

УДК 547.451

## ХИМИЯ ГИДРОФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. УСПЕХИ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

*Э. Е. Нифантьев*

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

Библиография — 506 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

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

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Эволюция химии фосфорорганических 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 работу<sup>1</sup> по синтезу и анализу ГФС. Статьи<sup>2,3</sup> посвящены вопросам алкилирования. Имеются компиляции по отдельным классам веществ — диалкилфосфитам<sup>4,5</sup>, фосфонистым кислотам и их производным<sup>6</sup>, фосфинистым кислотам<sup>7</sup>. 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 должное 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 вещества, уже содержащие гидрофосфорильную функциональную группу, вторая — превращения, приводящие к ее созданию. Там, где возможно, приводятся данные о структуре стереоизомеров.

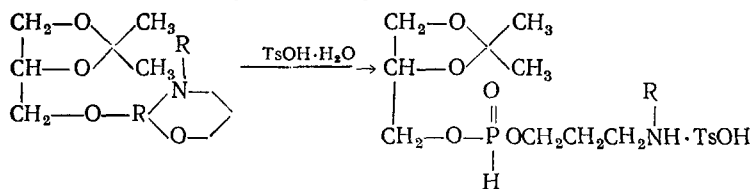
### 1. Органические производные фосфористой кислоты

#### а) Дизамещенные эфиры.

*Диалкил(арил)фосфиты.* Наиболее изученным и важным типом ГФС являются диалкил- и диарилфосфиты. Они широко применяются как полупродукты синтеза пестицидов<sup>8</sup> и комплексообразователей<sup>9, 10</sup>, как стабилизаторы полимеров<sup>11, 12</sup>, присадки к маслам<sup>13, 14</sup>, компоненты антипиреновых композиций<sup>15</sup> и т. д.

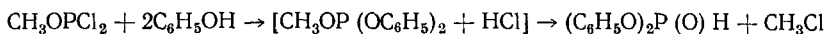
$$\begin{array}{l} \text{(RO)}_2\text{P(O)H} + \text{HOR}'\text{OH} \begin{cases} \xrightarrow{1:1} \text{ROP(O)-O-R}'\text{OH} \\ \quad \quad \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \xrightarrow{1:2} \text{HOR}'\text{OP(O)-OR}'\text{OH} \end{cases} \end{array}$$

Большая группа реакций, приводящих к диалкил(арил)фосфитам, основана на использовании производных трехкоординированного фосфора. Важный синтетический подход составляет гидролиз систем  $(RO)_2PX$ , где X — хлор<sup>22, 39</sup>, алкоксил<sup>40–42 \*</sup>, амидогруппа<sup>43–45</sup>. Гидролиз сложных амидофосфитов требует скрупулезного подбора условий, например, обработка циклического амидофосфита 1,2-изопропилиденглицерина водой приводит к смеси продуктов, а гидратом толуолсульфонокислоты — к искомому веществу с почти количественным выходом<sup>44</sup>:


$$\text{RCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H} + \text{RCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}$$

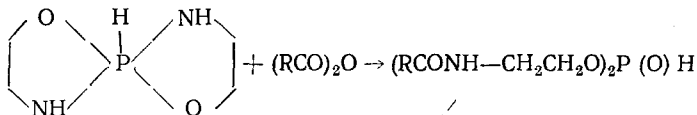
\* В работе <sup>42</sup> рассмотрен механизм реакции, отличающийся от традиционного

очередь относятся эфиры третичных спиртов<sup>47</sup>. Однако чаще распад осуществляется с использованием кислот — фосфористой<sup>48</sup> или диалкилдитиофосфорных<sup>49</sup>; последние в силу высокой нуклеофильности аниона обеспечивают наибольшие скорости процесса. Особенно популярным является диалкилирование средних фосфитов хлористым водородом, например<sup>16</sup>:



Подобное деалкилирование завершает серию превращений при промышленном получении диалкилфосфитов из  $\text{PCl}_3$  и спиртов. Предложено осуществлять процесс по непрерывной технологической схеме<sup>50</sup>.

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 эквимольную смесь моно- и диалкилфосфитов<sup>51</sup>. Если реакцию проводить при кипячении в ксилоле, т. е. в условиях азеотропной отгонки воды, то моноалкилфосфиты полностью превращаются в диалкилфосфиты и образуется только один продукт<sup>52</sup>. По<sup>53</sup> технический алкоголизат подвергают термической обработке, при которой моноалкилфосфиты диспропорционируют до диалкилфосфитов и фосфористой кислоты. Диалкилфосфиты предложено получать также алкоголизом ангидридов алкилфосфористых кислот<sup>54, 55</sup> и дезацилированием ацилфосфитов<sup>56, 57</sup>. По-видимому, стадия автодезацилирования имеет место и при переходе от диаминоспирофосфорана к бис-ациламиноэтилфосфитам<sup>58</sup>.



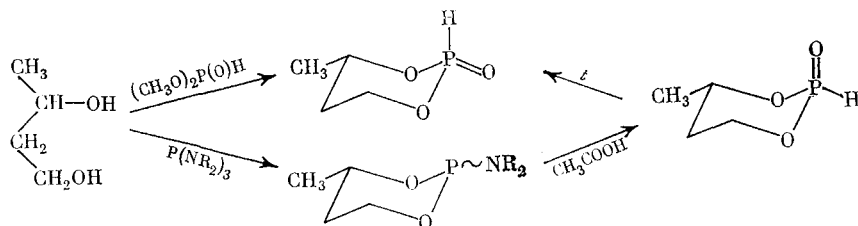
Особым случаем образования дизамещенных эфиров фосфористой кислоты является гидролиз  $\alpha$ -кетофосфонатов<sup>59</sup> и их иминов<sup>60</sup>. Мало изучен, но перспективен для промышленности синтез диалкилфосфитов на основе белого фосфора, спирта и кислорода<sup>61</sup>.

**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 гликолей, двухатомных фенолов и более сложных полиолов. Наиболее подробно исследованы эфиры 1,3-диолюв — 1,3,2-диоксафосфоринаны. Внимание к ним определяется их химическими и стереохимическими особенностями, а также структурной близостью к некоторым биорегуляторам<sup>62</sup>.

Обычно для получения простейших и функционально-замещенных производных применяют переэтерификацию<sup>63–66</sup>. Популярным является и другой подход, основанный на модификации циклических производных, содержащих трехкоординированный атом фосфора. Для этого используют гидролиз хлорфосфитов<sup>67–71</sup> и средних моно-<sup>72</sup> и бициклофосфитов<sup>42</sup>, ацидолиз амидофосфитов<sup>63, 64, 66, 73</sup>, аминолиз пиропосфитов<sup>74</sup>. В ряде случаев синтезы целесообразно проводить через термически лабильные *трет*-бутильные интермедиаты<sup>47, 75, 76</sup>.

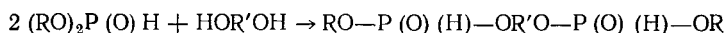
Следует отметить, что при синтезе замещенных алкиленфосфитов должны учитываться стереохимические факторы, связанные с возможностью образования геометрических изомеров. Существенным успехом

является разработка направленных методов получения изомеров. Например, 1,3-бутиленфосфит при получении его методом перэтерификации 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 конфигурацию<sup>63</sup>:

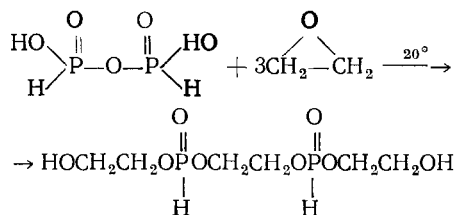


Ориентация фосфорильной группы и другие структурные факторы рассматриваемых циклов исследованы методом ПМР<sup>63, 64, 66, 68, 69, 77, 78</sup>, дипольных моментов<sup>63, 77</sup>, ИК-спектроскопии<sup>69, 79</sup> и рентгеноструктурного анализа<sup>80</sup>. Кроме того, количественно изучены некоторые аспекты динамики 1,3-алкиленфосфитов: переход лабильных геометрических изомеров в стабильные<sup>42, 69, 81</sup>, конформационное равновесие симметричных форм<sup>79, 82</sup>. Установлено также, что геометрические изомеры 1,2-алкиленфосфитов не склонны к легкому переходу форм<sup>70</sup>. Таким образом, между пяти- и шестичленными циклическими ГФС существует заметное различие.

**Алкилендифосфиты.** Исследование алкилендифосфитов только началось. Впервые эти соединения синтезированы методом перэтерификации<sup>83</sup>:



Показаны возможности технического использования алкилендифосфитов<sup>84, 85</sup>. Оригинальная реакция, приводящая к одному из важных продуктов, осуществлена на основе пиродифосфористой кислоты и окиси этилена<sup>86</sup>:

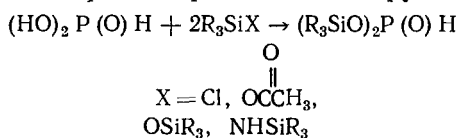


**Полиалкиленфосфиты и фосфиты полигидроксилсодержащих полимеров.** Олиго- и высокомолекулярные кислые фосфиты предложено получать при взаимодействии эквимольных количеств простейших диалкилфосфитов и гликолей<sup>87-90</sup>. В зависимости от величины алкиленового радикала процесс развивается по-разному: 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 уплотнение<sup>91</sup>. Полиперэтерификация была распространена и на триолы, тетраолы и гекситы<sup>93, 94</sup>. Некоторые из полифосфитов гекситов предложено использовать в качестве присадок к трансформаторным маслам<sup>94</sup>.

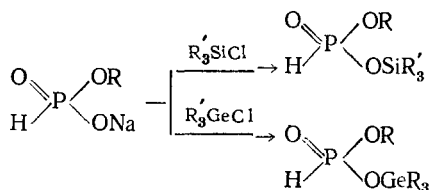
Кислые высокомолекулярные фосфиты другого типа получены фосфорилированием гидроксилсодержащих полимеров простейшими ГФС. Существенно, что эти фосфорилирующие средства обладают большей реакционной способностью, чем соответствующие производные пентавалентного фосфора. Особые преимущества эти реагенты имеют 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 диалкилфосфиты<sup>95-97</sup>, моноалкилфосфиты<sup>96, 97</sup> и фосфористую кислоту<sup>97</sup>. Полифосфиты, как и другие продукты полимераналогичных превращений, не являются химически гомогенными. Подобно целлюлозе фосфорилируются амилопектин<sup>98</sup>, лигнин<sup>99</sup>, полиаллиловый спирт<sup>100</sup>, поливиниловый спирт<sup>101</sup>, новолачные смолы<sup>102</sup>.

**Триалкилсилилфосфиты.** Силилфосфиты являются определенными аналогами алкилфосфитов. Их синтез обычно осуществляется на основе фосфористой кислоты и разнообразных силилирующих средств<sup>103-106</sup>:



Не рекомендуется использовать избыток силилирующих реагентов, так как могут образовываться средние силилфосфиты. Интересным и препаративно удобным вариантом этой реакции является взаимодействие фосфористой кислоты с триалкилсиланами в присутствии коллоидного никеля<sup>107</sup>. *бис*-Силилфосфиты можно синтезировать алкоголизмом или силолизом *трис*-силилфосфитов<sup>108</sup>, а также окислением *бис*-силилгипофосфитов<sup>109</sup>.

Силилалкилфосфиты образуются при взаимодействии моноалкилфосфитов с гексаалкилдисилоксанами<sup>110</sup> и триалкилхлорсиланами<sup>105</sup>. Аналогично получают германиевые производные<sup>105</sup>:

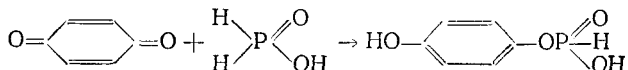


## 6) Монозамещенные эфиры

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. например<sup>111</sup>). В связи с тем что фосфористая кислота этерифицируется по первой и второй гидроксильным группам с различными скоростями, удалось разработать простой и удобный метод синтеза моноалкилфосфитов<sup>28</sup>. В отличие от спиртов, фенолы плохо этерифицируют фосфористую кислоту<sup>112</sup>. При работе со сложными соединениями (например, нуклеозидами) фосфорилирование целесообразно проводить в присутствии конденсирующих средств: карбодимидов<sup>33</sup>

или сульфохлоридов<sup>113</sup>. Фосфористая кислота может превращаться в моноалкилфосфиты при нагревании с алкилгалогенидами<sup>38</sup> или *трет*-бутиловыми эфирами<sup>114</sup>.

Способами синтеза моноалкилфосфитов являются также перэтерификация<sup>31, 96</sup> и присоединение фосфорноватистой кислоты к хинонам<sup>115</sup>:

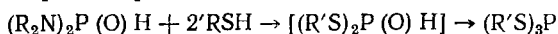


В качестве исходных соединений при получении моноалкилфосфитов часто используют соответствующие дизамещенные эфиры, которые деалкилируются нуклеофилами<sup>58, 116</sup> или фосфористой кислотой<sup>111</sup>.

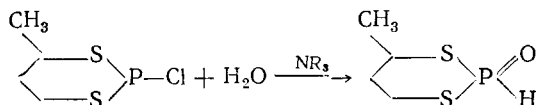
Другой подход к синтезу монозамещенных эфиров фосфористой кислоты основан на использовании производных трехкоординированного фосфора. Так, предложено гидролизовать хлорангидриды Меншуткина, в том числе в ряду нуклеозидов<sup>117-119</sup>, или обрабатывать их *трет*-бутиловым спиртом<sup>120, 121</sup>. Осуществлен также гидролиз средних фосфитов<sup>122</sup>, диамидофосфитов<sup>123</sup> и соответствующих им спирофосфоранов<sup>124</sup>.

