

# У С П Е Х И Х И М И И

Т. XLIX

1980 г.

Вып. 1

УДК 547.26'118; 546.13

## ГИПОФОСФИТЫ И ИХ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

*В. И. Юделевич, Л. Б. Соколов, Б. И. Ионин*

Приведены данные по синтезу, структуре, физико-химическим свойствам гипофосфитов. Обсуждена их реакционная способность.  
Библиография — 234 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	92
II. Структура, физико-химические свойства и методы синтеза гипофосфитов . . . . .	93
III. Химические свойства гипофосфитов . . . . .	100

### I. ВВЕДЕНИЕ

В качестве общих методов синтеза фосфинов, фосфоновых, фосфонистых кислот и их производных могут быть использованы простейшие фосфорсодержащие соединения, содержащие активную Р—Н-связь. На основе различных фосфинов, а также с применением фосфористой и гипофосфористой кислот, их производных и аналогов осуществляются различные гомолитические и гетеролитические реакции, приводящие к соединениям с фосфор-углеродной связью. Однако следует заметить, что химия гипофосфитов и их реакционная способность до сих пор остается мало изученной областью, несмотря на то, что работы в этом направлении были начаты еще в конце XIX столетия<sup>1</sup> и интенсивно продолжаются в различных направлениях в настоящее время. Уже известны эфиры<sup>2</sup> и органические аммониевые соли<sup>3, 4</sup> гипофосфористой кислоты с четырехкоординированным атомом фосфора (гипофосфиты). В последнее время получена новая группа соединений с трехкоординированным атомом фосфора в молекуле — полные эфиры (диалкоксифосфины)<sup>5–7</sup>, диамиды<sup>8</sup> и амидоэфиры<sup>9</sup> фосфорноватистой кислоты.

Однако широкое практическое применение нашли пока только гипофосфиты — не только в качестве исходных реагентов для синтеза различных ФОС, но и как восстановители при покрытии металлов защитным слоем<sup>10–12</sup>, в аналитической химии<sup>13, 14</sup>, в химической модификации антибиотиков<sup>15, 16</sup>, в качестве ингибиторов некоторых ферментов<sup>17</sup> и в других, самых разнообразных прикладных направлениях. Практический интерес представляют и многие соединения, получаемые на основе гипофосфитов. Они обладают биологической активностью<sup>18–20</sup>, являются поверхностно-активными веществами, антиоксидантами, флотоагентами<sup>21</sup>, применяются в фотоделе для приготовления не темнеющих со временем проявителей<sup>22</sup>; входят в состав флюсов для низкотемпературной пайки<sup>23</sup>.

Насколько обзор посвящен обсуждению методов синтеза, физико-химических и химических свойств гипофосфитов. В последние годы появилось значительное количество интересных работ принципиального характера по этому вопросу. Однако до сих пор среди опубликованных обзоров<sup>24–28</sup> лишь в трех ранних публикациях — в небольшой по объему главе в монографии Ван Везера<sup>26</sup>, обзорах общего характера по химии

ФОС Франка<sup>24</sup> и Косолапова<sup>25</sup>—весьма скромное место уделено реакциям гипофосфитов. Данная статья является попыткой до некоторой степени восполнить существующий пробел в обзорной литературе по химии гипофосфитов и их реакционной способности.

## II. СТРУКТУРА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ СИНТЕЗА ГИПОФОСФИТОВ

### 1. Структура, физико-химические свойства и методы синтеза гипофосфористой кислоты и ее неорганических солей

Гипофосфористая кислота, впервые полученная Дюлонгом в 1816 г.<sup>29</sup>, была охарактеризована им как кислота с минимальным количеством атомов кислорода, равным двум. Эта кислота, содержащая фосфор в наименее окисленном состоянии по сравнению с другими кислотами фосфора<sup>30</sup> (окислительное число фосфора равняется +1), отвечает формуле  $\text{H}_3\text{PO}_2$ .

Согласно данным физико-химических исследований, в молекуле кислоты два атома водорода ковалентно связаны с фосфором. Так, спектр ЯМР<sup>31</sup> $\text{P}$  раствора гипофосфористой кислоты представляет собой тройной спектр с интенсивностями 1—2—1; химический сдвиг равен —13,0 м. д.<sup>31–35</sup>. Спектр ПМР характеризуется дублетом протонов, связанных с атомом фосфора; химический сдвиг 7,14 м. д., константа спин-спинового взаимодействия  $J_{\text{HP}}=566$  Гц (раствор в  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ )<sup>36</sup>. При протонизации гипофосфористой кислоты происходит заметное изменение химического сдвига<sup>31</sup> $\text{P}$  (табл. 1)<sup>37</sup>.

