидфосфиты, которые с дифенилсульфидом дают нуклеозидтиолофосфаты, являющиеся интересными реагентами при создании межнуклеотидной связи. При использовании дисульфидов всегда следует строго контролировать состав реакционной смеси, принимая во внимание возможность вторичного процесса⁴⁶¹.

б) Нуклеофильные реакции.

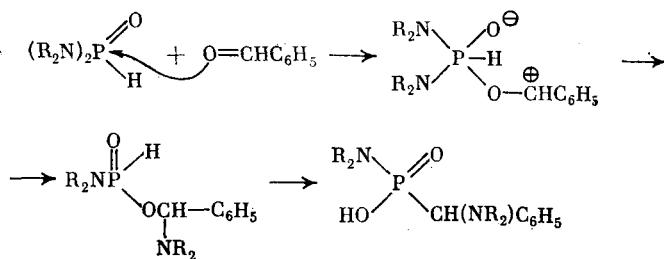
В ряду ГФС мало вероятно обнаружение реакции с нуклеофилами, имеющей общий характер. Действительно, использование эфирных ГФС приведет к бифуркации — атаке как по атому фосфора, так и по эфирному атому углерода (деалкилирование). В случае атаки по фосфору нуклеофилом, содержащим подвижный водород, предпочтительно будет вытесняться не гидрид, а аллокси-анион, т. е. произойдет фосфорилирование без существенного изменения природы фосфорного соединения. При использовании амидных или тиоловых ГФС фосфорилирование нуклеофила с подвижным водородом станет еще более предпочтительным. В связи с этим можно утверждать, что лучшими объектами для исследования нуклеофильных реакций замещения водорода являются фосфинис-

тые кислоты. Такие превращения фосфинистых кислот впервые изучены в³⁶⁰:

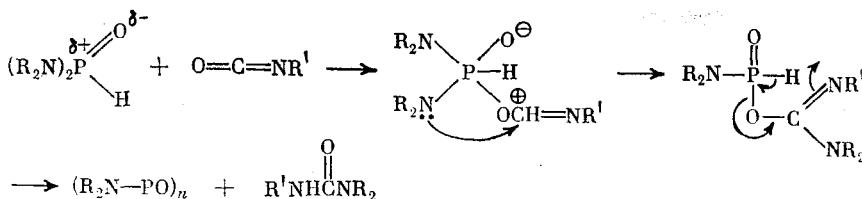


Реакция со щелочью в дальнейшем была распространена на другие соединения^{462, 463}.

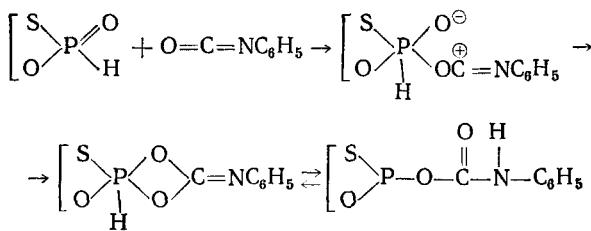
С нуклеофильной атаки по атому фосфора, по-видимому, начинаются некоторые сложные превращения амидов фосфористой кислоты и карбонильных соединений, например²⁴¹:



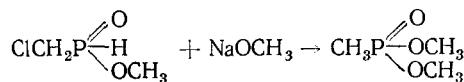
Пока не все закономерности этой реакции изучены, но уже установлено методом ЯМР, что она проходит через стадию внедрения. Показана также возможность внедрения двух молекул карбонильного соединения^{241, 368}. При реакции амидов фосфористой кислоты с изоцианатами, очевидно, происходит подобное превращение, которое имеет необычное завершение^{241, 248, 368}:



Можно думать, что аналогично развивается внедрение сероуглерода по связи P—N²⁴¹. Более проблематичны случаи «аномального» взаимодействия этилентиофосфита¹²⁸ и диметилфосфита³⁶⁷ с фенилизоцианатом, но и здесь, вероятно, на первом этапе происходит нуклеофильная атака кислородом по фосфору:



К рассмотренному типу превращений относятся и взаимодействия α -замещенных фосфонистых кислот⁴⁶⁴ и их неполных эфиров⁴⁶⁵ с нуклеофилами, например



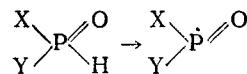
Такие реакции не имеют общего значения — хлорметилфосфонистая кислота с амиаком дает аминометилфосфонистую кислоту⁴⁶⁶.

В целом взаимодействие ГФС с нуклеофилами исследовано мало. В опубликованных работах основное внимание обычно уделяется препараторной стороне дела, химизм процессов обсуждается редко и обычно только умозрительно. Тем не менее сделанное представляется очень ценным, поскольку отрывается нас от известной монотонности в развитии химии ГФС и открывает большие перспективы для синтетической работы.

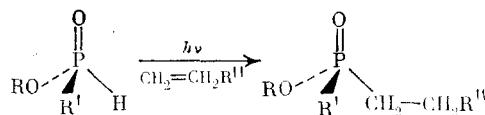
в) Радикальные реакции

В связи со все возрастающим интересом в органической химии к радикальным процессам увеличивается и внимание к ним в области ГФС. Наиболее последовательно изучается присоединение ГФС к олефинам. Возможности и особенности этой реакции рассмотрены в недавно опубликованной монографии⁴⁶⁷, поэтому в нашем обзоре будет уделено внимание только основным, а также самым последним работам.

Генерирование радикалов при присоединении ГФС к олефинам может осуществляться химическими^{468, 469}, фотохимическими⁴⁷⁰ или радиационно-химическими^{471–473} методами.

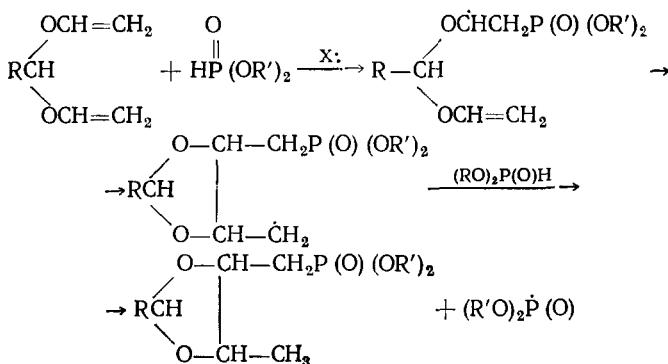


Строение фосфоранильных радикалов выяснено в процессе недавно закончившейся дискуссии^{468, 469, 471}. Образующиеся радикалы способны сохранять конфигурацию исходных ГФС, что позволяет синтезировать оптически активные фосфорорганические соединения⁴³⁶:



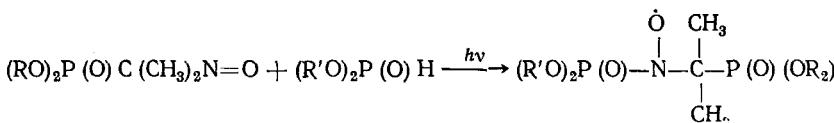
Динамико-стереохимические идеи распространены и на другие аспекты радикального присоединения. Так, установлено, что конформационное состояние исходного ГФС обусловливает его реакционную способность⁴⁶⁸.

Широко развиты синтетические исследования. Наряду с обычными ГФС в реакцию с олефинами введены алкилгипофосфиты; в найденных условиях присоединение осуществлялось только однократно²¹⁵. В первых работах по гомолитическому присоединению ГФС использовали почти исключительно алкены. В дальнейшем были применены перфторолефины⁴⁷⁴, ненасыщенные гетероциклы^{470, 475}, аллильные производные гетероцепных полимеров¹⁵² и др. Следует отметить особенности поведения диеновых систем, например^{199, 476}:



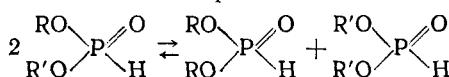
Процессу циклизации родственны радикальные перегруппировки, наблюдаемые при присоединении диалкилфосфитов к некоторым терпенам⁴⁷⁷, и теломеризация⁴⁷⁸.

В условиях радикальных реакций ГФС могут фосфорилировать ароматические соединения⁴⁷⁹ и присоединяться к ацетилену при катализе комплексами переходных металлов⁴⁸⁰. Особенно интересно гомолитическое присоединение в тех случаях, когда не удается осуществить гетеролитическое; сюда относятся недавно найденные реакции с нитро-^{481, 482} и нитро-⁴⁸³ соединениями и оксимами⁴⁸³, например:



3. Реакции, не затрагивающие гидрофосфорильной функциональной группы

Гидрофосфорильные соединения, в которых атом фосфора связан с электроноакцепторными группами, широко используются при фосфорилировании, например при переэтерификации. Возможности и особенности таких реакций уже рассмотрены в главе II. В известной степени родственным процессом является диспропорционирование, т. е. обмен заместителями при центральной функциональной группе. Так, несимметричные диалкилфосфиты даже при хранении дают два новых симметричных эфира¹⁸. Возможно и обратное явление⁴⁸⁴:



Более сложные случаи диспропорционирования связаны с циклизацией дифосфитов⁸³ и олигомеризацией алкиленфосфитов^{71, 74}. Механизм диспропорционирования не исследовался; скорее всего оно катализируется следами спиртов или других соединений с подвижным атомом водорода, способных образовывать лабильные аддукты с ГФС.

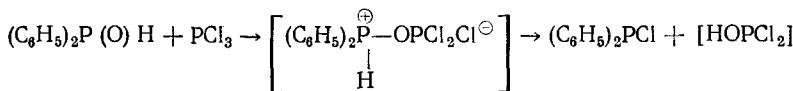
Ко второму типу рассматриваемых превращений относится деалкилирование эфирных ГФС, изученное почти исключительно на примере диалкилфосфитов. В настоящее время исследованы кинетика и механизм деалкилирования в условиях кислого и щелочного гидролиза⁴⁸⁵ и обработка солями металлов^{116, 486}. Деалкилирование диалкилфосфитов препартивно используется в синтезеmonoалкилфосфитов (см. главу II), в том числе при получении важных в практическом отношении препаратов⁴⁸⁷.