#### в) Тиоловые эфиры

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

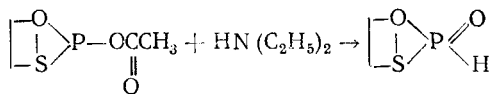


Искомые вещества образуются при гидролизе диалкилдитиолохлорфосфитов<sup>26, 125</sup>. Наиболее четкие результаты получены при работе с циклическими дитиолами<sup>125</sup>:



Циклические дитиолохлориды превращаются в ГФС также и при обработке *трет*-BuOH<sup>126</sup>. Предполагается, что диэтилдитиолофосфит возникает при гидролизе триэтилтритиолофосфита<sup>127</sup>.

Среди монотиолофосфитов исследовано только одно соединение — этиленмонотиолофосфит. Его синтезировали гидролизом соответствующего хлорида<sup>128</sup> и родственными реакциями, например<sup>128, 129</sup>:

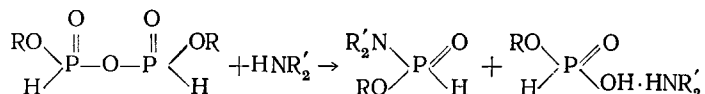


#### г) Амиды

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 диамида фосфористой кислоты удается получать методом переамидирования<sup>24</sup>. Однако простейшие производные чаще всего синтезируют гидролизом<sup>130</sup> или ацидолизом<sup>130, 131</sup> полных амидов фосфористой кислоты. Имеются данные по получению рассмат-

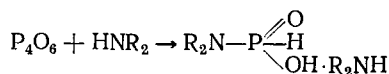
риваемых веществ из триамидов и пропиолактона<sup>132</sup>, а также из диами-досилилфосфитов и спиртов<sup>133</sup>. Циклические амиды предложено синтезировать гидролизом<sup>66</sup> или обработкой *трет*-бутанолом<sup>134</sup> соответствующих хлорангидридов. Опубликованы данные о стереохимии этих циклов<sup>135</sup>. Соли диамидофосфористых кислот образуются при восстановлении полных амидов фосфорной кислоты щелочными металлами<sup>136</sup>.

Эфирами фосфористой кислоты получены методом переамидирования их простейших представителей<sup>23</sup>, частичным алкоголизом диами-дов<sup>24</sup> и аминолизом ангидридов, содержащих гидрофосфорильную группу<sup>137</sup>, например:



В соответствии с другой синтетической линией к эфирамидам можно перейти гидролизом эфирамидохлорангидридов<sup>137, 139</sup> или диамидоэфи-ров<sup>23, 138, 139</sup> фосфористой кислоты, а также алкоголизом ангидридов ами-дофосфористых кислот<sup>54</sup>.

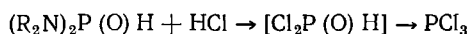
Моноамиды фосфористой кислоты описаны только в одном патен-те<sup>140</sup>:



#### д) Галогенангидриды

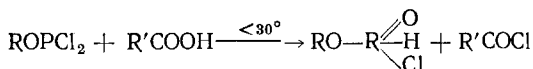
В обзорах по химии фосфора еще не анализировались данные, отно-сящиеся к синтезу галогенангидридов фосфористой кислоты, содержа-щих гидрофосфорильную группу. По-видимому, предполагалось, что в силу неустойчивости эти вещества не могут существовать. Тем не менее такие галогенангидриды получены.

Описаны попытки синтеза дихлорфосфористой кислоты действием  $\text{HCl}$  на диамиды фосфористой кислоты; выделенный продукт оказался треххлористым фосфором. Очевидно, первичное вещество в условиях реакции диспропорционировалось подобно другим ГФС с электроноак-цепторными группами<sup>24</sup>:



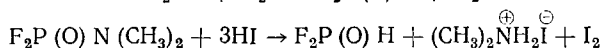
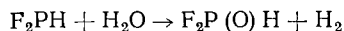
Другой вариант синтеза дихлорангидрида заключается в обработке  $\text{PCl}_3$  диэтилфосфитом; образование вещества фиксировано методом ЯМР при  $-40^\circ$ <sup>141</sup>.

Очень интересный результат недавно получен в работе<sup>142</sup>:



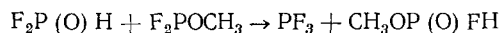
Хлорфосфит 2',3'-изопропилиденаденозина синтезирован селектив-ным гидролизом соответствующего хлорангидрида Меншуткина; далее продукт окислен и гидролизован до 2',3'-изопропилиденадениловой кис-лоты<sup>119</sup>.

Дифторфосфористая кислота получена окислительно-восстанови-тельными реакциями<sup>143, 144</sup> и расщеплением ее ангидридов нуклеофиль-ными соединениями<sup>145, 146</sup>, например





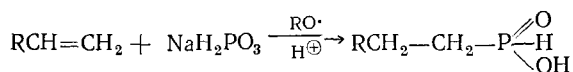
Продукт удалось перегнать (т. кип. 67,7°) и доказать его строение. При хранении диспропорционирует<sup>145, 146</sup>. Монофторфосфористая кислота и ее дейтеропроизводные получены обработкой  $\text{PCl}_3$  водным раствором плавиковой кислоты<sup>147</sup>. Кислота легко превращается в устойчивые соли. Метилвый эфир монофторфосфористой кислоты синтезирован по схеме<sup>148</sup>:



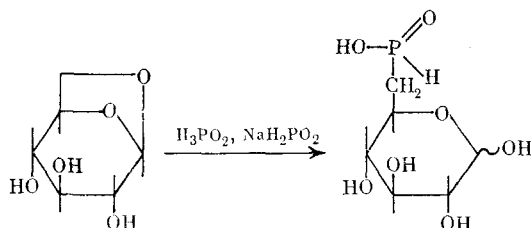
## 2. Фосфони́стые кислоты и их производные

### а) Фосфони́стые кислоты

Мало изученный, но интересный в химическом отношении и перспективный для практического использования класс соединений составляют фосфони́стые кислоты. Алкилфосфони́стые кислоты наиболее целесообразно получать радикальным гидрофосфорилированием олефинов<sup>148–151</sup>:

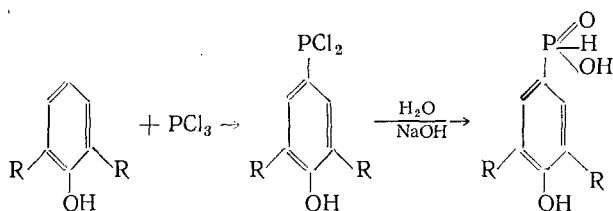


Синтез распространен и на некоторые полимерные фосфони́стые кислоты<sup>152</sup>, а также функционально-замещенные системы<sup>153, 154</sup>. Изучено гидрофосфорилирование гетеронепредельных соединений: оснований Шиффа<sup>155, 156</sup>, гидразонов<sup>157</sup>, оксимов<sup>158</sup> и т. д. Некоторые ангидроальдопирозы (например, левоглюкозан) при взаимодействии с фосфорноватистой кислотой дают 6-дезоксигликофосфони́стые кислоты<sup>153</sup>:



По-видимому, процесс включает образование и перегруппировку гипофосфита, подобно реакции полиаллилового спирта с фосфорноватистой кислотой<sup>159</sup>.

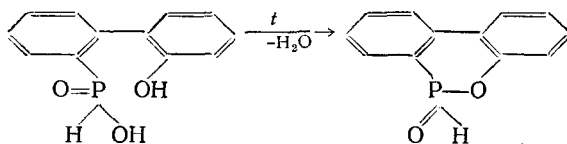
Часто алкил- и арилфосфони́стые кислоты получают гидролизом их хлорангидридов и других производных<sup>6</sup>. При необходимости иметь особенно чистые вещества гидролиз следует заменить обработкой *трет*-бутанолом<sup>160</sup>. Следует отметить, что на основе дихлорангидридов можно получать довольно необычные кислоты; примером тому является синтез<sup>161</sup>:



Отдельные фосфонистые кислоты образуются при окислении окисей первичных фосфинов или их диспропорционировании<sup>162</sup>.

### б) Монозамещенные эфиры фосфонистых кислот

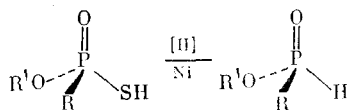
Кислые фосфониты получены этерификацией фосфонистых кислот спиртами<sup>28</sup> и полиолами<sup>150, 163, 164</sup>. В последнем случае фосфорилирование затрагивает преимущественно первичные ОН-группы. Этерификация фосфонистых кислот фенолами не описана. Вероятно, в определенных условиях эта реакция возможна, если учесть описанное в<sup>165-167</sup> превращение:



В препаративном отношении часто удобнее использовать фосфорилирование в варианте переэтерификации. Реакция получила широкое распространение в ряду диолов<sup>168-170</sup>, три- и тетраолов<sup>83</sup>, углеводов<sup>171</sup> и целлюлозы<sup>95</sup>.

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<sup>172-174</sup>. Иногда удобно обрабатывать дихлорфосфины эквимольным количеством спирта (фенола) и *трет*-бутанола<sup>175, 176</sup>. Кислые фосфониты образуются также при алкоголизе ангидридов фосфонистых кислот<sup>54, 55</sup>, гидролизе и ацидолизе средних фосфонитов<sup>1</sup> и амидофосфонитов<sup>123, 171</sup>.

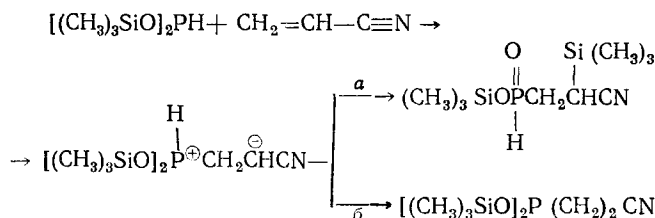
Кислые фосфониты в отличие от большинства классов ГФС, часто получают на основе производных Р(V). Для этого можно использовать деструктивные реакции: гидролиз иминофосфонатов<sup>60</sup>, фотохимический алкоголиз фосфоленоксидов<sup>177, 178</sup>. Очень оригинальным является восстановление кислых тиофосфонатов водородом над никелем Ренея. На основе этой реакции разработан стереоселективный метод получения оптически активных соединений<sup>179</sup>:



Аналогично происходит деселенирование селенофосфонатов<sup>180, 181</sup>. Оптически активные фосфониты можно получить стереоспецифической инклюзией на циклодекстринах<sup>182</sup>.

Кремниевые<sup>105, 106, 183</sup>, германиевые<sup>105</sup> и сурьмяные<sup>184</sup> аналоги кислых фосфонитов предложено синтезировать на основе фосфонистых кислот и соответствующих элементоорганических галогенидов. Более сложные соединения этого типа с дополнительными функциональными группами образуются из дисилилгинофосфитов и карбонильных соединений<sup>185, 186</sup> или акрилонитрила<sup>187</sup>. Последняя реакция видимо начинается с образо-

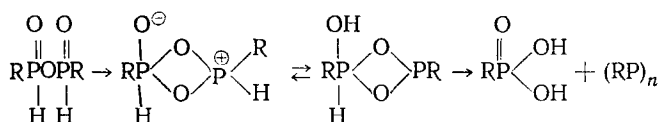
вания аддукта, который далее может превращаться в двух направлениях — *a* и *б*:



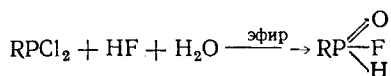
При низких температурах скорости реакции *a* и *б* соизмеримы, при повышенных  $k_a > k_b$ .

### в) Монозамещенные амиды и галогенангидриды фосфонистых кислот

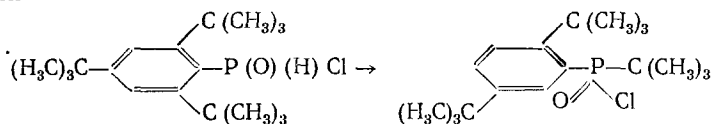
Эти вещества изучены очень мало. Моноамиды можно синтезировать частичным гидролизом<sup>171</sup> или ацидолизом<sup>131</sup> полных амидов. Последняя реакция обычно осложняется ангидризацией<sup>121</sup>. Полученный ангидрид неустойчив; он диспропорционирует по схеме:



Монофторангидриды фосфонистых кислот недавно получены очень простым способом<sup>188</sup>:

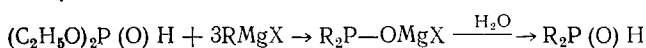


Эти соединения перегоняются без разложения. Соответствующие хлориды образуются при ацидолизе алкилдихлорфосфинов<sup>189, 190</sup>. Они малоустойчивы и легко дегидрохлорируются, что еще раз подчеркивает различие фосфохлоридов и фосфотригидов. Хлорангидрид 2,4,6-трис(трет-бутил)фенилфосфонистой кислоты проявляет свою неустойчивость в изомеризации<sup>191</sup>:



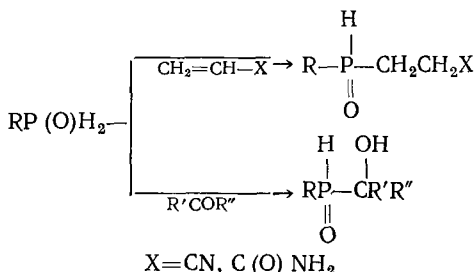
### 3. Фосфинистые кислоты

В лабораторной практике удобно получать диалкил- и диарилфосфинистые кислоты на основе простейших диалкилфосфитов и реактивов Гриньяра<sup>1, 192, 193</sup>:



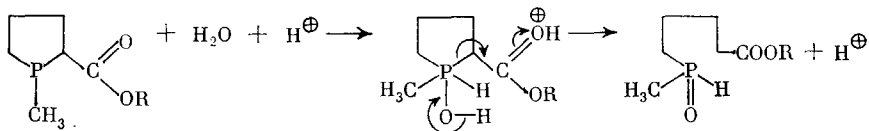
Несимметричные фосфинистые кислоты образуются по аналогичной схеме из кислотных фосфонитов. В случае использования оптически активных фосфонитов удалось осуществить стереонаправленный синтез<sup>194</sup>.

Баклер и Эпштейн<sup>162</sup> 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 фосфоринанов<sup>195</sup>.

Большая серия работ посвящена получению фосфинистых кислот из соединений, уже содержащих основной скелет молекулы. Так, показано, что диметилтиофосфинистая кислота гидролизуеться щелочью до диметилфосфинистой кислоты<sup>196</sup>. Отметим необычность этого гидролиза — тиофосфорильная группа тиоокисей третичных фосфинов не превращается в фосфорильную в аналогичных условиях<sup>196</sup>. Хорошо изучен гидролиз хлорангидридов<sup>60, 161, 197–199</sup>, ангидридов<sup>200</sup>, эфиров<sup>197, 201</sup>, амидов<sup>197</sup>, термоллиз трет-бутиловых эфиров фосфинистых кислот<sup>202</sup>. Подробно исследовано окисление вторичных фосфинов<sup>263, 204</sup>. К рассматриваемым превращениям можно отнести и кислый гидролиз такого циклического фосфина<sup>205</sup>:



Еще одна группа работ посвящена получению фосфинистых кислот из производных Р (V). Для этого предложено восстановление эфиров фосфиновых кислот литийалюминийгидридом<sup>194</sup> либо десульфирование (деселенирование) тио(селено)фосфиновых кислот никелем Ренея; при использовании оптически активных кислот Михальский<sup>206</sup> получил оптически активные продукты. Восстановительные процессы на основе окисей третичных фосфинов могут сопровождаться деструкцией Р—С-связи<sup>207</sup>. Особенно легко деструктируют α-замещенные фосфиноксиды<sup>60, 208</sup>. Интересно, что при их распаде атом фосфора сохраняет свою конфигурацию<sup>208</sup>.

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 диастереомеров<sup>209</sup>.

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

Первые представители алкилгипофосфитов синтезировали Кабачник, Шипов и Мاستрюкова<sup>210</sup> при обработке фосфорноватистой кислоты диазоалканами:



Эти вещества получены также взаимодействием фосфорноватистой кислоты с ортокарбонильными соединениями<sup>211, 212</sup>, средними фосфитами<sup>213</sup> или спиртами<sup>214–216</sup>. Последняя реакция распространена на диолы<sup>214, 217</sup> и гидроксилсодержащие полимеры<sup>101, 218</sup>. Недавно показано, что кислые гипофосфиты можно получить путем гидролиза средних<sup>219</sup>. Гипофосфиты, особенно их простейшие представители, крайне лабильны и изменяются при непродолжительном хранении<sup>210, 213, 219</sup>, однако их можно стабилизировать спиртами<sup>214, 219</sup>.

Моносилилгипофосфиты получены алкоголизом *бис*-силилгипофосфитов и силилированием гипофосфита аммония триалкилхлорсиланам<sup>108</sup>. Окиси вторичных фосфинов получены окислением первичных фосфинов перекисью водорода, а также взаимодействием фосфористого водорода с карбонильными соединениями<sup>162</sup>:

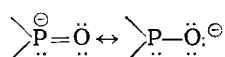


### III. ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРОФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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 первичный акт взаимодействия. С таких позиций можно выделить следующие процессы.

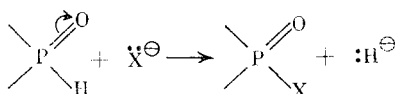
1. Кислотно-основные равновесия и солеобразование. Сюда же относятся диадная прототропия.

2. Электрофильные реакции с участием амбидентного аниона

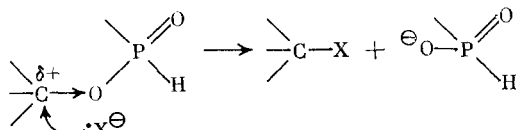


или таутомерной формы ГФС  $\text{>}\ddot{\text{P}}-\text{OH}$ .

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 Р—Н-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  $\text{X}-\text{P}$ .

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, родственны, 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 учитывающая строение продуктов реакций и иные химические обстоятельства. Одним из удобных вариантов такого подхода будет разделение реакций ГФС на следующие группы.

1. Кисотно-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 реактивов Гриньяра с диалкилфосфитами. Такие синтезы уже рассмотрены нами в предыдущей главе, как способы перехода от одних ГФС к другим.

### **1. Кисотно-основные взаимодействия, солеобразование и комплексообразование**

#### **а) ГФС как кислоты и основания**

Кислотность ГФС экспериментально исследована мало. Грайсон<sup>192</sup> методом потенциометрического титрования изучил несколько арилфосфинистых кислот, используя несопоставимые условия для отдельных образцов. Хэммонд<sup>220</sup> оценил кислотность диэтилфосфита в воде по результатам изотопного обмена\*. Модритцер<sup>221</sup> 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.<sup>222</sup> провели фундаментальное исследование кислотности диалкилфосфитов, алкилфосфонитов и фосфинистых кислот методом переметаллирования в диметилсульфоксиде. Показано, что константы диссоциации этих ГФС существенно возрастают в перечисленной последовательности. Работа<sup>222</sup> отличается строгой оценкой экспериментальных особенностей предложенного метода и обсуждением возможных погрешностей. Недавно появилась также статья<sup>223</sup>, посвященная изучению кислотности алкиленфосфитов методом потенциометрического титрования пропилатом натрия в пропанол-2; 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<sup>194, 198, 224</sup>.

эксперимента, что оценить его крайне затруднительно. Данные о неожиданно низкой кислотности диметилфосфита в его Р(III)-форме сообщены в работе <sup>225</sup>.

Своеобразный подход к оценке кислотности ГФС базируется на определении  $J_{P-H}$  в спектрах ЯМР, которые зависят от s-характера орбитали фосфора, принимающей участие в образовании связи <sup>226-228</sup>. Кислотность диалкилфосфитов проявляется и во взаимодействии их с триалкилфосфитами, что определено термографически <sup>229</sup>.

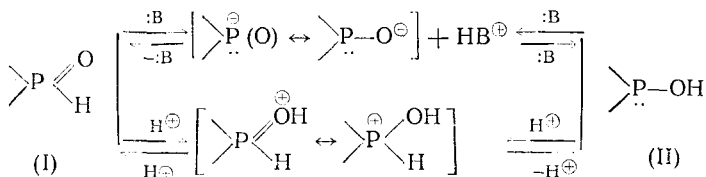
Основность ГФС исследована мало. В работе <sup>230</sup> установлен факт протонирования диалкилфосфитов фторсульфоновой кислотой по кислороду фосфорильной группы; контроль процесса осуществлялся методом ЯМР. Значительно легче протонируются фосфинистые кислоты; так, первый член их ряда образует хлоргидрат, устойчивый при 50° <sup>199</sup>.

Многие ГФС образуют комплексы с α-циангидрином и другими кислотными спиртами, что проявляется в существовании азеотропов <sup>231</sup>, а также с фенолами и другими веществами, содержащими подвижный атом водорода <sup>228, 232-234</sup>. Устойчивость фенольных комплексов позволяет судить об электронном влиянии заместителей в исследуемых соединениях. Этот вопрос рассмотрен в работе <sup>234</sup>, где показаны особенности различных классов ГФС. Метод позволяет выявить влияние стереохимических факторов. Так, показано <sup>234</sup>, 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 <sup>40, 235, 236</sup>.

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 <sup>232, 234</sup>. Алкиленфосфиты, напротив, часто образуют димерные комплексы <sup>67, 234, 237, 238</sup>. Интересно, что шестичленные циклические фосфиты с экваториальной фосфорильной группой дают более устойчивые ассоциаты, чем геометрические изомеры с аксиальной фосфорильной группой <sup>234</sup>. Значительно сильнее, чем фосфиты, самоассоциируют тиолофосфиты <sup>125</sup>.

### б) Таутометрия ГФС

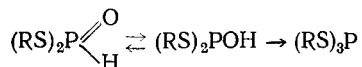
Диадная прототропия ГФС, изучение которой составляет одну из классических проблем фосфорорганической химии, подробно рассмотрена в ряде обзоров и монографий (см. например <sup>239, 240</sup>). Она является каталитическим процессом, ускоряющимся кислотами и основаниями:



Наиболее исследованы диалкилфосфиты, которые в равновесии представлены почти исключительно формой (I). Кинетические данные дейтерообмена позволили определить концентрацию формы (II); она достигает значения 10<sup>-4</sup>%. 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 гидроксила<sup>72</sup>. Сообщено<sup>223</sup>, 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)<sup>128</sup>. Диалкилдитиолофосфиты, по-видимому, содержат, настолько большое количество формы (II), что самопроизвольно симметризируются в тритиолофосфиты<sup>24, 26, 123</sup>:



Подобным образом превращаются *бис*-тиокарбамоилдитиолофосфиты<sup>241</sup>, а также дихлорангидрид фосфористой кислоты<sup>24</sup>. Отметим, что дифторангидрид фосфористой кислоты довольно стабилен<sup>146</sup>. Такое положение соответствует принципам прототропии: суммарное электронное влияние фтора на полярность P—H-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 кислоты<sup>200</sup>. В этом случае благодаря устойчивости P—C-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. Выявлены специфические структурные факторы, обнаружено каталитическое действие<sup>242–244</sup>.

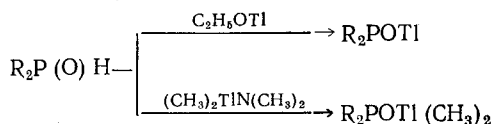
Металлические производные ГФС можно подразделять на соли и комплексы, однако здесь не всегда имеется резкая граница. В то же время применяется другая классификация, основанная на учете места преимущественной локализации атомов металла — у кислорода или фосфора; последний вариант принят в данной работе.

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

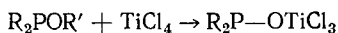
\* Недавно появилось сообщение, что направление связывания натрия может определяться характером растворителя. В спирте натрий связан с фосфором<sup>209</sup>.



В работах Вальтера синтезированы производные  $Tl(I)$  и  $Tl(II)$  фосфинистых кислот<sup>197, 249, 250</sup>:

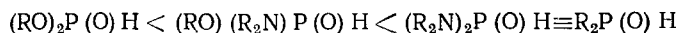


Исследованы  $Ti(IV)$ -производные фосфинистых кислот\*. Они получены с использованием не ГФС, а их производных — эфиров<sup>251</sup> или ангидридов<sup>252</sup>



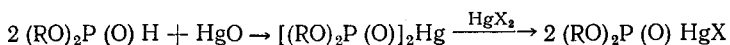
ГФС образуют разнообразные комплексы за счет кислорода фосфорильной группы. Так, диалкилфосфиты дают интересные аддукты с  $BF_3$ <sup>253</sup>.

Авторы работ<sup>254–257</sup> систематически исследовали комплексы ГФС с галогенидами олова, применяя различные физические методы. Установлено, что склонность к комплексообразованию определяется строением лигандов:



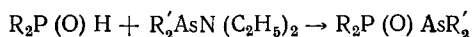
Описаны и комплексы диалкилфосфитов с ураном<sup>258</sup>. Строение этих соединений, как и многих других, доказано путем сопоставления ИК- и ЯМР-спектров продуктов с соответствующими спектрами исходных веществ.

*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<sup>259, 260</sup>:

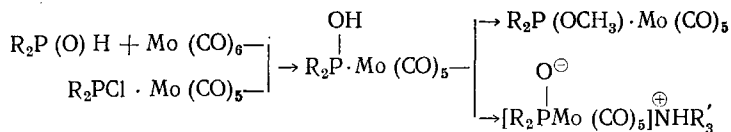


Строение полученных соединений доказано методами ЯМР, рентгеноструктурного анализа<sup>260, 261</sup>.

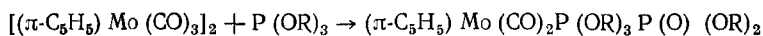
На примере фосфинистых кислот осуществлено арсенирование<sup>249</sup>:



Молибденовые комплексы синтезированы из фосфонистых кислот и  $Mo(CO)_6$ , а также щелочным гидролизом хлорфосфиновых комплексов пентакарбонила молибдена. В этих соединениях фосфор связан с кислым гидроксилем, который может метилироваться диазометаном или образовывать соли с третичными аминами<sup>262</sup>:



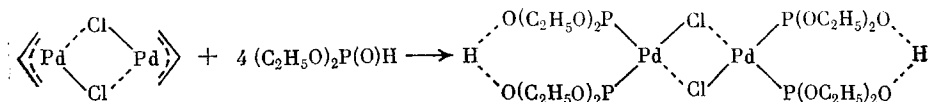
Более сложные комплексы молибдена с остатками диалкилфосфитов получены на основе средних фосфитов, претерпевших реакции типа арбузовской перегруппировки:



Аналогично превращаются и средние фосфониты<sup>263</sup>:

\* Попытки получения комплексов из диалкилфосфитов и  $TiCl_4$  привели к деструктивным реакциям<sup>254</sup>.