Имеются отдельные данные и о деалкилировании неполных фосфонитов⁴⁸⁸, напоминающих в этом отношении диалкилфосфиты.

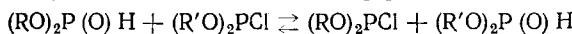
4. Реакции, сопровождающиеся понижением координационного числа атома фосфора

Обычно в химии фосфорорганических соединений предпочтительны-ми являются такие реакции, в процессе которых образуются фосфорильные (тио-, иминофосфорильные) группы. В связи с этим особый интерес представляют реакции противоположного направления. Наиболее подробно они изучены для ГФС.

Фосфонистые и фосфинистые кислоты при обработке PCl_3 дают соответствующие хлорангидриды^{449, 489}:

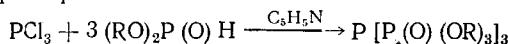


Аналогично взаимодействуют алкиленфосфиты с PCl_3 ⁴⁹⁰, а также диал-килфосфиты и другие ГФС с диалкилхлорфосфитами^{441, 491, 492}, например:



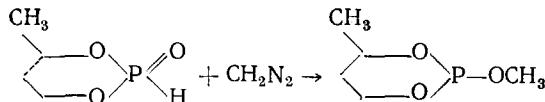
Равновесие можно сдвигать путем отгонки легколетучего продукта.

Рассматриваемые реакции обычно начинаются с образования пирофосфитов или других подобных ангидридных систем; далее выделяющийся хлористый водород деструктирует первичный продукт по схеме реакции Арбузова с образованием исходных или новых продуктов. Если реакцию проводить в присутствии оснований, то ангидрид может получаться как выделяемый продукт^{441, 491}. Синтез ангидридов осуществлен и некоторыми родственными способами^{491, 493}. Очень важно, что ГФС (или их соли) могут фосфорилироваться не только по кислороду, но и по фосфору^{441, 491*}, например:



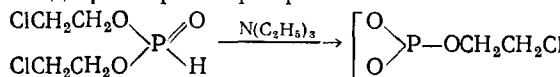
Р-фосфорилирование протекает также при обработке фосфинистых кислот уксусным ангидрилом⁴⁹⁴ и SiCl_4 ⁴⁹⁵. Заметим, что в большинстве случаев хлорсиланы^{496, 497}, как и аминосиланы^{433, 498, 499}, дают с ГФС силилфосфиты. Последние представляют большой интерес, например в химии нуклеиновых кислот⁴⁹⁷. Аналогично реагируют с силирующими реагентами и фосфонистые кислоты^{106, 187, 500}; здесь возможно внутримолекулярное силирирование¹⁸⁷.

Привлекают внимание реакции ГФС с алифатическими диазосоединениями. Впервые такой процесс изучен на примере 1,3-бутилен-фосфита и диазометана при катализе веществами, содержащими подвижный водород⁴⁴⁶:



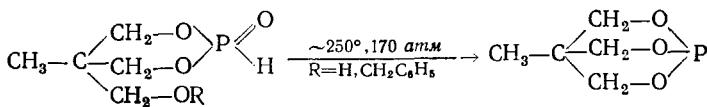
Новые примеры этой реакции, а также обсуждение дальнейших превращений в системе циклический фосфит — диазосоединение приведены в работе⁵⁰¹. В принципиальном отношении интересна реакция моногипофосфита неопентиленгликоля с диазометаном, которая приводит к среднему циклическому неопентиленглиофосфиту²¹⁷.

Заслуживает внимания легко протекающее внутримолекулярное O-алкилирование ди-β-хлорэтилфосфита⁵⁰²:



* В ряде случаев направление фосфорилирования определяется пространственными факторами⁴⁹¹.

К реакциям такого типа можно отнести и такую циклизацию^{42, 503}:

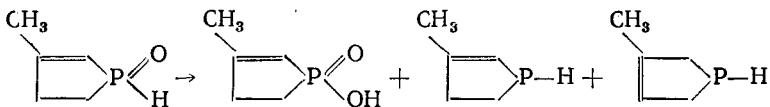


Одним из факторов, определяющих эти не совсем обычные превращения, по-видимому, является предпочтительность образования циклических и бициклических фосфитных структур.

Некоторые другие реакции, связанные с понижением координационного числа атома фосфора при превращениях ГФС, рассмотрены выше.

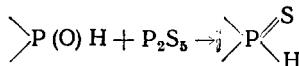
5. Другие реакции гидрофосфорильных соединений

В последние годы продолжаются начатые ранее²⁴⁰ исследования окислительно-восстановительного диспропорционирования ГФС. Найдены новые случаи диспропорционирования, дополненного своеобразными химическими явлениями, например изомеризацией одного из продуктов²⁰²:

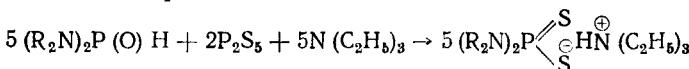


Начаты работы по изучению диспропорционирования алкилгипофосфитов^{213, 327} и пирофосфонистых кислот⁵⁰⁴. Отличительной чертой этих работ является выяснение судьбы фосфорных интермедиатов; наиболее подробно рассматривались фосфены RP^3 — закономерности их олигомеризации и другие превращения.

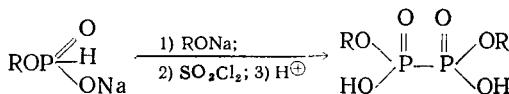
ГФС при обработке пентасульфидом фосфора могут превращаться в тиогидрофосфорильные соединения:



Показано, что обмен кислорода на серу не сопровождается существенным изменением конфигурации фосфорного остова¹⁷⁹. При использовании аминов фосфористой кислоты образуются продукты, содержащие в молекуле два атома серы⁵⁰⁵:



Необычная для ГФС реакция описана в работе⁵⁰⁶. При последовательной обработке солейmonoалкилфосфитов алкоголятом, хлористым сульфурилом и кислотой получают кислые гипофосфиты:



В заключение можно отметить, что химия ГФС, сформировавшаяся еще в прошлом веке, успешно продолжает свое развитие. Одной из причин такого «долголетия» является возникновение плодотворных направлений, например, по пространственному регулированию реакций ГФС или по исследованию строения и каталитических свойств металлических производных. В то же время классические проблемы приобретают новое осмысливание и развитие привлечением современных физических методов и теоретического материала. В связи с этим классические проблемы начинают переплетаться с новыми направлениями, что создает перспективу дальнейшего развития этой области химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 13, «Химия», М., 1964, стр. 267.
2. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, Э. А. Ишмаева, Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 19, «Химия», М., 1968, стр. 7.
3. А. Ф. Грапов, Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 15, «Химия», 1966, стр. 41.
4. G. O. Doak, L. D. Freedman, Chem. Rev., 61, 31 (1961).
5. M. Simidsi, T. Canadsawa, J. Synth. Org. Chem. Japan, 26, 173 (1968).
6. A. W. Frank, Chem. Rev., 61, 389 (1961).
7. R. Berlin, G. Butler, Там же, 60, 243 (1960).
8. Н. Н. Мельников, Химия и технология пестицидов, «Химия», М., 1977, стр. 471.
9. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Н. М. Дятлова, О. Г. Архипова, М. В. Рудомино, Успехи химии, 37, 1161 (1968).
10. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Н. М. Дятлова, М. В. Рудомино, Там же, 43, 1554 (1974).
11. В. В. Родз, Т. Н. Балыкова, С. Р. Рафиков, ДАН СССР, 176, 606 (1967).
12. К. С. Минскер, Н. А. Мукменева, Ал. Ал. Берлин, Д. В. Казаченко, М. Я. Янбердина, С. И. Агаджанян, П. А. Кирпичников, Там же, 226, 1088 (1976).
13. Л. П. Зайченко, В. Г. Бабель, В. А. Прокскурияков, Ж. прикл. химии, 49, 465 (1976).
14. Яп. пат. 49—11227 (1974); РЖХим, 1974, 22Н125.
15. Б. А. Агрэ, Е. А. Василенко, И. Ф. Гвоздюкович, В. Д. Румянцев, Э. Е. Ницентьев, Пластич. массы, 1977, № 2, 59.
16. К. А. Петров, Э. Е. Ницентьев, Р. Г. Гольцова, А. А. Щеголев, Б. В. Бушмин, Ж. общ. химии, 37, 3723 (1962).
17. Н. К. Близнюк, Л. Д. Протасова, Р. С. Клопкова, Авт. свид., СССР № 462827 (1975); РЖХим, 1976, 150353.
18. М. Г. Ишаев, В. Г. Масленников, В. М. Горина, О. С. Крашенинникова, Ж. общ. химии, 35, 75 (1965).
19. Э. Е. Ницентьев, А. И. Завалишина, И. С. Насоновский, И. В. Комлев, Там же, 38, 2538 (1968).
20. Г. Борисов, К. Троев, Изв. отд. хим. наук Бълг. АН, 4, 369 (1971).
21. Англ. пат. 1094991 (1967); РЖХим, 1969, 16Н150.
22. Б. А. Арбузов, Э. Н. Дианова, В. С. Виноградова, А. К. Шамсутдинова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1361.
23. В. С. Абрамов, Н. А. Ильина, И. Н. Юдашева, Ж. общей химии, 39, 2237 (1969).
24. Э. Е. Ницентьев, И. В. Шилов, Там же, 42, 1936 (1972).
25. Д. А. Предводителев, Т. Г. Чукбар, Г. А. Урванцева, Э. Е. Ницентьев, Там же, 44, 1203 (1974).
26. С. Ф. Сорокина, А. И. Завалишина, Э. Е. Ницентьев, Там же, 43, 750 (1973).
27. D. M. Brown, P. R. Hammond, J. Chem. Soc., 1960, 4232.
28. Э. Е. Ницентьев, В. Р. Кильдишева, И. С. Насоновский, Ж. прикл. химии, 42, 2590 (1969).
29. Ю. Г. Титаренко, Л. А. Васякина, Т. П. Уланова, Л. А. Сохадзе, В. П. Щербак, Там же, 45, 2090 (1972).
30. Пат. США 3725515 (1973); РЖХим, 1974, 3Н107.
31. Э. Е. Ницентьев, Л. П. Левитан, сб. Проблемы органического синтеза (Ж. общей химии), «Наука», Л., 1965, стр. 293.
32. Пат. ГДР 116456 (1975); РЖХим., 1976, 200288.
33. G. M. Blackburn, J. S. Cohnen, A. R. Todd, J. Chem. Soc., C, 1966, 239.
34. Б. А. Арбузов, А. Е. Визель, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 749.
35. А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, Ж. общей химии, 34, 3942 (1964).
36. Н. К. Близнюк, Т. А. Климова, Л. Д. Протасова, Т. А. Сахарчук, Авт. свид. СССР № 478012 (1975); РЖХим., 1976, 170386.
37. Н. К. Близнюк, Т. А. Климова, Л. Д. Протасова, Т. А. Сахарчук, Авт. свид. СССР № 479778 (1976); РЖХим., 1977, 3Н134.
38. Пат. ФРГ 1277234 (1969); РЖХим., 1970, 4Н135.
39. Ж. М. Иванова, Е. А. Сувалова, И. Е. Болдескул, Г. А. Калягин, О. Г. Струков, Ю. Г. Гололобов, Ж. общей химии, 46, 1693 (1976).
40. W. S. Stec, N. Goddard, J. R. Van Warer, J. Phys. Chem., 75, 3547 (1971).
41. Э. М. Юрченко, А. Д. Троицкая, Л. С. Грачева, И. Я. Альт, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2153.
42. R. D. Bertrand, H. I. Bergin, и др. Phosphorus, 4, 81 (1974).
43. Э. Е. Ницентьев, Г. А. Паджунас, Д. А. Предводителев, Ю. Б. Филиппович, Ж. общей химии, 42, 1842 (1972).
44. М. К. Грачев, Д. А. Предводителев, Э. Е. Ницентьев, Там же, 46, 1677 (1976).
45. Д. А. Предводителев, Т. Г. Чукбар, Э. Е. Ницентьев, Биоорг. химия, 3, 71 (1977).
46. Н. Н. Годовиков, А. Н. Дегтярев, В. С. Брегадзе, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2568.