В последние годы при исследовании металлизированных ГФС сложилась тенденция уделять больше внимания производным элементов VIII группы. Впервые строгие структурные данные получили авторы работ<sup>264</sup>. 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<sup>243, 265</sup>. Так, бис-π-аллилпалладийхлорид при взаимодействии с диэтилфосфитом дает комплекс без нарушения хлоридных мостиков\*:

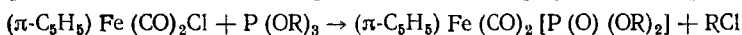


Полученное вещество восстанавливается натрийборгидридом до одноядерного комплекса, который является катализатором гидрирования ацетиленов, диенов, ароматических нитросоединений<sup>243</sup>. Недавно синтезированы аналогичные комплексы на основе геометрических изомеров 1,3-бутиленфосфита. Оказалось, 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 геометрией<sup>244</sup>.

Подобно палладиевым, получают комплексы платины. Их предложено синтезировать, исходя из диалкил(арил)фосфитов, фосфинистых кислот<sup>265, 267, 268</sup> или фосфонитов<sup>269</sup>.

Комплексы кобальта получены на основе кобальтоцена и диалкилфосфитов; строение их определено методом рентгеноструктурного анализа<sup>270</sup>. При обработке кислотами комплекс теряет один атом кобальта, на место которого в дальнейшем можно ввести другой металл с образованием полиметаллических систем<sup>270, 271</sup>. Иной вид комплексов синтезирован при взаимодействии диметилглиоксимных производных кобальта с триметилфосфитом. Процесс сопровождается деметилированием эфира и комплексообразованием кобальта по фосфору<sup>272</sup>.

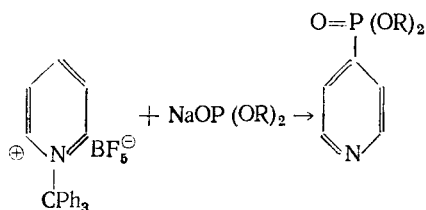
Диалкилфосфитные<sup>273</sup> и фосфинистые<sup>197</sup> комплексы дициклопентадиенилкарбонилжелеза предложено получать из соответствующих средних эфиров с использованием реакции типа Арбузова, например:



Наиболее сложны по своему строению комплексы рутения. Часто необычны и пути их образования. Так, взаимодействие  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  с триарилфосфитами сначала приводит к частичному вытеснению окиси углерода. Дальнейшее нагревание реакционной смеси сопровождается орто-металлизацией и деградацией фосфитного лиганда<sup>274, 275</sup>.

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 форму<sup>276</sup>. Заслуживают внимания и комплексы диалкилфосфитов с перекисью водорода<sup>277</sup>.

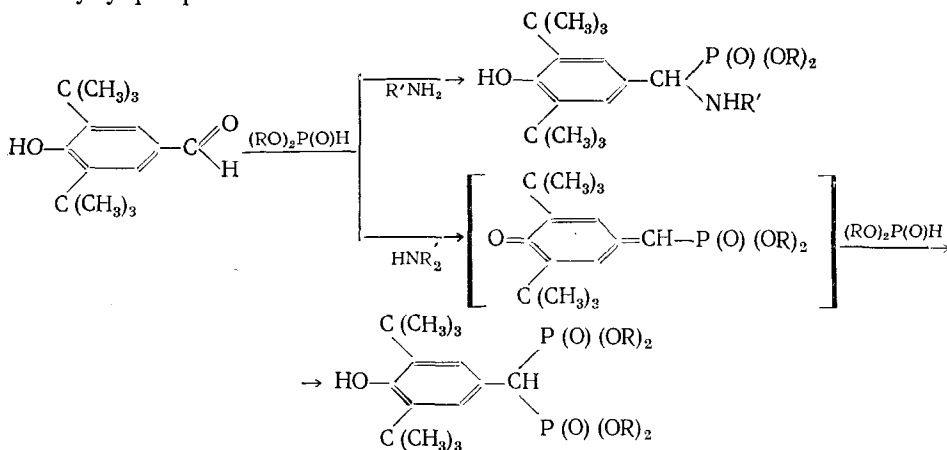
\* Изучение спектров ЯМР этого и подобных соединений проведено в работе<sup>268</sup>.



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

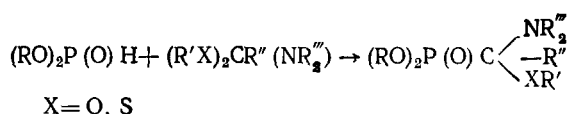
Большая группа работ посвящена  $\alpha$ -аминоалкилированию ГФС. В основе их лежит реакция, открытая в начале 50-х годов Кабачником и сотр.<sup>291</sup> и несколько позднее описанная Филдсом<sup>292</sup>; она заключается в одновременном или последовательном действии на аммиак (первичный или вторичный 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<sup>19, 25</sup>, с полифосфитами<sup>97</sup>, моноалкилфосфитами<sup>31</sup>, фосфонистыми кислотами<sup>155</sup>, фосфинистыми кислотами<sup>293–295</sup>, фосфористой кислотой<sup>296–299</sup>, фосфорноватистой кислотой<sup>155, 300</sup> и ее эфирами<sup>216</sup>, амидами фосфористой кислоты<sup>301</sup>. В качестве аминоалкилирующих средств использовались уротропин<sup>302</sup> и другие циклические амины<sup>303</sup>, оксазолидины<sup>304</sup>,  $\alpha$ -аминоперекиси<sup>305</sup>, композиции формальдегида с сульфидами<sup>306</sup>, 3-индолальдегида с аминами<sup>307</sup> и т. д. Реакция Кабачника — Филдса распространена и на область гидразиноалкилирования<sup>157</sup>. 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 фосфита<sup>281</sup>:



Вторая тенденция в использовании реакции Кабачника — Филдса касается решения практических задач. В настоящее время на основе этой реакции созданы важные комплексоны<sup>9, 10, 296, 297, 308</sup>, пестициды<sup>309, 310</sup>, антипирены<sup>306</sup>, полупродукты синтеза гетероциклов<sup>391</sup> и т. д. Можно также отметить и синтез сложных лактамных антибиотиков, осуществленный на основе  $\alpha$ -аминофосфонатов<sup>303</sup>.

Определенный интерес представляет  $\alpha$ -алкокси- и  $\alpha$ -тиоалкоксиаминоалкилирование ГФС<sup>311, 312</sup>.

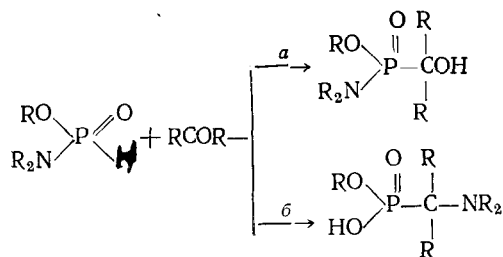


Полученные соединения при взаимодействии с диалкилфосфитами дают аминоксифосфонаты. Фосфинистые кислоты с бис-диалкиламиноалкенами превращаются сразу же в аминоксифосфиноксиды<sup>311</sup>. Кислые фосфиты и фосфониты реагируют с ортоэфирами, с образованием  $\alpha, \alpha$ -диалкоксифосфонатов и -фосфинатов<sup>313, 314</sup>.

**Присоединение к полярным ненасыщенным соединениям.** Очень плодотворным в синтетическом отношении является алкилирование ГФС полярными ненасыщенными соединениями<sup>2</sup>. 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  $\alpha$ -оксидалкилирования. Благодаря работам Абрамова (реакция названа по его имени) метод нашел широкое распространение. В настоящее время определены основные закономерности\* и границы применимости реакции, показана ее стереонаправленность<sup>315</sup>. Процесс, как правило, осуществляется в присутствии оснований, которые превращают ГФС в соответствующие анионы высокой нуклеофильности. Изучение кинетики в этом случае показало третий порядок реакции<sup>316</sup>. В последнее время появились данные о присоединении диметилфосфита по карбонильной группе в присутствии триэтиламина в форме  $(CH_3O)_2POH$ , а не аниона  $(CH_3O)_2PO^-$ <sup>225</sup>. Наряду с обычными основаниями в качестве катализатора могут выступать средние фосфиты<sup>317</sup>. В случае присоединения сильно основных ГФС, например оксидов вторичных фосфинов, отмечен случай автокатализа<sup>201</sup>. При использовании фосфонистых кислот основания не применяются<sup>319</sup>; по-видимому, здесь имеет место кислый катализ, роль которого заключается в поддержании необходимой концентрации формы ГФС с атомом P(III). Кислотный катализ имеет место и в случае использования нейтральных ГФС<sup>320, 321</sup>.

Наиболее подробно реакция Абрамова изучена на примере диалкилфосфитов, неполных фосфонитов и фосфинистых кислот<sup>2</sup>. В последние годы стали использоваться и другие классы ГФС: ди-<sup>84</sup> и поли-<sup>88, 97, 322</sup> фосфиты; фосфонистые кислоты<sup>189, 300, 319</sup> и их хлорангидриды<sup>189, 323</sup>; фосфористая<sup>324</sup>, фосфорноватистая<sup>300</sup> и моноалкилфосфористые<sup>31, 325</sup> кислоты; оксиды моноалкилфосфинов<sup>162</sup>; моноалкилгипофосфиты<sup>211, 326, 327</sup>; дицилфосфиты<sup>328</sup>; дитиолофосфиты<sup>125, 128</sup>, а также диамины<sup>241</sup> и амидоэфиры<sup>329, 330</sup> фосфористой кислоты. В случае амидов наряду с классической реакцией  $\alpha$  может реализовываться и аномальная  $\beta$ <sup>241, 330</sup>:



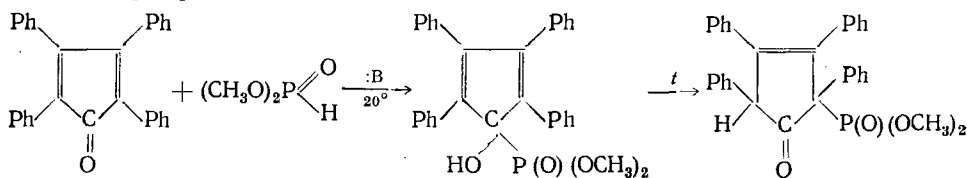
\* Не следует забывать, что реакция Абрамова может сопровождаться некоторыми побочными процессами, например<sup>318</sup>  $(C_6H_5)_2POLi + CH_3COCH_3 \rightarrow (C_6H_5)_2P(O)C(CH_3)_2CH_2COCH_3$ .

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  $(RO)_2P(O)H < < (RO)(R_2N)P(O)H < R_2P(O)H$ <sup>331</sup>. Скорости превращения диалкилфосфитов на два порядка выше, чем для фосфористой кислоты<sup>324</sup>.

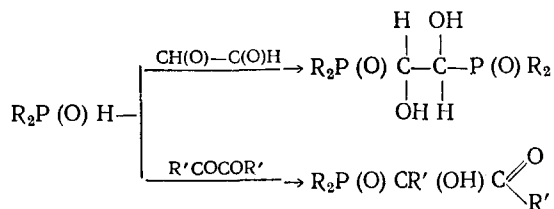
Присоединение ГФС к карбонильным соединениям обратимо. Оно часто сопровождается вторичными процессами.  $\alpha$ -Галогенкарбонильные соединения и диалкилфосфиты превращаются через стадию галогенированных  $\alpha$ -оксифосфонатов в енолфосфаты; эта реакция была широко исследована и стала применяться в промышленности<sup>2, 8\*</sup>. Перегруппировку негалогенированных оксифосфонатов в фосфатные системы стали изучать значительно позднее<sup>2</sup>. Интересно, что реакция ГФС с карбонильными соединениями в зависимости от количества основного катализатора может сопровождаться фосфонат-фосфатной перегруппировкой либо миновать ее<sup>233</sup>.

Другой вид перегруппировки, сопряженной с реакцией Абрамова, обнаружен при изучении циклонов. Так, тетрациклон и диметилфосфит при 20° в присутствии третичных аминов или алколюлятов дают тетрациклонилфосфонат, который при дальнейшем нагревании изомеризуется в кетофосфонат<sup>334</sup>:



Отметим, что дифенилфосфинистая кислота в приведенных выше условиях дает сразу же кетопроизводное<sup>335</sup>. Другие закономерности реакции приведены в работах<sup>336—339</sup>. Дополнительные сложности могут возникнуть в случае высокотемпературных реакций (при 160—180°). Так, при действии аниона дифенилфосфинистой кислоты на бензальдегид и бензоилферроцен образуются олефины и их окиси<sup>207</sup>. Метилиндандион с диметилфосфитом дает сложные бисиндановые системы<sup>340</sup>.

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;  $\alpha$ -дикетоны реагируют иначе<sup>199</sup>:

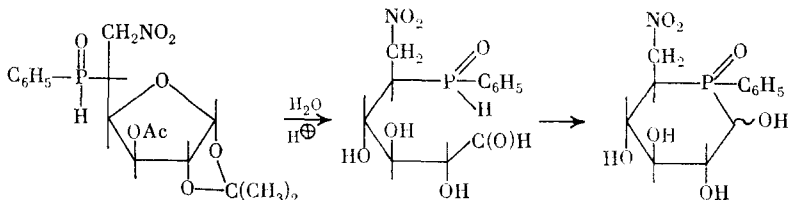


\* Другое направление взаимодействия диалкилфосфитов с  $\alpha$ -галогенированными карбонильными соединениями используется в синтезе  $\alpha$ ,  $\beta$ -эпоксифосфонатов<sup>332</sup>.

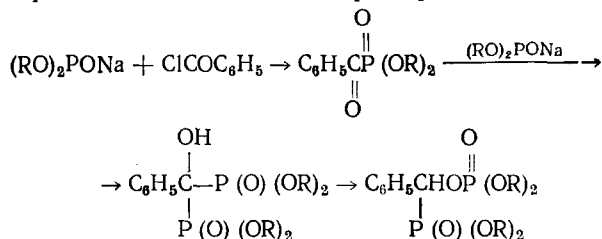
2-Метил- и 2,2-диметилиндандионы-1,3 взаимодействуют с диалкилфосфитами аналогично  $\alpha$ -дикетонам<sup>340, 341</sup>. Некоторые из полученных оксифосфонатов инданового ряда обладают антиконвульсивным действием<sup>341</sup>. Ацетилацетон в этом синтезе дает аддукты 1:1 и 1:2 в зависимости от используемого соотношения реагентов. Аддукт 1:2 легко циклизуется<sup>342</sup>.  $\gamma$ -Альдегидокетоны и -дикетоны с диалкилфосфитами и фосфинистыми кислотами дают только алкилен-1,4-диоксифосфонаты (фоснинокиси)<sup>343, 344</sup>.

Путь к другим сложным оксифосфонатам открывает реакция диалкилфосфитов с эпоксикетонами<sup>285</sup>. Диоксифосфонаты можно синтезировать из оксикетонов<sup>345</sup>. Кетокислоты и их эфиры также исследованы в реакции с различными ГФС. При температурном контроле образуются обычные аддукты<sup>320, 321</sup>, при нагревании — фостоны<sup>320, 346</sup>. Фостоны получают и в случае взаимодействия фосфинистых кислот с  $\alpha,\beta$ -непредельными кетонами<sup>319</sup>.

В самые последние годы синтез Абрамова стали использовать в ряду углеводов. В реакцию вводятся либо аль-формы моноз<sup>347–349</sup>, либо циклические кетосахара<sup>350, 351</sup>. Интересным случаем рассматриваемого направления является перециклизация альдофосфонистой кислоты<sup>204</sup>:

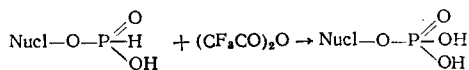


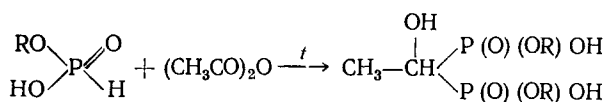
Среди других видов карбонильных соединений подробно изучены хлорангидриды и ангидриды карбоновых кислот. В условиях температурного контроля и при эквимольном соотношении реагентов хлорангидриды с кислыми фосфитами, фосфонитами и фосфинистыми кислотами дают  $\alpha$ -кетофосфорильные производные<sup>331, 252, 353</sup>. При избытке ГФС реакция может развиваться дальше, например<sup>352</sup>:



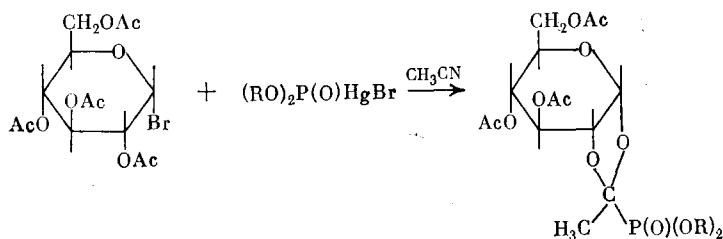
Если в избытке берется хлорангидрид, то он может ацилировать первично образующийся кетофосфонат до фосфонвинилового эфира<sup>354</sup>. Ангидриды карбоновых кислот при взаимодействии с окисями вторичных фосфинов ведут себя аналогично хлорангидридам<sup>355</sup>. В случае присоединения к ангидридам моноалкилфосфитов отмечено иное развитие процесса — здесь фосфонат-фосфатной перегруппировки не происходит<sup>356 \*</sup>:

\* При взаимодействии моноалкилфосфитов с ангидридами карбоновых кислот не всегда образуются системы, сохраняющие фосфоруглеродные связи, на что указывает реакция нуклеозидфосфитов<sup>357</sup>:

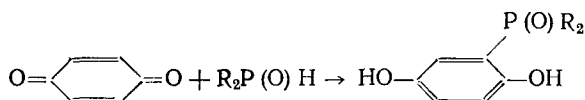




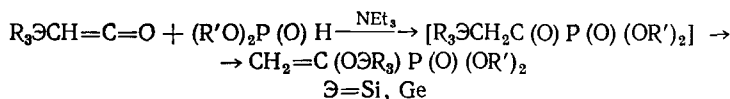
Эфиры карбоновых кислот в обычных случаях не присоединяют ГФС и их соли. Однако, как показал Паулсен<sup>259</sup>, тетра-О-ацетил- $\alpha$ -D-глюкопиранозилбромид может вступать в реакцию с меркурированными диалкилфосфитами:



В литературе подробно обсужден вопрос о присоединении ГФС к хинонам. При использовании диалкилфосфитов образуются монофосфорилированные гидрохиноны<sup>358, 359</sup>. Можно предположить, что реакция развивается по классической схеме и дополняется фосфонат-фосфатной перегруппировкой. Аналогично присоединяется к хинону и фосфорноватистая кислота<sup>115</sup>. В то же время фосфинистые кислоты ведут себя аномально<sup>360, 361</sup>:



Остановимся на реакциях соединений, в которых карбонильная группа включена в кумулированную систему. Кетен легко реагирует с диалкилфосфитами с образованием  $\alpha$ -кетофосфонатов и их енолацетатов<sup>2</sup>. Силилированные и гермилированные кетены взаимодействуют с диалкилфосфитами и фосфинистыми кислотами несколько иначе<sup>362</sup>:



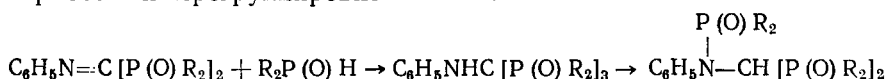
Шире изучено взаимодействие ГФС с изоцианатами. В присутствии основных катализаторов и производных олова диалкилфосфиты образуют карбамоилфосфаты<sup>2, 90, 363, 364</sup>. Так же реагируют моноалкилфосфиты<sup>325</sup>, кислые фосфониты<sup>365</sup>, окиси первичных фосфинов<sup>162</sup>, магниевые<sup>248</sup> и кремниевые<sup>366</sup> производные диамидофосфористых кислот. Диалкилфосфиты<sup>367</sup>, тиолофосфиты<sup>128</sup> и диамиды фосфористой кислоты<sup>241, 248, 368</sup> в отсутствие оснований могут реагировать иначе — с сохранением атома P(III). В других условиях диалкилфосфиты с изоцианатами дают фосфоамидины<sup>369</sup>.

Присоединение по связи  $\text{C}=\text{N}$ . ГФС  $\alpha$ -аминоалкилируются при взаимодействии с азометинами и подобными веществами. Реакция введена в синтетическую практику главным образом Пудовиком, являющимся автором серии экспериментальных работ и обстоятельного обобщения<sup>2</sup>. В настоящее время проведены исследования по катализу (основному и кислотному) и кинетике реакции, причем установлено влияние на ее скорость следов воды и другие особенности<sup>270-372</sup>.



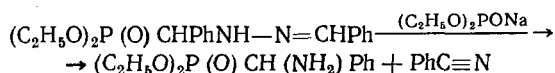
Присоединение ГФС по связи  $C=N$  имеет широкое синтетическое значение. Кроме диалкилфосфитов, кислых фосфонитов и фосфинистых кислот<sup>2</sup>, хорошие результаты дают фосфонистые кислоты<sup>10</sup>, фосфорноватистая кислота<sup>373</sup>, моноалкилфосфиты<sup>325</sup>, диамиды фосфористой кислоты<sup>248, 304</sup>. В реакции использованы разнообразные основания Шиффа, в том числе с функциональными группами, например<sup>374, 375</sup>, производные ферроцена<sup>376</sup>, углеводов<sup>349, 377</sup>, иминохлориды<sup>378</sup>, ацилимины<sup>379</sup>, алкоксиимины<sup>380</sup>, хлорацелимины<sup>280</sup> 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 диалкилфосфитами<sup>381</sup>, что, по-видимому, связано с электронным влиянием *o*-ОН-группы (ср. с<sup>291</sup>).

Присоединение ГФС к азометинам, сопровождающееся накоплением нескольких электроноакцепторных групп у одного атома углерода, может привести к перегруппировке<sup>378, 382-384</sup>:



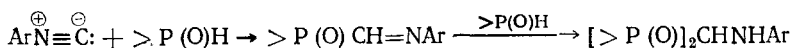
Подобная перегруппировка происходит и с  $\alpha$ -аминофосфонатами, если их предварительно превратить в Na- или K- (но не Li-) производные<sup>385</sup>.

Интересны синтезы на основе систем, содержащих две азометиновые группы — бис-оснований Шиффа<sup>156</sup>, гидробензамида<sup>386</sup>, гидразонов<sup>387</sup>, тозилгидразонов<sup>388</sup>, азинов. В последнем случае кислые фосфиты, фосфониты, гипофосфиты образуют аддукты состава 1:1 и 1:2<sup>387, 389, 390</sup>. Отдельные публикации, относящиеся к этому направлению, например<sup>391</sup>, вызывают возражения. Наблюдаемое образование  $\alpha$ -аминофосфонатов можно объяснить бензонитрильным распадом гидразонов, получающихся на первом этапе синтеза:

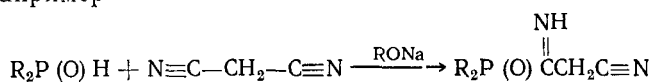


В синтетическом отношении представляет бесспорный интерес присоединение ГФС к оксиамм. Есть указание об осуществлении этой реакции, однако в более поздней работе<sup>392</sup> такая возможность отрицается.

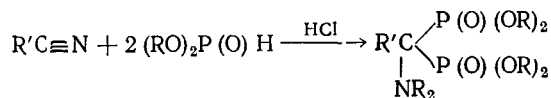
Остановимся на реакциях ГФС с системами, содержащими тройную связь между атомами азота и углерода. Диалкилфосфиты и фосфинистые кислоты взаимодействуют с арилизонитрилами<sup>380</sup>:



Нитрилы присоединяют фосфонистые кислоты в присутствии оснований<sup>393-396</sup>, например

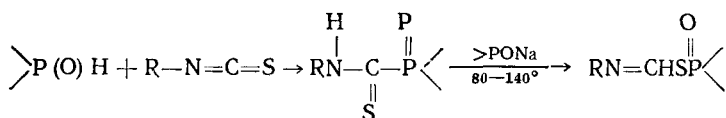


Вторая нитрильная группа не затрагивается. Возможность присоединения диалкилфосфитов к нитрилам оценивается по-разному: в<sup>394</sup> описывается отрицательный результат, а в более поздней работе<sup>397</sup> — положительный:

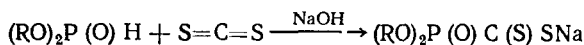


Важным фактором, влияющим на ход реакции, является кислый катализ; к сожалению, кислоты вызывают ряд осложнений, которые затрудняют оценку препаративных достоинств метода.

Присоединение по связи  $C=S$ . В литературе описано присоединение ГФС к изотиоцианатам<sup>2, 398, 325</sup>. Эта реакция напоминает соответствующий синтез с изоцианатами, но в некоторых отношениях отличается от него<sup>366</sup>. В ряде случаев присоединение диалкилфосфитов и фосфинистых кислот к изотиоцианатам дополняется перегруппировкой<sup>399</sup>:

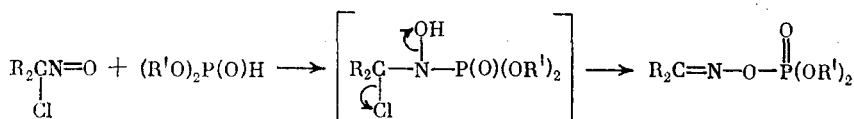


В меньшей степени исследовано присоединение ГФС к  $\text{CS}_2$ <sup>400</sup>:



Вероятно, на основе таких солей перспективен синтез тиофосфорорганических 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 трифторнитрозометана к диалкилфосфитам<sup>401</sup> и моноалкилфосфитам<sup>325</sup>. Если нитрозосоединение имеет в  $\alpha$ -положении атом хлора, то процесс протекает сложнее<sup>401</sup>:



Присоединение по связи  $S=O$  описано на единичных примерах взаимодействия диалкилфосфитов<sup>402</sup> и моноалкилфосфитов<sup>325</sup> с иминоокисью серы. Диалкилфосфиты<sup>403</sup> и моноалкилфосфиты<sup>325</sup> 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 приемом<sup>2</sup>. В последние годы основное внимание уделялось новым аспектам использования этой реакции. Так, она распространена на фосфинистые<sup>199, 201</sup> и фосфонистые кислоты<sup>319</sup>, четырехчленные циклические неполные фосфониты<sup>404</sup>, монохлорангидриды алкилфосфористых<sup>142</sup> и алкилфосфонистых<sup>190</sup> кислот, моноалкилфосфиты<sup>325</sup>, тиолофосфиты<sup>26</sup>, моно-<sup>286</sup> и ди-<sup>224</sup>амиды фосфористой кислоты, алкилгипофосфиты<sup>212</sup>, окиси первичных фосфинов<sup>162</sup>. Сопоставлены скорости реакции отдельных видов ГФС и рассмотрены вопросы катализа; установлено, что имеют место закономерности, уже обнаруженные при присоединении к другим электрофильным соединениям<sup>224, 405</sup>.