47. А. А. Борисенко, Э. Е. Ницантьев, Ж. общ. химии, 40, 2765 (1970).
48. Пат. США 3019249 (1962); РЖХим., 1963, 8Н92.
49. А. Н. Пудовик, В. В. Крупнов, Ж. общей химии, 38, 305 (1968).
50. V. Sauli, Chem. prum., 23, 554 (1973); РЖХим., 1974, 10Н93.
51. Пат. ГДР 108755 (1974); РЖХим., 1976, 2Н88.
52. Н. К. Близнюк, Л. Д. Протасова, Авт. свид. СССР № 473717 (1975); РЖХим., 1976, 14Н125.
53. Пат. ГДР 86002 (1972); РЖХим., 1973, 11Н89.
54. Э. Е. Ницантьев, М. П. Коротеев, Н. Л. Иванова, И. П. Гудкова, Д. А. Предводительев, ДАН СССР, 173, 1345 (1967).
55. В. Г. Груздев, К. В. Караванов, С. З. Ивин, Ж. общей химии, 38, 1548 (1968).
56. И. В. Фурсенко, Г. Т. Бахвалов, Э. Е. Ницантьев, Там же, 38, 1299 (1968).
57. Т. Х. Газисов, В. А. Харламов, А. П. Пашикина, Н. П. Аношина, А. Н. Пудовик, сб. Химия элементоорганических соединений (Ж. общей химии), «Наука», Л., 1976, стр. 152.
58. Л. И. Мираж, Л. Ю. Полонская, Б. И. Брянцев, Т. А. Бабушкин, Т. М. Иванова, Ж. общей химии, 45, 44 (1975).
59. H. Gross, B. Costiella, Angew. Chem., 80, 364 (1968).
60. Г. И. Деркач, В. В. Кирсанов, Ж. общей химии, 29, 1815 (1959).
61. Окашо Исаако, Сокурэн Хороси, J. Japan Oil Chem. Soc., 19, 968 (1970).
62. J. G. Verkade, Phosph. Sulfur, 2, 251 (1976).
63. Э. Е. Ницантьев, А. А. Борисенко, И. С. Насоновский, Е. И. Матросов, ДАН СССР, 196, 121 (1971).
64. Э. Е. Ницантьев, И. С. Насоновский, А. А. Борисенко, ЖОХ, 41, 2368 (1971).
65. В. Х. Каирова, П. А. Кирличников, Н. А. Мукменева, Г. П. Грин, Н. С. Колюбакина, Там же, 41, 1688 (1971).
66. Э. Е. Ницантьев, Л. Т. Елепина, А. А. Борисенко, М. П. Коротеев, Л. А. Асланов, В. М. Ионов, С. С. Сотман, Там же, в печати.
67. M. Mikolajczyk, Chem. Commun., 1969, 1221.
68. M. Mikolajczyk, J. Luczak, Tetrahedron, 28, 5411 (1972).
69. J. Mosbo, J. G. Verkade, J. Am. Chem. Soc., 95, 204 (1973).
70. Э. Е. Ницантьев, И. С. Насоновский, А. А. Борисенко, ЖОХ, 41, 1876 (1971).
71. Э. Е. Ницантьев, И. С. Насоновский, А. В. Михалевский, А. И. Завалишина, Е. И. Смирнова, Ж. орг. химии, 11, 2206 (1975).
72. Б. А. Трофимов, В. М. Никитин, А. С. Атавин, Ж. общей химии, 42, 346 (1972).
73. И. С. Насоновский, А. А. Крючков, Э. Е. Ницантьев, Там же, 45, 724 (1975).
74. Э. Е. Ницантьев, И. С. Насоновский, Там же, 39, 1948 (1969).
75. Н. К. Близнюк, Л. Д. Протасова, Авт. свид. СССР № 455964 (1975); РЖХим., 1976, 17Н221.
76. Н. К. Близнюк, Л. Д. Протасова, Р. С. Клопкова, Авт. свид. СССР № 476267 (1976); РЖХим., 1977, 20302.
77. C. L. Bodkin, P. Simpson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 676.
78. W. J. Stec, Z. Naturforsch., 29B, 109 (1974).
79. Е. И. Матросов, А. А. Крючков, Э. Е. Ницантьев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2587.
80. W. Saenger, M. Mikolajczyk, Chem. Ber., 106, 3519 (1973).
81. E. E. Nifantiev, A. A. Borisenko, Tetrahedron Letters, 1972, 309.
82. J. Baioral, C. Bergounhon, J. Navech, Bull. Soc. chim. France, 1973, 3146.
83. А. И. Завалишина, С. Ф. Сорокина, Э. Е. Ницантьев, Ж. общей химии, 38, 2271 (1968).
84. Г. Борисов, К. Троев, Изв. отд. хим. наук Бълг. АН, 5, 175 (1972).
85. Заявка ФРГ 2356034 (1975); РЖХим., 1976, 6Н181.
86. Н. К. Близнюк, Т. А. Климова, Л. Д. Протасова, Авт. свид. СССР № 486023 (1976); РЖХим., 1977, 6Н111.
87. К. А. Петров, Э. Е. Ницантьев, Р. Г. Гольцова, С. М. Корнеев, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения (Высокомол. соед.), «Наука», М., 1964, стр. 68.
88. К. А. Петров, Э. Е. Ницантьев, Р. Г. Гольцова, С. М. Корнеев, Высокомол. соед., 6, 929 (1964).
89. В. И. Кирилович, И. К. Рубцова, Пластич. массы, 1965, № 11, 27.
90. G. Borissov, Polimery, 15, 388 (1970).
91. С. М. Шнер, И. К. Рубцова, Е. Л. Гефтер, Высокомол. соед., 8, 1279 (1966).
92. К. А. Петров, Э. Е. Ницантьев, Р. Г. Гольцова, Л. М. Солнцева, Там же, 4, 1219 (1962).
93. Э. Е. Ницантьев, Э. А. Кириченко, Т. Г. Шестакова, Г. Н. Каширина, Авт. свид. СССР № 220495 (1968); Бюлл. изобр., 1968, № 20.
94. Э. Е. Ницантьев, Т. Г. Шестакова, Э. А. Кириченко, Ж. прикл. химии, 44, 1577 (1971).
95. К. А. Петров, Э. Е. Ницантьев, Высокомол. соед., 4, 242 (1962).
96. Э. Е. Ницантьев, М. А. Белавенецев, Л. П. Левитан, Там же, 7, 513 (1965).