Диапазон непредельных соединений, присоединяющих ГФС, весьма широк: эфиры ненасыщенных карбоновых кислот<sup>26, 319 \*</sup>, ненасыщенные гетероциклы<sup>375</sup>, нитросоединения<sup>406, 407</sup>, фульвены<sup>408</sup>, алленфосфонаты<sup>409</sup> и другие непредельные фосфонаты<sup>410</sup>, а также 3,5-динитробензойная кислота<sup>411</sup>. 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<sup>331, 340, 412-416 \*\*</sup>. Существенно, что эти реакции имеют разный контроль: по связи  $C=O$  — кинетический, по  $C=C$  — термодинамический<sup>416</sup>. Заслуживает внимания особенность присоединения фосфинистых кислот и фосфонитов с бензильными группами у атома фосфора<sup>418</sup>.

ГФС присоединяются к системам  $C=C-\ddot{X}$ . В последние годы исследованы: винилацетат<sup>419</sup>, гликоли<sup>420</sup>, кетенацетали<sup>313</sup>, тиокетенацетали и аминали<sup>421</sup>, amino-<sup>422</sup> и алкокси-<sup>423</sup>ацетилены. 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  $P(V)$ , в том числе важных технических продуктов и природных соединений.

Методом окисления диалкилфосфитов до диалкилфосфатов является обработка их двуокисью азота<sup>424, 425</sup>. Реакция распространена на алкиленполифосфиты<sup>87</sup> и некоторые другие типы сложных производных. В качестве окислителя предложено использовать также водный раствор  $KMnO_4$ <sup>426</sup> и кислород в присутствии медных и ванадиевых катализаторов<sup>427</sup>, причем в последнем случае окисление осложняется деалкилированием. Имеются данные об окислении простейших диалкилфосфитов окисью азота<sup>428</sup> и 2-оксо-1,3-дитио-1,3-дифенилпропаном<sup>429</sup>.

Кислые фосфониты окисляются легче, чем соответствующие фосфиты. Еще легче окисляются фосфинистые кислоты; в качестве реагента можно использовать кислород<sup>201</sup> или перекись водорода<sup>60</sup>. Интересно, что сравнительно пассивна в реакции окисления диферроценилфосфинистая кислота<sup>430</sup>.

Довольно подробно изучено окисление моноалкилфосфитов. В качестве окислителей предложены двуокись азота<sup>21</sup>, перманганат калия<sup>122</sup>, сулема<sup>117</sup>. Заслуживает особого внимания окислительное фосфорилирование спиртов<sup>431</sup> и нуклеозидов<sup>117, 118, 432</sup> в присутствии сулемы. Подробно исследовано окисление фосфонистых кислот, главным образом солями металлов<sup>433, 434</sup>, а также окисей первичных фосфинов<sup>162</sup>. Установлено, что при окислении амидов фосфористой кислоты двуокисью азота происходит деструкция  $P-N$ -связи<sup>368</sup>.

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

\* Свособразно протекает присоединение диметилфосфита к эфирам перфторакриловой кислоты<sup>417</sup>.

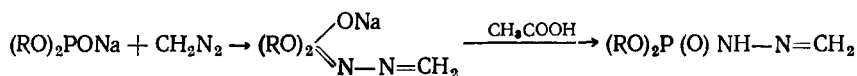
\*\* См. также описание взаимодействия ГФС с хинонами и циклонами в разделе, посвященном системе  $C=O$ .

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.

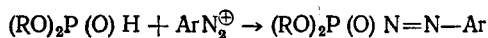
Присоединение серы. Кабачник с сотр. показали, что диалкилфосфиты присоединяют серу в среде диоксана; еще легче происходит присоединение серы в присутствии третичных аминов<sup>239</sup>. Этим методом были синтезированы алкиленполитиофосфаты<sup>87</sup>, циклоалкилентиофосфаты<sup>87, 68</sup>; в последнем случае установлено сохранение конфигурации атома фосфора. Диметилфосфит присоединяет серу и при взаимодействии с 2-оксо-1,3-дитио-1,3-дифенилпропаном<sup>429</sup>. Кислые фосфониты также присоединяют серу в среде диоксана или в присутствии аминов<sup>172, 435</sup>. Использование в этой реакции оптически активных фосфонитов продемонстрировало сохранение конфигурации атома фосфора<sup>130, 436</sup>. Фосфинистые кислоты присоединяют серу с саморазогреванием<sup>201, 430</sup>. Диамиды<sup>286</sup> и амидоэфиры<sup>437</sup> фосфористой кислоты реагируют с серой пассивнее.

ГФС присоединяют также в подобных описанным выше условиях селен<sup>67, 68</sup>.

И м и н и р о в а н и е. Первые результаты в этом направлении получены Кабачником и сотр. при взаимодействии солей диалкилфосфитов с диазометаном<sup>239</sup>:



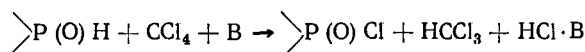
Пудовик и сотр.<sup>439</sup> наблюдали подобные реакции в случае обработки диэтилфосфита или его триалкилсилильного производного диазоуксусным эфиром. К этому типу превращений, по-видимому, можно отнести и реакцию дифенилфосфита<sup>239</sup>, а также триалкилсилильных производных диалкилфосфитов<sup>440</sup> с фенилазидом. Сходным образом протекает и азосочетание<sup>403, 441</sup>:



Г а л о г е н и р о в а н и е. Дизамещенные эфиры фосфористой кислоты легко реагируют с хлором, превращаясь в хлорфосфаты. В последнее время установлена строгая стереонаправленность синтеза и сохранение конфигурации атома фосфора<sup>77, 345</sup>; реакция распространена на сложные объекты, в том числе на полифосфиты разных типов<sup>85, 89</sup>. Показано, что хлорирование можно осуществлять также хлористым сульфуром<sup>102</sup>, хлорсукцинамидом<sup>77</sup>, хлорной медью<sup>442</sup>. Аналогично хлорируются кислые фосфониты<sup>171</sup>, амидоэфиры<sup>286</sup> и тиоловые эфиры<sup>125</sup> фосфористой кислоты. Хлорирование моноалкилфосфитов дополняется ангидридизацией; в случае проведения реакции в воде выделяются моноалкилфосфаты<sup>31</sup>.

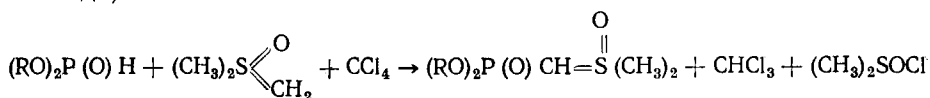
Описано фторирование (используется перхлорфторид)<sup>443</sup>, бромирование<sup>33</sup> и роданирование<sup>444</sup> ГФС, однако это направление развито слабо — вероятно, из-за сложности эксперимента.

Реакции Тодда — Атертона. Реакция является очень удобным и эффективным методом окислительного фосфорилирования нуклеофилов под действием ГФС,  $\text{CCl}_4$  (или подобного галогенида) и основания<sup>445</sup>. Ее первый этап описывается схемой:



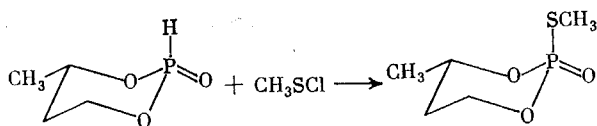
Если в реакционную среду больше ничего не добавлять, то образуется хлорангидрид<sup>240</sup>. Это решение имеет препаративные преимущества перед иными синтетами фосфохлорангидридов. Если же в реакционную смесь ввести дополнительно нуклеофил, то происходит фосфорилирование.

Кроме простейших диалкилфосфитов, в реакцию Тодда — Атертона введены алканолфосфиты и другие функционально-замещенные фосфиты<sup>19, 25, 45, 66</sup>, дифосфиты<sup>446</sup>, полифосфиты<sup>97, 102</sup>, кислые фосфониты<sup>181, 447, 448</sup>, дифосфиниты<sup>170</sup>, фосфонистые кислоты<sup>449, 450</sup>, амиды фосфористой кислоты<sup>138, 139, 446</sup>, моноалкилфосфиты<sup>33</sup>, фосфорноватистая кислота<sup>450</sup> и ее эфиры<sup>215, 217</sup>. Популярность реакции Тодда — Атертона объясняется и широтой использования нуклеофилов — спирты и фенолы<sup>45, 451</sup>, вода<sup>450</sup>, амины, в том числе функционально-замещенные и гетероциклические<sup>19, 138, 446, 452</sup>, эфиры аминокислот<sup>453</sup>, гидроксиламин<sup>454</sup>, оксимы<sup>455</sup>, силилвиниловые эфиры<sup>456</sup>, окись этилена<sup>448</sup> и т. д. Из необычных превращений интересно указать на С-фосфорилирование диметилсульфоксонийметиленилида, описанное в<sup>457</sup>:



Работами Звежека в самое последнее время начато изучение реакции Тодда — Атертона в двухфазной системе при катализе солями тетразамещенного аммония<sup>458</sup>. 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, например<sup>459</sup>:

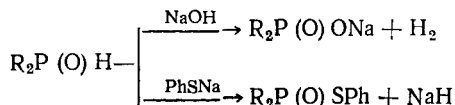


Реакция имеет общее значение, в нее вступают кислые фосфиты<sup>88, 460</sup>, кислые фосфониты<sup>435</sup>, фосфинистые кислоты<sup>192</sup>, моноалкилфосфиты<sup>113</sup>; среди последних исследованы нуклеозидфосфиты, которые с дифенилсульфидом дают нуклеозидтиолофосфаты, являющиеся интересными реагентами при создании межнуклеотидной связи. При использовании дисульфидов всегда следует строго контролировать состав реакционной смеси, принимая во внимание возможность вторичного процесса<sup>461</sup>.

#### б) Нуклеофильные реакции.

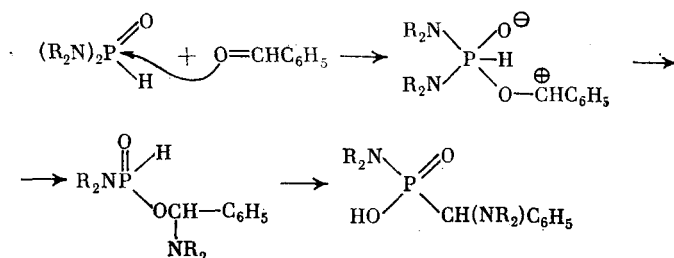
В ряду ГФС мало вероятно обнаружение реакции с нуклеофилами, имеющей общий характер. Действительно, использование эфирных ГФС приведет к бифуркации — атаке как по атому фосфора, так и по эфирному атому углерода (деалкилирование). В случае атаки по фосфору нуклеофилом, содержащим подвижный водород, предпочтительно будет вытесняться не гидрид, а алкокси-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 в <sup>360</sup>.

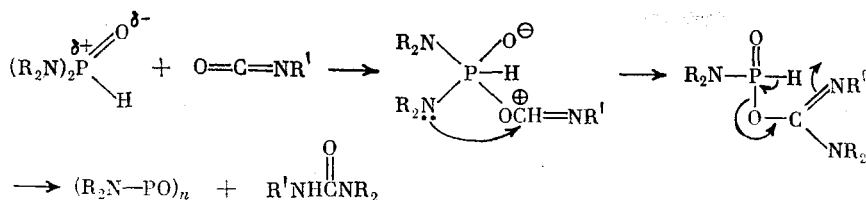


Реакция со щелочью в дальнейшем была распространена на другие соединения <sup>462, 463</sup>.

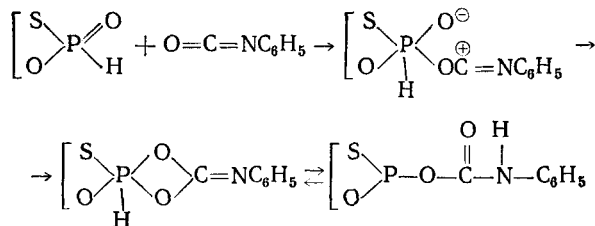
С нуклеофильной атаки по атому фосфора, по-видимому, начинаются некоторые сложные превращения амидов фосфористой кислоты и карбонильных соединений, например <sup>241</sup>:



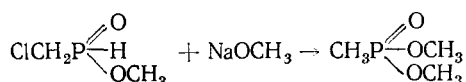
Пока не все закономерности этой реакции изучены, но уже установлено методом ЯМР, что она проходит через стадию внедрения. Показана также возможность внедрения двух молекул карбонильного соединения <sup>241, 368</sup>. При реакции амидов фосфористой кислоты с изоцианатами, очевидно, происходит подобное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



Можно думать, что аналогично развивается внедрение сероуглерода по связи  $\text{P}-\text{N}$  <sup>241</sup>. Более проблематичны случаи «аномального» взаимодействия этилентифосфита <sup>128</sup> и диметилфосфита <sup>367</sup> с фенилизотиоцианатом, но и здесь, вероятно, на первом этапе происходит нуклеофильная атака кислородом по фосфору:



К рассмотренному типу превращений относятся и взаимодействия  $\alpha$ -замещенных фосфонистых кислот<sup>464</sup> и их неполных эфиров<sup>465</sup> с нуклеофилами, например



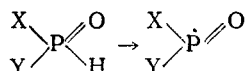
Такие реакции не имеют общего значения — хлорметилфосфонистая кислота с аммиаком дает аминометилфосфонистую кислоту<sup>466</sup>.

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

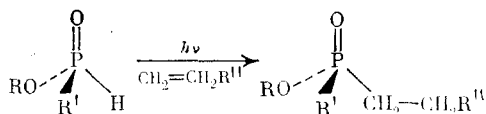
### в) Радикальные реакции

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 монографии<sup>467</sup>, поэтому в нашем обзоре будет уделено внимание только основным, а также самым последним работам.

Генерирование радикалов при присоединении ГФС к олефинам может осуществляться химическими<sup>468, 469</sup>, фотохимическими<sup>470</sup> или радиационно-химическими<sup>471–473</sup> методами.

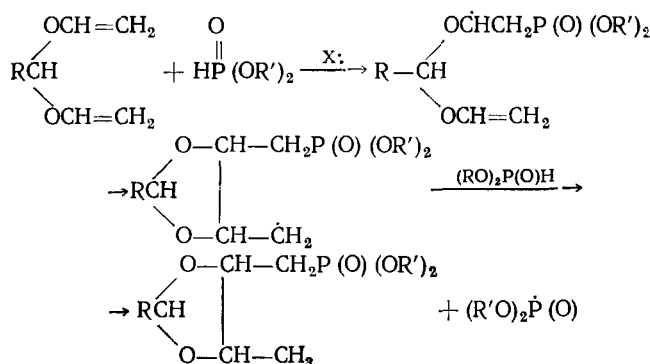


Строение фосфоранильных радикалов выяснено в процессе недавно закончившейся дискуссии<sup>468, 469, 471</sup>. Образующиеся радикалы способны сохранять конфигурацию исходных ГФС, что позволяет синтезировать оптически активные фосфорорганические соединения<sup>436</sup>.



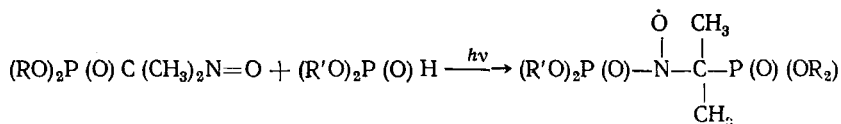
Динамико-стереохимические идеи распространены и на другие аспекты радикального присоединения. Так, установлено, что конформационное состояние исходного ГФС обуславливает его реакционную способность<sup>468</sup>.

Широко развиты синтетические исследования. Наряду с обычными ГФС в реакцию с олефинами введены алкилгипофосфиты; в найденных условиях присоединение осуществлялось только однократно<sup>215</sup>. В первых работах по гомолитическому присоединению ГФС использовали почти исключительно алкены. В дальнейшем были применены перфторолефины<sup>474</sup>, ненасыщенные гетероциклы<sup>470, 475</sup>, аллильные производные гетероцепных полимеров<sup>152</sup> и др. Следует отметить особенности поведения диеновых систем, например<sup>199, 476</sup>.



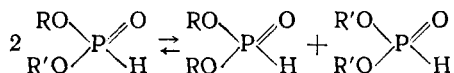
Процессу циклизации родственны радикальные перегруппировки, наблюдаемые при присоединении диалкилфосфитов к некоторым терпенам<sup>477</sup>, и теломеризация<sup>478</sup>.

В условиях радикальных реакций ГФС могут фосфорилировать ароматические соединения<sup>479</sup> и присоединяться к ацетилену при катализе комплексами переходных металлов<sup>480</sup>. Особенно интересно гомолитическое присоединение в тех случаях, когда не удается осуществить гетеролитическое; сюда относятся недавно найденные реакции с нитрозо-<sup>481, 482</sup> и нитро-<sup>483</sup> соединениями и оксимами<sup>483</sup>, 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 эфира<sup>18</sup>. Возможно и обратное явление<sup>484</sup>:



Более сложные случаи диспропорционирования связаны с циклизацией дифосфитов<sup>83</sup> и олигомеризацией алкиленфосфитов<sup>71, 74</sup>. 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 гидролиза<sup>485</sup> и обработки солями металлов<sup>116, 486</sup>. Деалкилирование диалкилфосфитов препаративно используется в синтезе моноалкилфосфитов (см. главу II), в том числе при получении важных в практическом отношении препаратов<sup>487</sup>.

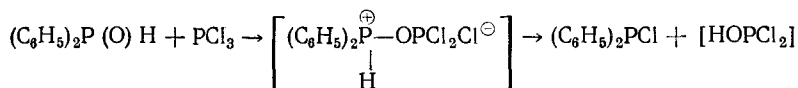
Имеются отдельные данные и о деалкилировании неполных фосфонитов<sup>488</sup>, напоминающих в этом отношении диалкилфосфиты.



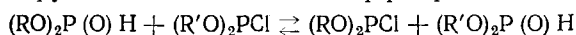
#### 4. Реакции, сопровождающиеся понижением координационного числа атома фосфора

Обычно в химии фосфорорганических соединений предпочтительными 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  $\text{PCl}_3$  дают соответствующие хлорангидриды <sup>149, 499</sup>:

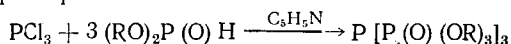


Аналогично взаимодействуют алкиленфосфиты с  $\text{PCl}_3$  <sup>490</sup>, а также диалкилфосфиты и другие ГФС с диалкилхлорфосфитами <sup>144, 491, 492</sup>, например:



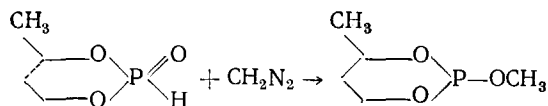
Равновесие можно сдвигать путем отгонки легколетучего продукта.

Рассматриваемые реакции обычно начинаются с образования пиррофосфитов или других подобных ангидридных систем; далее выделяющийся хлористый водород разрушает первичный продукт по схеме реакции Арбузова с образованием исходных или новых продуктов. Если реакцию проводить в присутствии оснований, то ангидрид может получиться как выделяемый продукт <sup>144, 491</sup>. Синтез ангидридов осуществлен и некоторыми родственными способами <sup>491, 493</sup>. Очень важно, что ГФС (или их соли) могут фосфорилироваться не только по кислороду, но и по фосфору <sup>141, 491\*</sup>, например:



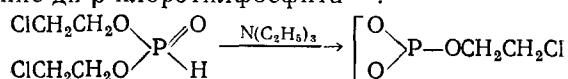
Р-фосфорилирование протекает также при обработке фосфинистых кислот уксусным ангидридом <sup>494</sup> и  $\text{SiCl}_4$  <sup>495</sup>. Заметим, что в большинстве случаев хлорсиланы <sup>496, 497</sup>, как и аминсиланы <sup>133, 498, 499</sup>, дают с ГФС силлфосфиты. Последние представляют большой интерес, например в химии нуклеиновых кислот <sup>497</sup>. Аналогично реагируют с силилирующими реагентами и фосфонистые кислоты <sup>106, 187, 500</sup>; здесь возможно внутримолекулярное силилирование <sup>187</sup>.

Привлекают внимание реакции ГФС с алифатическими диазосоединениями. Впервые такой процесс изучен на примере 1,3-бутилен-фосфита и диазометана при катализе веществами, содержащими подвижный водород <sup>446</sup>:



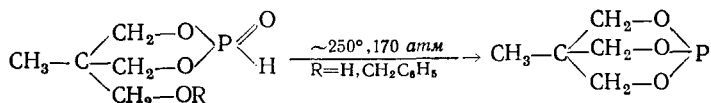
Новые примеры этой реакции, а также обсуждение дальнейших превращений в системе циклический фосфит — диазосоединение приведены в работе <sup>501</sup>. В принципиальном отношении интересна реакция моногипофосфита неопентиленгликоля с диазометаном, которая приводит к среднему циклическому неопентиленгипофосфиту <sup>217</sup>.

Заслуживает внимания легко протекающее внутримолекулярное О-алкилирование ди-β-хлорэтилфосфита <sup>502</sup>:



\* В ряде случаев направление фосфорилирования определяется пространственными факторами <sup>491</sup>.

К реакциям такого типа можно отнести и такую циклизацию<sup>42, 503</sup>:

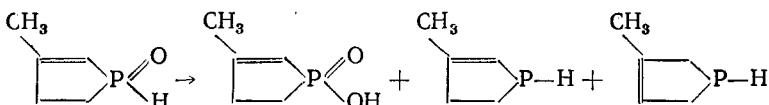


Одним из факторов, определяющих эти не совсем обычные превращения, по-видимому, является предпочтительность образования циклических и бициклических фосфитных структур.

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

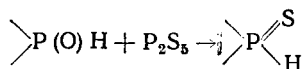
### 5. Другие реакции гидрофосфорильных соединений

В последние годы продолжают начатые ранее<sup>240</sup> исследования окислительно-восстановительного диспропорционирования ГФС. Найдены новые случаи диспропорционирования, дополненного своеобразными химическими явлениями, например изомеризацией одного из продуктов<sup>202</sup>:

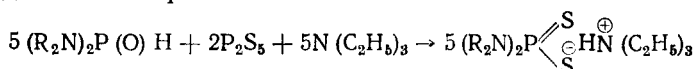


Начаты работы по изучению диспропорционирования алкилгипофосфитов<sup>213, 327</sup> и пирофосфонистых кислот<sup>504</sup>. Отличительной чертой этих работ является выяснение судьбы фосфорных интермедиатов; наиболее подробно рассматривались фосфены  $\text{R}\ddot{\text{P}}$  — закономерности их олигомеризации и другие превращения.

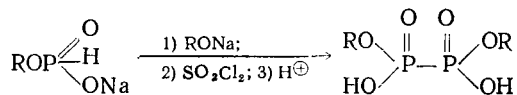
ГФС при обработке пентасульфидом фосфора могут превращаться в тиогидрофосфорильные соединения:



Показано, что обмен кислорода на серу не сопровождается существенным изменением конфигурации фосфорного остова<sup>179</sup>. При использовании амидов фосфористой кислоты образуются продукты, содержащие в молекуле два атома серы<sup>505</sup>:



Необычная для ГФС реакция описана в работе<sup>506</sup>. При последовательной обработке солей моноалкилфосфитов алкоголем, хлористым сульфуром 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. Родэ, Т. Н. Балыкова, С. Р. Рафигов, 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. Проскуряков, 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. Нифантьев, Пластич. массы, 1977, № 2, 59.
16. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, А. А. Щеголев, Б. В. Бушмин, Ж. общ. химии, 37, 3723 (1962).
17. Н. К. Близнюк, Л. Д. Протасова, Р. С. Клопова, 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. Нифантьев, А. И. Завалишина, И. С. Насоновский, И. В. Комлев, Там же, 38, 2538 (1968).
20. Г. Борисов, К. Троев, Изв. отд. хим. наук Българ. 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. Юлдашева, Ж. общей химии, 39, 2237 (1969).
24. Э. Е. Нифантьев, И. В. Шилов, Там же, 42, 1936 (1972).
25. Д. А. Предводителей, Т. Г. Чукбар, Г. А. Урванцева, Э. Е. Нифантьев, Там же, 44, 1203 (1974).
26. С. Ф. Сорокина, А. И. Завалишина, Э. Е. Нифантьев, Там же, 43, 750 (1973).
27. D. M. Brown, P. R. Hammond, J. Chem. Soc., 1960, 4232.
28. Э. Е. Нифантьев, 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. Нифантьев, 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. О. 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 Wazer, 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. Berwin, и др. Phosphorus, 4, 81 (1974).
43. Э. Е. Нифантьев, Г. А. Паджунас, Д. А. Предводителей, Ю. Б. Филиппович, Ж. общей химии, 42, 1842 (1972).
44. М. К. Грачев, Д. А. Предводителей, Э. Е. Нифантьев, Там же, 46, 1677 (1976).
45. Д. А. Предводителей, Т. Г. Чукбар, Э. Е. Нифантьев, 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. Нифантьев, 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. prut., 23, 554 (1973); РЖХим., 1974, 10Н93.
51. Пат. ГДР 108755 (1974); РЖХим., 1976, 2Н88.
52. Н. К. Блюзнюк, Л. Д. Протасова, Авт. свид. СССР № 473717 (1975); РЖХим., 1976, 14Н125.
53. Пат. ГДР 86002 (1972); РЖХим., 1973, 11Н89.
54. Э. Е. Нифантьев, М. П. Коротеев, Н. Л. Иванова, И. П. Гудкова, Д. А. Предводителев, 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. Бохвалов, Э. Е. Нифантьев, 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. Мизрах, Л. Ю. Полонская, Б. И. Брянцев, Т. А. Бабушкин, Т. М. Иванова, Ж. общей химии, 45, 44 (1975).
59. H. Gross, B. Costisella, Angew. Chem., 80, 364 (1968).
60. Г. И. Деркач, А. В. Кирсанов, Ж. общей химии, 29, 1815 (1959).
61. Окашато Йсаки, Сокурэн Хороси, J. Japan Oil Chem. Soc., 19, 968 (1970).
62. J. G. Verkade, Phosph. Sulfur, 2, 251 (1976).
63. Э. Е. Нифантьев, А. А. Борисенко, И. С. Насоновский, Е. И. Матросов, ДАН СССР, 196, 121 (1971).
64. Э. Е. Нифантьев, И. С. Насоновский, А. А. Борисенко, ЖОХ, 41, 2368 (1971).
65. В. Х. Кадырова, П. А. Кирпичников, Н. А. Мукменева, Г. П. Грин, Н. С. Колубакина, Там же, 41, 1688 (1971).
66. Э. Е. Нифантьев, Л. Т. Елепина, А. А. Борисенко, М. П. Коротеев, Л. А. Асланов, В. М. Ионов, С. С. Согман, 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. Нифантьев, И. С. Насоновский, А. А. Борисенко, ЖОХ, 41, 1876 (1971).
71. Э. Е. Нифантьев, И. С. Насоновский, А. В. Миклашевский, 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. Нифантьев, Там же, 45, 724 (1975).
74. Э. Е. Нифантьев, 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. Блюзнюк, Л. Д. Протасова, Р. С. Клопова, 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. Нифантьев, 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. Baïoral, C. Bergounhon, J. Navech, Bull. Soc. chim. France, 1973, 3146.
83. А. И. Завалишина, С. Ф. Сорокина, Э. Е. Нифантьев, 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. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, С. М. Корнеев, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения (Высокомол. соед.), «Наука», М., 1964, стр. 68.
88. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, 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. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, Л. М. Солнцева, Там же, 4, 1219 (1962).
93. Э. Е. Нифантьев, Э. А. Кириченко, Т. Г. Шестакова, Г. Н. Каширина, Авт. свид. СССР № 220495 (1968); Бюлл. изобр., 1968, № 20.
94. Э. Е. Нифантьев, Т. Г. Шестакова, Э. А. Кириченко, Ж. прикл. химии, 44, 1577 (1971).
95. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Высокомол. соед., 4, 242 (1962).
96. Э. Е. Нифантьев, М. А. Белавенцев, Л. П. Левитан, Там же, 7, 513 (1965).

97. Д. А. Предводителей, Э. Е. Нифантьев, Э. А. Роговин, *Cell. Chem. and Technol.*, **1**, 179 (1967).
98. Э. Е. Нифантьев, Р. Д. Филимонова, Ю. А. Клячко, Авт. свид. СССР № 355180 (1971); Бюлл. изобр., 1972, № 31.
99. Э. Е. Нифантьев, И. В. Фурсенко, Авт. свид. СССР № 181108 (1965); Бюлл. изобр., 1966, № 9.
100. Л. М. Колесова, Э. Е. Нифантьев, В. П. Zubov, *Высокомолекуляр. соед.*, **14А**, 304 (1972).
101. Э. Е. Нифантьев, И. В. Фурсенко, В. Л. Львов, Там же, **9Б**, 18 (1967).
102. Э. Е. Нифантьев, 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. France*, **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. Huta, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 1711.
114. Н. К. Кочетков, Е. М. Климов, Э. Е. Нифантьев, 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. Кабачник, В. К. Потапов, Э. А. Шабарова, М. А. Прокофьев, ДАН СССР, **195**, 1107 (1970).
118. М. М. Кабачник, В. К. Потапов, Э. 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. Климова, 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. Нифантьев, А. П. Гусев, Ю. И. Кашурин, сб. Синтез природных соединений, их аналогов и фрагментов (Ж. общей химии), «Наука», Л., 1965, стр. 38.
124. J. Ferekh, A. Minoz, J. Brazier, R. Wolf, *Compt. rend. C*, **272**, 797 (1971).
125. Э. Е. Нифантьев, А. И. Завалишина, С. Ф. Сорокина, С. М. Черняк, ДАН СССР, **203**, 593 (1972).
126. Э. Е. Нифантьев, 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. Нифантьев, 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. Нифантьев, *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. Кауфан, 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. Нифантьев, А. И. Завалишина, С. Ф. Сорокина, А. А. Борисенко, Е. И. Смирнова, И. В. Густова, *Ж. общей химии*, **47**, 1960 (1977).
135. Э. Е. Нифантьев, 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. Koziara, *Tetrahedron*, **23**, 2243 (1967).
138. М. А. Пудовик, А. Н. Пудовик, *Ж. общей химии*, **43**, 2144 (1973).
139. Э. Е. Нифантьев, Д. А. Предводителей, М. К. Грачев, Там же, **44**, 2779 (1974).
140. D. Heintz, Пат. ГДР 100475 (1973); РЖХим., **1976**, 2Н83.
141. D. Weber, E. Fluck, *Z. Naturforsch.*, **30b**, 60 (1975).
142. А. Н. Пудовик, Т. Х. Газисов, А. П. Пашилкин, 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. К. А. 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. Нифантьев, М. П. Коротеев, Ж. общей химии, 37, 1366 (1967).
150. Э. Е. Нифантьев, Л. Т. Елепина, В. Н. Балахонцева, Там же, 42, 1480 (1972).
151. Э. Е. Нифантьев, Р. К. Магдеева, Н. П. Шепетьева, Авт. свид. СССР № 525700 (1976); Бюлл. изобр., 1976, № 31, стр. 63.
152. Э. Е. Нифантьев, А. И. Капралов, Р. К. Магдеева, Высокомолекул. соед., 19Б, 803 (1977).
153. Э. Е. Нифантьев, 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, Helv. Chim. Acta, 50, 1742 (1967).
156. Т. Я. Медведев, М. В. Рудомино, Н. М. Дятлова, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1211.
157. G. All, J. Wagenknecht, Synth. and Reactiv. Inorg. and Metalorg. Chem., 4, 255 (1974); РЖХим., 1975, 6Ж469.
158. N. Kreutzkamp, K. Storck, C. Schimpfjos, Arch. Pharm., 302, 554 (1969).
159. Э. Е. Нифантьев, В. П. Зубов, Л. М. Колесова, Высокомолекул. 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. Нифантьев, Т. Г. Шестакова, Э. А. Кириченко, ДАН СССР, 189, 96 (1969).
164. Л. Т. Елепина, В. Н. Балахонцева, Э. Е. Нифантьев, 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. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, Ж. общей химии, 31, 2370 (1961).
169. А. Н. Пудовик, М. А. Пудовик, Там же, 36, 1658 (1966).
170. Э. Е. Нифантьев, А. И. Завалишина, Там же, 37, 2497 (1967).
171. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, А. А. Щеголев, А. П. Тусеев, Там же, 34, 690 (1964).
172. К. А. Петров, Н. К. Близнюк, Ю. Н. Студнев, А. Ф. Коломиец, 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. Клопова, 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. Szafrancic, 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. Benschor, G. R. Van den Berg, Chem. Commun., 1970, 1431.
183. Н. Ф. Орлов, М. А. Белокрыцкий, 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. Карданов, Т. А. Чепайкина, Н. Н. Годовиков, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 1171.
190. Т. Х. Газизов, А. П. Пашинкин, В. А. Харламов, В. И. Коваленко, А. Н. Пудовик, Ж. общей химии, 47, 1226 (1977).
191. M. Yoshifuji, 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. А. О. Визель, В. К. Крупнов, 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, C-19 (1974).  
205. L. D. Quin, C. F. Roser, J. Org. Chem., 39, 3423 (1974).  
206. J. Michalski, Z. Skrapzynski, J. Organometall. Chem., 97, C. 31 (1975).  
207. W. M. Horspool, S. T. McNeileg, J. A. Miller, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1972, 1113.  
208. S. Misiewicz, 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. Матрюкова, 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. Нифантьев, Вестн. МГУ, 1972, № 3, 361.  
214. Э. Е. Нифантьев, Л. П. Левитан, Ж. общей химии, 35, 758 (1965).  
215. Э. Е. Нифантьев, 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. Нифантьев, Л. М. Матвеева, Ж. общей химии, 39, 1555 (1969).  
218. Д. А. Предводителев, Э. Е. Нифантьев, З. А. Роговин, Высокомол. соедин., 7, 791 (1965).  
219. Н. Б. Карлстэдт, М. В. Проскурнина, И. Ф. Луценко, Ж. общей химии, 46, 2018 (1976).  
220. P. R. Hammond, J. Chem. Soc., 1962, 1365.  
221. K. Moedtziter, J. Inorg. Nucl. Chem., 22, 19 (1961).  
222. Е. Н. Цветков, М. И. Терехова, Э. С. Петров, Р. А. Малеванная, С. П. Месяц, А. И. Шатеништейн, 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. Нифантьев, Ж. общей химии, 43, 581 (1973).  
225. B. Springs, P. Naake, 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. Пашенкин, 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. Нифантьев, 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. Sergeyev, Yu. A. Ustynyuk, Там же, 22, 715 (1972).  
237. A. Zwierzak, Canad. J. Chem., 45, 2501 (1967).  
238. Э. Е. Нифантьев, 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. Нифантьев, 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. Т. С. Кухарева, И. Д. Рождественская, Э. Е. Нифантьев, Координац. химия, 3, 241 (1977).  
244. Т. С. Кухарева, И. В. Медова, Э. Е. Нифантьев, ДАН СССР, 233, 870 (1977).  
245. K. Moedritzer, J. Inorg. Nucl. Chem., 22, 19 (1961).  
246. W. B. Farnham, R. K. Murrig, 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. Нифантьев, 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. Eleganti, 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 Preez, I. L. Murais, J. Organometall. Chem., 28, 97 (1971).  
264. Г. А. Левшина, А. Д. Троицкая, Р. Р. Шагадулин, Ж. неорганической 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 Prees, 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. Benezza, I. 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. Oswiecimska, 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. Kaziara, A. Zwierzak, Bull. Acad. Polon. Sci. Chim., 17, 507 (1969); РЖХим, 1969, 12Ж663.  
287. J. Bannett, 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 гетероцикл. соед., 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. Стрелихеев, 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. Маршова, 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. Мизрах, М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, М. В. Рудомино, Авт. свид. СССР № 358320 (1972); Бюлл. изобр., 1972, № 34.  
299. K. Moedritzer, R. Iraní, 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. Kreutzkamp, 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. Функциональнозамещенные 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. Naase, 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. Нифантьев, 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. Yoshifuji, 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. Нуретдинов, И. М. Исмаилова, 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. Якшин, 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. Gollagher, 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. Судякова, ДАН СССР, 190, 1121 (1970).
332. B. Springs, P. Naake, 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. Барышин, 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. Азербайев, 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. Grave, 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. Вовси, 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. Holy, 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. I. 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. Клопова, Т. А. Климова, Авт. свид. СССР № 449059 (1975); РЖХим., 1976, 60376.
366. Э. С. Батыева, Ю. Н. Гарфанова, 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 Българ. АН, 5, 545 (1972).
370. L. V. Horkins, J. P. Vicik, M. H. Sheleer, 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. Куленников, 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 17Н234.
378. H. Gross, B. Costisella, L. Brennecke, Phosph., 4, 241 (1974).
379. Б. С. Драч, А. Д. Синица, А. В. Кирсанов, Ж. общ. 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, S. Wasielowski, Roczn. Chem., 50, 477 (1976).
391. J. Rachov, S. Wasielowski, 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. Вовси, 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. Э. А. Радонкова, Р. К. Заринов, И. Н. Азербайев, 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. Кнунянц, 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. Кашутин, 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. Ientsch, G. W. Fischer, J. prakt. Chem., 316, 1002 (1974).
417. И. Л. Кнунянц, 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. Zwierzzak, 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. Takaki, 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. Визалок, И. Е. Майсак, Н. В. Светланов, Ж. общей химии, 40, 936 (1970).
444. J. Michalski, J. Wiczorkowski, 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. Елепина, 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. Сокуренок, Л. С. Склярский, Там же, 44, 108 (1974).
451. J. Cheymal, P. Chabrie, Compt. rend., D281, 1633 (1975).
452. М. А. Пудовик, А. Н. Пудовик, Ж. общей химии, 46, 21 (1976).
453. Н. П. Грекин, 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. Лазукина, В. П. Кухарь, 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. Ziemnicka, J. Org. Chem., 42, 190 (1977).

460. Э. Е. Нифантьев, В. П. Zubov, 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. Granoth, 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. ВИНТИ № 670—76 (1976); РЖХим., 1976, 18Ж405.
464. С. Е. Griffin, E. H. Uhing, A. D. Toy, J. Am. Chem. Soc., 87, 4757 (1965).
465. H. Goldwhite, D. C. Rewsell, 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. В. М. 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. Rosental, A. Gringaur, 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. Бухичин, С. И. Пономарева, Авт. свид. СССР № 365361 (1973); РЖХим., 1974, 2Н102.