97. Д. А. Предводителев, Э. Е. Ницантьев, З. А. Роговин, *Cell. Chem. and Technol.*, **1**, 179 (1967).
98. Э. Е. Ницантьев, Р. Д. Филимонова, Ю. А. Клячко, Авт. свид. СССР № 355180 (1971); Бюлл. изобр., 1972, № 31.
99. Э. Е. Ницантьев, И. В. Фурсенко, Авт. свид. СССР № 181108 (1965); Бюлл. изобр., 1966, № 9.
100. Л. М. Колесова, Э. Е. Ницантьев, В. П. Зубов, Высокомол. соед., **14A**, 304 (1972).
101. Э. Е. Ницантьев, И. В. Фурсенко, В. Л. Львов, Там же, **9Б**, 18 (1967).
102. Э. Е. Ницантьев, С. Г. Федорова, ДАН СССР, **164**, 1327 (1965).
103. Н. Ф. Орлов, Л. Н. Володина, Ж. общей химии, **36**, 920 (1966).
104. Н. Ф. Орлов, Б. А. Кауфман, Там же, **36**, 1155 (1966).
105. J. Brazier, D. Houalla, R. Wolf, Bull. Soc. chim. Franse, **1970**, 1089.
106. Е. П. Лебедев, А. Н. Пудовик, Б. Н. Цыганов, Р. Я. Назмутдинов, Г. В. Романов, Ж. общей химии, **47**, 765 (1977).
107. Н. Ф. Орлов, Б. Л. Кауфман, Там же, **36**, 1155 (1965).
108. В. М. Дьяков, Л. З. Мармур, М. Г. Воронков, Н. Ф. Орлов, Там же, **42**, 1291 (1972).
109. М. Г. Воронков, Л. З. Мармур, О. Н. Долгов, Там же, **41**, 1987 (1971).
110. О. Н. Долгов, М. Г. Воронков, Н. Ф. Орлов, Там же, **40**, 1667 (1970).
111. J. Ducret, G. Lacroix, J. Gaulliard, Франц. заявка 2254276 (1975); РЖХим., **1976**, 170419.
112. E. Cherbulier, R. Prince, I. Rabinowiz, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 1653 (1965).
113. M. Sekine, T. Hata, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 1711.
114. Н. К. Коштков, Е. М. Климов, Э. Е. Ницантьев, М. П. Коротеев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 1867.
115. В. И. Юделевич, Л. Б. Соколов, Б. И. Ионин, Ж. общей химии, **46**, 2394 (1976).
116. В. В. Орловский, Б. А. Вовси, А. Е. Мишкевич, Там же, **42**, 1931 (1972).
117. М. М. Карабчик, В. К. Потапов, З. А. Шабарова, М. А. Прокофьев, ДАН СССР, **195**, 1107 (1970).
118. М. М. Карабчик, В. К. Потапов, З. А. Шабарова, М. А. Прокофьев, Там же, **201**, 859 (1971).
119. M. Yoshikawa, M. Sakuraba, K. Kusashio, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 456 (1970).
120. Н. К. Близнюк, Л. Д. Протасова, Т. А. Сахарчук, Т. А. Клинова, Авт. свид. СССР № 491696 (1976); РЖХим., **1977**, 60383.
121. Н. К. Близнюк, Л. Д. Протасова, Авт. свид. СССР, № 504778 (1976); РЖХим., **1977**, 110386.
122. A. Holy, *Chem. Ind.*, **1965**, 721.
123. Э. Е. Ницантьев, А. П. Тусеев, Ю. И. Кашурин, сб. Синтез природных соединений, их аналогов и фрагментов (Ж. общей химии), «Наука», Л., 1965, стр. 38.
124. J. Ferekh, A. Munoz, J. Brazier, R. Wolf, *Compt. rend.*, **C**, **272**, 797 (1971).
125. Э. Е. Ницантьев, А. И. Завалишина, С. Ф. Сорокина, С. М. Черняк, ДАН СССР, **203**, 593 (1972).
126. Э. Е. Ницантьев, А. И. Завалишина, С. Ф. Сорокина, ЖОХ, **44**, 1694 (1974).
127. С. В. Амосова, О. А. Тарасова, М. Я. Халько, Б. А. Трофимов, Там же, **46**, 803 (1976).
128. Э. Е. Ницантьев, А. И. Завалишина, С. Ф. Сорокина, А. А. Борисенко, Там же, **46**, 471 (1976).
129. M. Wilson, H. Goncalves, H. Boudjebel, R. Burgada, *Bull. Soc. chim. France*, **1975**, 615.
130. И. В. Шилов, Э. Е. Ницантьев, Ж. прикл. химии, **44**, 2581 (1971).
131. B. J. Gallagher, I. D. Jenkins, *J. Chem. Soc.*, **C**, **1966**, 2176.
132. Э. С. Батыева, В. А. Альфонсов, М. З. Кауфман, А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, сер. хим., **1976**, 1194.
133. Э. С. Батыева, В. А. Альфонсов, А. Н. Пудовик, Там же, **1976**, 463.
134. Э. Е. Ницантьев, А. И. Завалишина, С. Ф. Сорокина, А. А. Борисенко, Е. И. Смирнова, И. В. Густова, Ж. общей химии, **47**, 1960 (1977).
135. Э. Е. Ницантьев, А. А. Борисенко, С. Ф. Сорокина, А. И. Завалишина, Ж. структ. химии, в печати.
136. H. Normant, J. Brault, *Compt. rend.*, **C**, **264**, 707 (1967).
137. A. Zwierzak, A. Kozlara, *Tetrahedron*, **23**, 2243 (1967).
138. М. А. Пудовик, А. Н. Пудовик, Ж. общей химии, **43**, 2144 (1973).
139. Э. Е. Ницантьев, Д. А. Предводителев, М. К. Грачев, Там же, **44**, 2779 (1974).
140. D. Heinr, Пат. ГДР 100475 (1973); РЖХим., **1976**, 2Н83.
141. D. Weber, E. Fluck, Z. Naturforsch., **306**, 60 (1975).
142. А. Н. Пудовик, Т. Х. Газисов, А. П. Пашинкин, В. А. Харламов, Ж. общей химии, **45**, 2123, (1975).
143. R. W. Rudolph, R. W. Parry, *Inorg. Chem.*, **4**, 1339 (1965).
144. T. L. Charlton, R. G. Cavall, Там же, **6**, 2204 (1967).
145. L. F. Centofanti, R. W. Parry, Там же, **7**, 1005 (1968).

146. *L. F. Centofanti, R. W. Parry*, Там же, 9, 2709 (1970).
147. *H. Falius*, Angew. Chem., 82, 702 (1976).
148. *K. A. Петров, Т. Н. Лысенко, Б. Я. Либман, В. В. Поздеев*, сб. Химия фосфор-органических соединений (Ж. общей химии), «Наука», Л., 1967, стр. 181.
149. Э. Е. Ницантьев, М. П. Коротеев, Ж. общей химии, 37, 1366 (1967).
150. Э. Е. Ницантьев, Л. Т. Еленина, В. Н. Балахонцева, Там же, 42, 1480 (1972).
151. Э. Е. Ницантьев, Р. К. Магдеева, Н. П. Шепетьева, Авт. свид. СССР № 525700 (1976); Бюлл. изобр., 1976, № 31, стр. 63.
152. Э. Е. Ницантьев, А. И. Капралов, Р. К. Магдеева, Высокомол. соед., 19Б, 803 (1977).
153. Э. Е. Ницантьев, И. П. Гудкова, Н. К. Кочетков, Ж. общей химии, 40, 460 (1970).
154. В. А. Альфонсов, Л. К. Стефановская, А. Н. Грибнев, Там же, 45, 314 (1975).
155. *L. Maier, Hely. Chim. Acta*, 50, 1742 (1967).
156. Т. Я. Медведь, М. В. Рудомино, Н. М. Дятлова, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1211.
157. *G. Alt, J. Wagenknecht*, Synth. and Reactiv. Inorg. and Metalorg. Chem., 4, 255 (1974); РЖХим., 1975, 6Ж469.
158. *N. Kreutzkamp, K. Storck, C. Schimpfoss*, Arch. Pharm., 302, 554 (1969).
159. Э. Е. Ницантьев, В. П. Зубов, Л. М. Колесова, Высокомолек. соед., 17А, 1938 (1975).
160. Н. К. Близнюк, Авт. свид СССР № 454210 (1975); РЖХим., 1976, 7Н240.
161. Пат. США 3402196 (1968); РЖХим., 1970, 4Н236.
162. *S. A. Buckler, M. Epstein*, Tetrahedron, 18, 2111, 1221, 1231 (1962).
163. Э. Е. Ницантьев, Т. Г. Шестакова, Э. А. Кириченко, ДАН СССР, 189, 96 (1969).
164. Л. Т. Еленина, В. Н. Балахонцева, Э. Е. Ницантьев, Ж. общей химии, 43, 1811 (1973).
165. Е. А. Чернышев, В. И. Аксенов, В. В. Пономарев, С. А. Голубцов, Е. Ф. Бучеренко, Там же, 42, 93 (1972).
166. Яп. пат. 50—17979 (1975); РЖХим., 1976, 17Н223.
167. Яп. пат. 48—38220 (1974); РЖХим., 1974, 16Н212.
168. К. А. Петров, Э. Е. Ницантьев, Р. Г. Гольцова, Ж. общей химии, 31, 2370 (1961).
169. А. Н. Пудовик, М. А. Пудовик, Там же, 36, 1658 (1966).
170. Э. Е. Ницантьев, А. И. Завалишина, Там же, 37, 2497 (1967).
171. К. А. Петров, Э. Е. Ницантьев, А. А. Щеголев, А. П. Тусеев, Там же, 34, 690 (1964).
172. К. А. Петров, Н. К. Близнюк, Ю. Н. Студнев, А. Ф. Коломиц, Там же, 31, 179 (1961).
173. Б. М. Гладштейн, Л. Н. Шитов, Там же, 39, 1951 (1969).
174. Н. К. Близнюк, Л. Д. Протасова, Р. С. Клопкова, Авт. свид. СССР № 449063 (1975); РЖХим., 1976, 18Н113.
175. Н. К. Близнюк, Л. Д. Протасова, Авт. свид. СССР № 463678 (1975); РЖХим., 1976, 1300377.
176. Н. К. Близнюк, Л. Д. Протасова, Т. А. Сахарчук, Авт. свид. СССР № 499271 (1976); РЖХим., 1976, 24Н198.
177. *H. Tomioka*, Tetrahedron Letters, 1974, 4477.
178. *H. Tomioka, Sh. Nakamura, T. Ohi, Y. Irawa*, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 3707 (1976).
179. *L. J. Szafranick, L. P. Reiff, N. S. Aaron*, J. Am. Chem. Soc., 92, 6391 (1970).
180. И. А. Нуретдинов, М. А. Гиниятуллина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 476.
181. Н. А. Баина, М. А. Гиниятуллина, и др., Там же, 1977, 1437.
182. *H. P. Benschop, G. R. Van den Berg*, Chem. Commun., 1970, 1431.
183. Н. Ф. Орлов, М. А. Белокриницкий, Ж. общей химии, 40, 504 (1970).
184. *G. E. Graves, J. R. Van Wazer*, J. Organometall. Chem., 131, 31 (1977).
185. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Г. В. Романов, Р. Я. Назмутдинов, Авт. свид. СССР № 396345 (1974); РЖХим., 1974, 23Н132.
186. А. Н. Пудовик, Г. В. Романов, Р. Я. Назмутдинов, ЖОХ, 46, 1652 (1976).
187. А. Н. Пудовик, Г. В. Романов, Р. Я. Назмутдинов, Там же, 47, 555 (1977).
188. *U. Ahrens, H. Falius*, Chem. Ber., 105, 3317 (1972).
189. И. А. Кафтанов, Т. А. Чепайкина, Н. Н. Годовиков, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 1171.
190. Т. Х. Газизов, А. П. Пашикян, В. А. Харламов, В. И. Коваленко, А. Н. Пудовик, Ж. общей химии, 47, 1226 (1977).
191. *M. Yoshifiji, J. Fujishima*, Chem. Ind., 1970, 625.
192. *M. Graysen, C. E. Farley, C. A. Streuli*, Tetrahedron, 23, 1065 (1967).
193. *H. Hays*, J. Org. Chem., 33, 3690 (1968).
194. *T. L. Emmick, R. L. Letsinger*, J. Am. Chem. Soc., 90, 3459 (1968).
195. В. И. Высоцкий, Э. В. Павлычева, М. Н. Тимченко, ЖОХ, 45, 1466 (1975).
196. Р. А. Малеванная, Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 952.

197. *B. Walther*, Kém. közl., 39, 253 (1973); РЖХим., 1973, 24Б1220.
198. *H. J. Brass, R. A. Di Prete, J. O. Edwards, R. G. Lawler*, Tetrahedron, 26, 4555 (1970).
199. *H. Kleiner, Lieb. Ann.*, 1974, 751.
200. *J. E. Griffiths, A. B. Burg*, J. Am. Chem. Soc., 82, 1507 (1960).
201. *М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1227.
202. *A. O. Визель, В. К. Крунинов, Л. И. Зырянова, Б. А. Арбузов*, Ж. общей химии, 46, 1577 (1976).
203. Пат. ФРГ 2156203 (1975); РЖХим., 1976, 7Н156.
204. *H. Tokayanagi, M. Yamashita, K. Seo*, Carb. Res., 38, С-19 (1974).
205. *L. D. Quin, C. F. Roser*, J. Org. Chem., 39, 3423 (1974).
206. *J. Michalski, Z. Skrapzynski*, J. Organometall. Chem., 97, С. 31 (1975).
207. *W. M. Horspool, S. T. McNeileg, J. A. Miller*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1972, 1113.
208. *S. Misiegowicz, W. T. Waszkus*, Phosph. and Sulf., 3, 345 (1977).
209. *S. O. Grim, L. C. Saterk*, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 499 (1977).
210. *М. И. Кабачник, А. Э. Шипов, Т. А. Мастрюкова*, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 146.
211. *J. Fitch*, J. Am. Chem. Soc., 86, 61 (1964).
212. *L. Maier*, Helv. Chim. Acta, 56, 489 (1973).
213. *Л. М. Матвеева, Р. Г. Бабкова, Э. Е. Ницантьев*, Вестн. МГУ, 1972, № 3, 361.
214. *Э. Е. Ницантьев, Л. П. Левитан*, Ж. общей химии, 35, 758 (1965).
215. *Э. Е. Ницантьев, Л. М. Матвеева*, Там же, 37, 1692 (1967).
216. *Б. Е. Иванов, Л. А. Кудрявцева*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1498.
217. *Э. Е. Ницантьев, Л. М. Матвеева*, Ж. общей химии, 39, 1555 (1969).
218. *Д. А. Предводителев, Э. Е. Ницантьев, З. А. Роговин*, Высокомол. соед., 7, 791 (1965).
219. *Н. Б. Карлстедт, М. В. Прокурнина, И. Ф. Луценко*, Ж. общей химии, 46, 2018 (1976).
220. *P. R. Hammond*, J. Chem. Soc., 1962, 1365.
221. *K. Moedzitzer*, J. Inorg. Nucl. Chem., 22, 19 (1961).
222. *Е. Н. Цветков, М. И. Терехова, Э. С. Петров, Р. А. Малеянная, С. П. Месяц, А. И. Шатенштейн, М. И. Кабачник*, Изв. АН СССР, сер. хим., в печати.
223. *В. В. Овчинников, В. И. Галкина, Р. А. Черкасов, А. Н. Пудовик*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 2021.
224. *И. В. Шилов, Э. Е. Ницантьев*, Ж. общей химии, 43, 581 (1973).
225. *B. Springs, P. Haake*, J. Org. Chem., 42, 472 (1977).
226. *Л. И. Виноградова, М. Г. Зимин, Ю. Ю. Самитов, А. Н. Пудовик*, Ж. общей химии, 42, 1724 (1972).
227. *Ю. Л. Клейман, Н. В. Морковин, Б. И. Ионин*, Там же, 37, 2791 (1967).
228. *W. J. Stec, J. R. Van Wazer, N. Goddard*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, 463.
229. *А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов, А. П. Пащенкин*, сб. Химия элементоорганических соединений (Ж. общей химии), «Наука», Л., 1976, стр. 147.
230. *G. A. Olah, Ch. W. McFarland*, J. Org. Chem., 36, 1374 (1971).
231. *Б. А. Арбузов, Э. Н. Дианова*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1584.
232. *J. G. David, H. E. Hallam*, J. Chem. Soc., A, 1966, 1103.
233. *О. А. Раевский, Ю. А. Донская, Я. А. Левин, П. М. Тилязов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2818.
234. *Е. И. Матросов, Э. Е. Ницантьев, А. А. Крючков, М. И. Кабачник*, Там же, 1976, 530.
235. *Ch. W. McFarland, D. S. Rycroft*, Molec. Phys., 24, 893 (1972).
236. *А. А. Борисенко, Н. М. Сергеев, Ю. А. Устинюк*, Там же, 22, 715 (1972).
237. *A. Zwierzak*, Canad. J. Chem., 45, 2501 (1967).
238. *Э. Е. Ницантьев, И. С. Насоновский, Е. И. Матросов*, Ж. общей химии, 39, 1891 (1969).
239. *М. И. Кабачник*, сб. Химия и применение фосфорорганических соединений, «Наука», М., 1957, стр. 18.
240. *Д. Пурдела, Р. Вылчану*, Химия органических соединений фосфора, «Химия», М., 1972.
241. *Э. Е. Ницантьев, И. В. Шилов*, Ж. общей химии, 45, 1264 (1975).
242. *Е. В. Кузнецов, Д. В. Иванюков, Ф. И. Якобсон, В. А. Америк*, Авт. свид. СССР № 307083 (1971); РЖХим., 1972, 13С336.
243. *T. C. Кухарева, И. Д. Рождественская, Э. Е. Ницантьев*, Координац. химия, 3, 241 (1977).
244. *T. C. Кухарева, И. В. Медова, Э. Е. Ницантьев*, ДАН СССР, 233, 870 (1977).
245. *K. Moedzitzer*, J. Inorg. Nucl. Chem., 22, 19 (1961).
246. *W. B. Farnham, R. K. Murray, K. Mislow*, J. Am. Chem. Soc., 92, 5809 (1970).
247. *G. R. Van den Berg, D. H. Platenburg, H. P. Benschop*, Chem. Commun., 1971, 606.
248. *Э. Е. Ницантьев, И. В. Шилов*, Ж. общей химии, 43, 2654 (1973).
249. *Б. Вальтер, М. Визе*, сб. Химия и применение фосфорорганических соединений, «Наука», М., 1974, стр. 161.

250. B. Walter, J. Organometall. Chem., 38, 237 (1971).
251. А. Н. Пудовик, А. А. Муратова, П. Д. Медведева, Ж. общей химии, 42, 469 (1972).
252. W. J. Reagan, A. B. Burg, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 7, 741 (1971).
253. L. Elegant, R. Wolf, M. Azzaro, Bull. Soc. chim. France, 1969, 4269.
254. М. М. Муратова, Э. Г. Яркова, А. П. Прибылова, А. Н. Пудовик, Ж. общей химии, 38, 2772 (1968).
255. А. Н. Пудовик, А. А. Муратова, Н. Р. Сафиуллина, Э. Г. Яркова, В. П. Плехов, Там же, 45, 520 (1975).
256. И. П. Гольдштейн, А. А. Муратова, Е. Н. Гурьянова, В. П. Плехов, А. Н. Пудовик, Там же, 45, 1685 (1975).
257. А. А. Муратова, В. П. Плехов, А. Н. Пудовик, Там же, 46, 967 (1976).
258. J. L. Burdett, L. L. Burger, Canad. J. Chem., 44, 111 (1966).
259. H. Paulsen, J. Thiem, Chem. Ber., 106, 115 (1973).
260. J. Bennett, A. Pidcock, C. R. Waterhouse, J. Chem. Soc., A, 1970, 2094.
261. G. G. Mather, A. Pidcock, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 560.
262. Ch. S. Kraihanzel, Ch. M. Bartish, J. Am. Chem. Soc., 94, 3572 (1972).
263. R. I. Haines, A. L. Da Prez, I. L. Murais, J. Organometall. Chem., 28, 97 (1971).
264. Г. А. Левшина, А. Д. Троицкая, Р. Р. Шагадулин, Ж. неорган. химии, 11, 1846 (1966).
265. A. Pidcock, C. R. Waterhouse, J. Chem. Soc., A, 1970, 2680.
266. А. Д. Троицкая, Г. А. Левшина, Т. В. Зыкова, Ж. общей химии, 46, 1235 (1976).
267. A. Pidcock, C. R. Waterhouse, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 3, 487, (1967).
268. A. H. Allen, A. Pidcock, C. R. Waterhouse, J. Chem. Soc., A, 1970, 2087.
269. Pi-Chang Kong, D. M. Koundhill, Inorg. Chem., 11, 749 (1972).
270. V. Harder, E. Dubler, H. Werner, J. Organometall. Chem., 71, 427 (1974).
271. W. Kläui, H. Werner, Angew. Chem., 88, 187 (1976).
272. W. C. Trogler, L. A. Eppz, Inorg. Chem., 14, 2748 (1975).
273. R. J. Haines, A. L. Du Prez, I. L. Murais, J. Organometall. Chem., 28, 405 (1971).
274. M. I. Bruce, J. Howard, I. W. Nowell, Chem. Commun., 1972, 1041.
275. M. I. Bruce, G. Shaw, F. G. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 1667.
276. Y. Kobayashi, J. Kumadaki, A. Ohsawa, Y. Sekine, Tetrahedron Letters, 1975, 1639.
277. Пат. США 3372211 (1968); РЖХим., 1969, 14Н249.
278. А. Е. Арбузов, Е. А. Красильникова, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 30.
279. C. Benetza, J. Bravet, Canad. J. Chem., 53, 474 (1975).
280. В. И. Горбатенко, Л. И. Круглик, Л. И. Самарай, Ж. общей химии, 43, 1043 (1973).
281. H. Gross, I. Keitel, J. prakt. Chem., 317, 890 (1975).
282. M. Osowiecimska, B. Costiseella, I. Keitel, H. Gross, Там же, 318, 403 (1976).
283. Б. Е. Иванов, Л. А. Валитова, В. И. Гайдай, Т. Г. Быкова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2564.
284. Е. Н. Цветков, Р. А. Малеванная, М. И. Кабачник, Ж. общей химии, 37, 695 (1967).
285. А. Н. Пудовик, М. Г. Зимин, А. А. Сабанов, Там же, 45, 1232 (1975).
286. A. Kazziara, A. Zwierzak, Bull. Acad. Polon. Sci. Chim., 17, 507 (1969); РЖХим., 1969, 12Ж663.
287. J. Bennett, Y. Orcary, J. Org. Chem., 39, 3612 (1974).
288. Пат. США 3810907 (1974); РЖХим., 1975, 90424.
289. Д. А. Предводителев, Т. Г. Чукбар, Э. Е. Нифантьев, Химия гетероциклических соединений, 1975, 377.
290. D. Redmore, J. Org. Chem., 41, 2148 (1976).
291. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, ДАН СССР, 89, 689 (1952).
292. E. K. Fields, J. Am. Chem. Soc., 74, 1528 (1952).
293. Ю. А. Стрепихеев, Т. В. Смирнова, Л. В. Коваленко, Авт. свид. СССР № 278688 (1970); РЖХим., 1971, 14Н121.
294. К. А. Петров, В. А. Чаузов, Е. С. Ерохина, сб. Химия элементоорганических соединений (Ж. общей химии), «Наука», Л., 1976, стр. 200.
295. К. А. Петров, В. А. Чаузов, Н. Ю. Малькевич, Ж. общей химии, 47, 579 (1977).
296. Т. Я. Медведь, Н. П. Дятлова, М. В. Рудомино, Ю. М. Поликарпов, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1018.
297. В. П. Мархаева, М. В. Рудомино, Ю. М. Поликарпов, Т. Я. Медведь, Н. М. Дятлова, М. И. Кабачник, Там же, 1976, 1024.
298. А. М. Орлов, Л. И. Миэрах, М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, М. В. Рудомино, Авт. свид. СССР № 358320 (1972); Бюлл. изобр., 1972, № 34.
299. K. Moedritzer, R. Irani, J. Org. Chem., 31, 1603 (1966).
300. Д. О. Таубе, Б. А. Вовси, Б. И. Ионин, Ж. общей химии, 42, 351 (1972).
301. Э. Е. Нифантьев, И. В. Шилов, Там же, 42, 503 (1972).
302. N. Kreitzkamp, K. Herberg, K. Lämmerhirt, E. Schmidt, Arch. Pharm., 304, 896 (1971).

303. R. N. Guthikonda, J. D. Cama, B. G. Christensen, J. Am. Chem. Soc., 96, 7584 (1974).
304. Заявка ФРГ 2339393 (1975); РЖХим., 1975, 23Н125.
305. А. К. Брель, Ф. В. Мудрый, сб. Функциональноизамещенные органические соединения и полимеры, Волгоград, 1975, стр. 37; РЖХим., 1976, 15Ж424.
306. Заявка ФРГ 2432271 (1976); РЖХим., 1976, 22Н97.
307. А. И. Разумов, П. А. Гуревич, Р. И. Тарасова, Ж. общей химии, 46, 33 (1976).
308. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Авт. свид. СССР № 461106 (1975); РЖХим., 1976, 12Н99.
309. Ж. М. Иванова, Т. В. Ким, Е. А. Сувалова, И. Е. Болдескул, Ю. Г. Гололобов, Ж. общей химии, 46, 236 (1976).
310. Пат. ГДР 115314 (1975); РЖХим., 1976, 230380.
311. H. Gross, B. Colstisella, L. Haase, J. prakt. Chem., 311, 577 (1969).
312. H. Gross, B. Colstisella, Th. Chauk, L. Brennecke, Там же, 318, 116 (1976).
313. В. В. Москва, А. И. Майков, А. И. Разумов, Ж. общей химии, 37, 1623 (1967).
314. В. В. Москва, А. И. Майков, А. И. Разумов, Там же, 39, 2451 (1969).
315. Э. Е. Ницантьев, И. С. Насоновский, ДАН СССР, 203, 841 (1972).
316. В. В. Орловский, Б. А. Вовси, Реакц. способность орг. соед. (Тарту), 4, 410 (1967).
317. М. Б. Газизов, Д. Б. Султанова, А. И. Разумов, Т. В. Зыкова, Ж. общей химии, 46, 1223 (1975).
318. M. Yoshiiji, H. Gomi, N. Inamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 2905 (1974).
319. G. M. Campbell, S. M. Raza, J. Chem. Soc., C, 1971, 1836.
320. А. Н. Пудовик, М. Г. Зимин, А. А. Собанов, Л. И. Виноградова, Ю. Ю. Самитов, Ж. общей химии, 42, 2167 (1972).
321. А. Х. Мартахова, М. Г. Зимин, А. А. Собанов, А. Н. Пудовик, Там же, 46, 1958 (1976).
322. Англ. пат. 1611120 (1965); РЖХим., 1966, 22С304.
323. С. Х. Нуреддинов, И. М. Исмилова, Т. В. Зыкова, К. Г. Сабирова, В. С. Цивунин, Ж. общ. химии, 46, 1067 (1976).
324. Н. А. Воронцова, В. В. Воронкова, О. Н. Власов, Н. Н. Мельников, Там же, 44, 2643 (1974).
325. Б. Н. Ласкорин, В. В. Якинин, В. Б. Булгакова, Там же, 46, 2477 (1976).
326. Б. Б. Иванов, Л. А. Кудрявцева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1633.
327. Ch. Fookes, M. Gallagher, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1975, 1876.
328. Л. В. Нестеров, Н. Е. Крепышева, Р. А. Сабирова, Ж. общей химии, 46, 1968 (1976).
329. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, Г. В. Романов, Л. Г. Рахимова, Там же, 41, 1985 (1971).
330. Н. А. Ильина, И. Н. Юлдашева, Е. П. Трутнова, Там же, 41, 2173 (1971).
331. А. Н. Пудовик, Т. М. Судакова, ДАН СССР, 190, 1121 (1970).
332. B. Springs, P. Haake, J. Org. Chem., 41, 1165 (1976).
333. H. Timmler, J. Kurz, Chem. Ber., 104, 3740 (1971).
334. Б. А. Арбузов, А. В. Фуженкова, А. Ф. Зинковский, Ж. общей химии, 45, 257 (1975).
335. J. A. Miller, G. M. Stevenson, B. C. Williams, J. Chem. Soc., C, 1971, 2714.
336. J. A. Miller, Tetrahedron Letters, 1969, 4337.
337. M. J. Gallagher, J. D. Jenkins, J. Chem. Soc., C, 1971, 210.
338. Б. А. Арбузов, А. В. Фуженкова, А. Ф. Зинковский, Ж. общей химии, 45, 299 (1975).
339. А. Ф. Фуженкова, А. Ф. Зинковский, Ю. И. Храмцев, Там же, 46, 285 (1976).
340. Б. А. Арбузов, Н. П. Богоносцева, В. С. Виноградова, Н. Н. Барыришин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1119.
341. Б. А. Арбузов, Н. П. Богоносцева, В. С. Виноградова, Там же, 1976, 1416.
342. Б. А. Арбузов, Н. П. Богоносцева, В. С. Виноградова, Там же, 1971, 2757.
343. Пат. США 3158640 (1964); РЖХим., 1966, 8Н102.
344. А. Н. Пудовик, М. Г. Зимин, А. А. Собанов, Ж. общей химии, 47, 1000 (1977).
345. С. А. Адылов, Ж. М. Медетбекова, Б. Д. Абаюров, И. Н. Азербаев, сб. Труды аспирантов и соискателей Киргизского ун-та, вып. 6, Фрунзе, 1975, стр. 82.
346. А. Н. Пудовик, М. Г. Зимин, А. А. Собанов, Ж. общей химии, 45, 1438 (1975).
347. Ю. А. Жанов, Л. А. Узлова, З. И. Глебова, ДАН СССР, 197, 1331 (1971).
348. H. Paulsen, H. Kuhne, Chem. Ber., 107, 2635 (1974).
349. H. Paulsen, H. Kuhne, Там же, 108, 1239 (1975).
350. H. Paulsen, W. Gräfe, Там же, 106, 2124 (1973).
351. L. Evenlyn, L. D. Hall, L. Lynn, R. P. Steiner, Carb. Res., 27, 21 (1973).
352. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, М. Г. Зимин, Ж. общей химии, 37, 2088 (1967).
353. И. Л. Кнунянц, Э. Г. Быховская, Ю. А. Сизов, ЖВХО им. Менделеева, 17, 354 (1972).

354. Г. Ф. Гаврилин, Б. А. Восси, Авт. свид. СССР № 189849 (1966); Бюлл. изобр., 1967, № 1.
355. R. S. Davidson, J. Chem. Soc., C, 1968, 1700.
356. Пат. ГДР 112764 (1975); РЖХим., 1976, 10Н107.
357. A. Holý, J. Smrt, F. Sorm, Coll. Czech. Chem. Commun., 30, 3309 (1965).
358. Б. А. Арбузов, Н. А. Прилежаева, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1219.
359. П. И. Санин, М. Г. Воронков, Е. С. Шепелева, Б. И. Ионин, ДАН СССР, 132, 145 (1960).
360. J. G. Campbell, I. D. Stevens, Chem. Commun., 1966, 505.
361. И. М. Магдеев, Я. А. Левин, Б. Е. Иванов, Ж. общей химии, 42, 2415 (1972).
362. А. С. Костюк, Н. И. Савельева, Н. И. Бауков, И. Ф. Луценко, Там же, 45, 563 (1975).
363. В. И. Горбатенко, Л. Ф. Лурье, Л. И. Самарай, А. В. Кирсанов, сб. Химия элементоорганических соединений (Ж. общей химии), «Наука», Л., 1976, стр. 96.
364. В. В. Жарков, М. И. Бахатов, Е. В. Кузнецов, Ж. общей химии, 46, 791 (1976).
365. Н. К. Близнюк, Л. Д. Протасова, Р. С. Клопкова, Т. А. Климова, Авт. свид. СССР № 449059 (1975); РЖХим., 1976, 60376.
366. Э. С. Батиева, Ю. Н. Гарфунова, Г. У. Замалетдинова, А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 455.
367. Ф. К. Самигулин, И. М. Кафенгауз, Е. Л. Гефтер, А. П. Кафенгауз, Ж. общ. химии, 38, 1766 (1968).
368. Э. Е. Нифантьев, И. В. Шилов, Там же, 41, 2104 (1971).
369. Г. Борисов, К. Троев, Изв. отд. химии Бълг. АН, 5, 545 (1972).
370. L. V. Horkins, J. P. Vicik, M. H. Sheeler, J. Pharm. Sci., 61, 114 (1972).
371. И. Н. Левашов, Н. С. Козлов, В. Д. Пак, Ж. общей химии, 44, 1112 (1974).
372. В. Д. Пак, Н. С. Козлов, И. А. Балыкова, Г. А. Гортман, Там же, 46, 497 (1976).
373. В. И. Юделевич, Л. Б. Соколов, Б. И. Ионин, Там же, 46, 2669 (1976).
374. V. Jagodic, L. Tusek, J. Org. Chem., 37, 1222 (1972).
375. Б. А. Арбузов, Э. Н. Дианова, А. В. Фуженкова, А. Ф. Лисин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1825.
376. Н. С. Козлов, Е. А. Килеников, Ф. Б. Кочеревская, Ж. орг. химии, 10, 1024 (1974).
377. В. П. Евдаков, С. И. Полухина, Т. В. Стабникова, Авт. свид. СССР № 422741 (1974); РЖХим., 1975 17Н1234.
378. H. Gross, B. Costisella, L. Brennecke, Phosph., 4, 241 (1974).
379. Б. С. Драч, А. Д. Синица, А. В. Кирсанов, Ж. общей химии, 39, 2192 (1969).
380. А. Н. Пудовик, В. И. Никитина, М. Г. Зимин, Н. Л. Вострецова, Там же, 45, 1450 (1975).
381. G. Zuchi, A. Mavrodin, Rev. Chim., 26, 986 (1975); РЖХим., 1976, 15Ж420.
382. А. Н. Пудовик, М. Г. Зимин, И. В. Коновалова, Ж. общей химии, 45, 30 (1975).
383. H. Gross, B. Costisella, L. Brennecke, J. prakt. Chem., 314, 369 (1972).
384. H. Gross, L. Brennecke, B. Costisella, Там же, 318, 272 (1976).
385. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, М. Г. Зимин, Ю. Ю. Самитов, Ж. общей химии, 47, 1698 (1977).
386. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, Ю. П. Белов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 955.
387. Э. Е. Нифантьев, Н. В. Зык, М. П. Коротеев, ДАН СССР, 218, 1371 (1974).
388. S. Inokawa, Synthesis, 1977, 179.
389. Э. Е. Нифантьев, Н. В. Зык, М. П. Коротеев, Ж. общей химии, 45, 1455 (1975).
390. J. Rachov, C. Wiesielewski, Roczn. Chem., 50, 477 (1976).
391. J. Rachov, C. Wasielewski, Z. Chem., 13, 254 (1973).
392. К. А. Петров, Л. В. Трещалина, В. Н. Чижов, Ж. общей химии, 46, 1986 (1976).
393. А. Н. Пудовик, Т. М. Судакова, Г. И. Евстафьев, ДАН СССР, 208, 111 (1973).
394. А. Н. Пудовик, Т. М. Судакова, О. Е. Раевский, Ж. общей химии, 42, 1727 (1972).
395. А. Н. Пудовик, Т. М. Судакова, Г. И. Евстафьев, Там же, 44, 2410 (1974).
396. Т. М. Судакова, Э. Х. Офицерова, А. Н. Пудовик, Там же, 45, 2558 (1975).
397. В. В. Орловский, Б. А. Восси, Там же, 46, 297 (1976).
398. В. М. Алексеев, М. С. Малиновский, Там же, 45, 1484 (1975).
399. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Н. Г. Зимин, Т. А. Двойнишникова, ДАН СССР, 228, 617 (1976).
400. З. А. Радонкова, Р. К. Заринов, И. Н. Азербаев, Л. П. Краснова, Труды хим.-мет. ин-та АН КазССР, 5, 47 (1969); РЖХим., 1970, 2Н657.
401. А. А. Геворкян, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнуяняц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1599.
402. Пат. США 2893910 (1959); РЖХим., 1960, 82269.
403. А. Н. Пудовик, Т. М. Мошкина, В. П. Храмцова, Ж. общей химии, 33, 94 (1963).
404. Яп. пат. 19294 (1970); РЖХим., 1971, 13Н116.
405. А. Н. Пудовик, Т. М. Судакова, Ж. общей химии, 41, 1962 (1971).

406. Т. А. Мастрюкова, В. М. Лазарева, В. В. Перекалин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1164.
407. H. Paulsen, W. Grave, Chem. Ber., 106, 2114 (1973).
408. Н. Б. Владимирская, В. И. Кащутин, В. А. Смирнов, Изв. Сев.-кавказ. научн. центра высшей школы, серия естеств. наук, 1975, № 2, 29.
409. С. В. Круглов, Б. И. Ионин, А. А. Петров, Ж. общей химии, 44, 2650 (1974).
410. А. Н. Пудовик, М. Г. Зимин, А. П. Собанов, Б. Х. Камалетдинова, Там же, 45, 2403 (1975).
411. B. C. Saunders, B. P. Stark, Tetrahedron, 4, 197 (1958).
412. Б. А. Арбузов, В. М. Зороастрова, Г. А. Гудрий, А. В. Фуженкова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2630.
413. Б. А. Арбузов, А. В. Фуженкова, Г. А. Гудрий, В. М. Зороастрова, Там же, 1975, 1391.
414. З. С. Новикова, С. Н. Машонина, И. Ф. Луценко, Ж. общей химии, 45, 1486 (1975).
415. А. Н. Пудовик, М. Г. Зимин, А. А. Собанов, А. А. Мусина, Там же, 46, 1486 (1976).
416. P. Schneider, R. Lentsch, G. W. Fischer, J. prakt. Chem., 316, 1002 (1974).
417. И. Л. Куняянц, У. У. Тебаев, Е. М. Рохлин, Э. П. Лурье, Е. И. Мисов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 875.
418. R. Bodalski, K. M. Pietrusiewicz, J. Koszuck, Tetrahedron, 31, 1907 (1975).
419. Пат. США 3784591 (1974); РЖХим., 1974, 21Н117.
420. H. Paulsen, J. Thiem, Chem. Ber., 106, 3850 (1973).
421. M. Fukade, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 2103 (1975).
422. N. Schindler, W. Ploger, Chem. Ber., 164, 2021 (1971).
423. В. Г. Салищев, П. Л. Петров, А. А. Петров, сб. Химия элементоорганических соединений (Ж. общей химии), «Наука», Л., 1976, стр. 91.
424. Пат. США 2921087 (1960); РЖХим., 1961, 17Л123.
425. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Т. Н. Лысенко, Ж. общей химии, 31, 1709 (1961).
426. A. Zwierzak, Roczn. Chem., 39, 1411 (1965).
427. Пат. США 3333030 (1967); РЖХим., 1968, 22Н123.
428. D. Samuel, B. L. Silver, J. Org. Chem., 28, 2089 (1963).
429. Б. А. Арбузов, Н. А. Полежаева, М. Н. Агафонов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2101.
430. А. Н. Несмеянов, В. Д. Вильчевская, А. И. Крылова, В. С. Толкунова, Там же, 1975, 1829.
431. T. Obata, T. Mukaiyama, J. Org. Chem., 32, 1063 (1967).
432. H. Takaku, Y. Shimada, K. Aoshima, Chem. Pharm. Bull., 21, 2068 (1974); РЖХим., 1974, 7Ж470.
433. K. K. Sen Gupta, J. K. Chakladar, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 926.
434. K. K. Sen Gupta, S. Tapati, J. Indian Chem. Soc., 52, 248 (1975).
435. W. Mosher, R. R. Irino, J. Am. Chem. Soc., 91, 756 (1969).
436. G. R. Van den Berg, D. H. Platenburg, H. P. Benschop, Rec. trav. chim., 91, 929 (1972).
437. Э. Е. Нифантьев, И. В. Шилов, Ж. общей химии, 43, 658 (1973).
438. А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, Там же, 45, 1674 (1975).
439. Р. Д. Гареев, А. Н. Пудовик, Там же, 46, 1717 (1976).
440. Р. Д. Гареев, Там же, 46, 2662 (1976).
441. E. S. Lewis, E. C. Nien, J. Org. Chem., 38, 4402 (1973).
442. T. D. Smith, J. Chem. Soc., 1962, 1123.
443. И. В. Вигалок, И. Е. Майсак, Н. В. Светланов, Ж. общей химии, 40, 936 (1970).
444. J. Michalski, J. Wieczorkowski, Roczn. Chem., 29, 137 (1955).
445. F. R. Atherton, H. T. Openshaw, A. R. Todd, J. Chem. Soc., 1945, 660.
446. Э. Е. Нифантьев, А. И. Завалишина, Ж. общей химии, 37, 1854 (1967).
447. Э. Е. Нифантьев, Л. Т. Елецина, В. Н. Балахонцева, Там же, 43, 946 (1973).
448. Франц. пат. 86531 (1966); РЖХим., 1968, 22Н562.
449. Э. А. Эррэ, Ф. И. Харрасова, Ж. общей химии, 45, 1480 (1975).
450. Э. Е. Нифантьев, В. С. Благовещенский, А. М. Сокуренко, Л. С. Скллярский, Там же, 44, 108 (1974).
451. J. Cheymal, P. Chabriee, Compt. rend., D281, 1633 (1975).
452. М. А. Пудовик, А. Н. Пудовик, Ж. общей химии, 46, 21 (1976).
453. Н. П. Гречкин, Л. К. Никанорова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1180.
454. L. A. Cates, J. Med. Chem., 11, 382 (1968).
455. P. J. Foley, J. Org. Chem., 34, 2805 (1969).
456. Л. А. Лазухина, В. П. Кухарев, Г. В. Песоцкая, Ж. общей химии, 46, 2154 (1976).
457. В. П. Лысенко, И. Е. Болдескул, Р. А. Локтионова, Ю. Г. Гололобов, Ж. орг. химии, 11, 2440 (1975).
458. A. Zwierzak, Synthesis, 1975, 507, 712; 1976, 305, 835.
459. M. Mikolajczyk, J. Krzyminski, B. Ziernicka, J. Org. Chem., 42, 190 (1977).

460. Э. Е. Нифантьев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. М. Колосова, Авт. свид. СССР № 367118 (1973); Бюлл. изобр., 1973, № 8.
461. J. Michalski, J. Wasiak, J. Chem. Soc., 1962, 5057.
462. J. Granath, A. Kaliz, Z. Polon. E. D. Bergmann, Tetrahedron, 26, 813 (1970).
463. О. Г. Пискунова, Н. Н. Бычкова, А. И. Баканов, Б. И. Степанов, Деп. ВИНИТИ № 670—76 (1976); РЖХим., 1976, 18Ж405.
464. C. E. Griffin, E. H. Uhing, A. D. Toy, J. Am. Chem. Soc., 87, 4757 (1965).
465. H. Goldwhite, D. C. Rewsall, Там же, 88, 3572 (1966).
466. Пат. США 3160632 (1964); РЖХим., 1967, 9Н190.
467. Я. А. Левин, Е. И. Воркунова, Гомолитическая химия фосфора, «Наука», М., 1978.
468. Я. А. Левин, В. И. Воркунова, Б. Е. Иванов, Ф. Х. Халитов, Ж. общей химии, 44, 1701 (1974).
469. G. Brunton, K. Ingold, Org. Magn. Res., 7, 527 (1975).
470. B. M. Альбицкая, П. М. Завлин, Р. С. Розина, Ж. общей химии, 46, 2153 (1976).
471. Sh. P. Mishra, M. C. Symons, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 8, 449 (1976); РЖХим., 1977, 2Б278.
472. Пат. США 3988226 (1976); РЖХим., 1977, 150388.
473. C. M. Kerr, K. Webster, F. Williams, Mol. Phys., 25, 1461 (1973).
474. R. N. Haszeldine, D. L. Holson, D. R. Taglar, J. Fluor. Chem., 8, 115 (1976).
475. Н. В. Кузнецов, И. И. Красавцев, Укр. хим. ж., 42, 1063 (1976).
476. Г. М. Гаврилова, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 659.
477. R. L. Kanney, G. S. Fisher, J. Org. Chem., 39, 682 (1974).
478. Заявка ФРГ 2329784 (1975); РЖХим., 1975, 22Н13.
479. E. K. Filds, P. J. Rolin, Chem. Ind., 1960, 999.
480. Пат. США 3681481 (1972); РЖХим., 1973, 13Н116.
481. А. Ш. Мухтаров, А. В. Ильясов, Я. П. Левин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2816.
482. P. Tordo, M. Boyer, F. Vilo, L. Pajel, Phosph. and Sulfur, 3, 47 (1977).
483. B. C. Gilbert, J. P. Larkin, R. O. Norman, P. M. Storen, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, 1508.
484. N. Kreutzkamp, Angew. Chem., 75, 384 (1963).
485. В. Е. Бельский, Г. З. Мотыгуллин, В. Н. Елисеенков, А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1297.
486. Н. А. Остапкевич, Н. Г. Тихомирова, Изв. ВУЗов, химия и хим. технол., 15, 455 (1972).
487. М. М. Юсупов, Н. К. Рожкова, Р. А. Козак, Авт. свид. СССР № 299509 (1971); Бюлл. изобр., 1971, № 12.
488. В. Е. Бельский, Г. З. Мотыгуллин, В. Н. Елисеенков, Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 565.
489. R. E. Montgomery, L. O. Quin, J. Org. Chem., 30, 2393 (1965).
490. О. Н. Нуретдинова, Л. З. Никонова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 694.
491. V. L. Foss, Yu. A. Weits, I. F. Lutsenko, Phosph. and Sulfur, 3, 299 (1977).
492. О. Н. Нуретдинова, ДАН СССР, 217, 1331 (1974).
493. А. Н. Пудовик, В. Н. Елисеенков, С. Г. Фаттахов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2345.
494. S. Inakawa, Y. Tanaka, H. Y. Yoshida, T. Ogata, Chem. Letters, 1972, 469.
495. K. Issleib, B. Walter, Angew. Chem., 79, 59 (1967).
496. Н. Ф. Орлов, Э. В. Судакова, Ж. общей химии, 39, 222 (1969).
497. T. Hata, M. Sekine, J. Am. Chem. Soc., 96, 7363 (1974).
498. Е. А. Чернышов, Е. Ф. Бугеренко, А. С. Акатьева, А. Д. Наумова, Ж. общей химии, 45, 242 (1975).
499. М. А. Пудовик, М. Д. Медведева, А. Н. Пудовик, Там же, 46, 773 (1973).
500. A. F. Rosenthal, A. Gringauz, L. Vargas, Chem. Commun., 1976, 384.
501. В. В. Овчинников, В. И. Чалкин, Э. Г. Яркова, Р. А. Черкасов, А. М. Пудовик, ДАН СССР, 235, 118 (1977).
502. В. Г. Песин, А. М. Халецкий, Ж. общей химии, 31, 2515 (1961).
503. Э. Е. Нифантьев, И. М. Петрова, Там же, 38, 2341 (1968).
504. M. J. Gallagher, J. D. Jenkins, J. Chem. Soc., C, 1971, 593.
505. Э. Е. Нифантьев, И. В. Комлев, В. С. Благовещенский, Ж. общей химии, 45, 295 (1975).
506. Б. Н. Ласкорин, В. В. Якишин, Е. П. Бухчин, С. И. Пономарева, Авт. свид. СССР № 365361 (1973); РЖХим., 1974, 2Н102.