Анализ колебательных (ИК- и КР-) спектров свободной кислоты и ее солей свидетельствует о четырехкоординационном состоянии фосфора<sup>38–40</sup>. Сравнением полученных спектров с параметрами расчетной колебательной модели показано, что иону гипофосфита соответствует модель с выравненными РО-связями<sup>40</sup>. Частотам РН-колебаний соответствуют характеристические по частоте и форме колебания РН<sub>2</sub>-группы. Детальное изучение ИК-спектров гипофосфористой кислоты и ряда ее неорганических солей<sup>41, 42</sup> также показало, что при переходе от кислоты к ее неорганическим солям происходит заметное уменьшение значений частот валентных колебаний РН-связей (табл. 2).

Данные рентгеноструктурных исследований коррелируют с данными спектроскопии. Согласно рентгеноструктурным исследованиям<sup>43, 44</sup>, ион  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ —тетраэдр с симметрией типа  $C_{2v}$ : одна из осей проходит через связь Р—Н, а другая—через связь Р—О. Сравнение межатомных расстояний и величин валентных углов в ионах свободной кислоты и гипофосфита аммония (табл. 3) показывает, что состояние связей с атомами кислорода в пределах погрешности измерений не изменяется; Р—Н-связи, определяющие реакционную способность гипофосфитов, заметно удлиняются у аммонийной соли, и одновременно уменьшается угол между связями. Это свидетельствует об уменьшении полярности Р—Н-связи. Следовательно, должна снижаться реакционная способность не только гипофосфита аммония, но и других солей гипофосфористой кислоты по сравнению с самой кислотой в гетеролитических реакциях.

Получение чистой гипофосфористой кислоты представляет значительные трудности<sup>45</sup>; среди многочисленных методов синтеза, описанных в обзорах<sup>26–28</sup>, наиболее интересны только некоторые, позволяющие получать кислоту в чистом виде с хорошим выходом. До сих пор практическое значение имеет метод получения гипофосфитов, основанный на обработке белого фосфора кипящим шламом извести<sup>46</sup> или другими

ТАБЛИЦА 1

Изменение химических сдвигов  $^{31}\text{P}$  при протонизации фосфорильных соединений<sup>37</sup>

Фосфорильное соединение	Химический сдвиг $^{31}\text{P}$ , м. д.	Фосфорильное соединение	Химический сдвиг $^{31}\text{P}$ , м. д.
Гипофосфористая кислота	-24,0	Метанфосфоновая кислота	-15,0
Фосфористая кислота	-13,6	Фосфонаты и фосфонамиды	-8,0÷-12,0
Фосфорная кислота	-2,3	Триалкилфосфаты	0

ТАБЛИЦА 2

Данные ИК-спектров гипофосфористой кислоты и ее неорганических солей<sup>41</sup>

Соединение	$\nu_{\text{P}-\text{H}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{PO}_2}$ , см <sup>-1</sup>	
		асимм.	симм.
$\text{KH}_2\text{PO}_2$	2312, 2375	1230	1040
$\text{KH}_2\text{PO}_2$ (aq)	2314, 2363	1180	1042
$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	2350	1170, 1147	1090, 1078
$\text{La}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	2385, 2380	—	—
$\text{Sm}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	2370, 2305	—	—
$\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	—	1150	1082, 1054
$\text{NaH}_2\text{PO}_2$ (aq)	—	1175	1045
$\text{H}_3\text{PO}_2$	2434, 2415, 2395	1225, 1135	1068

ТАБЛИЦА 3

Межатомные расстояния и величины валентных углов в гипофосфите аммония и свободной кислоте<sup>43,44</sup>

Связь	$\text{H}_3\text{PO}_2$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$
Межатомное расстояние, Å		
P—O	$1,505 \pm 0,015$	$1,51 \pm 0,01$
P—H	$1,39 \pm 0,01$	$1,50 \pm 0,01$
Валентный угол, °		
O—P—O	117,0	120
O—P—H	108,3	117
H—P—H	105,3	92

ТАБЛИЦА 4  
Органические соли гипофосфористой кислоты

Соединение	T. пл., °C	Ссылки
$\text{C}_6\text{H}_5\overset{+}{\text{NH}_3}\bar{\text{OP}}(\text{O})\text{H}_2$ *	115	3
$4\text{-CH}_3\overset{+}{\text{CONH}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{+}{\text{NH}_3}\bar{\text{OP}}(\text{O})\text{H}_2$ *	178	2
$\text{C}_6\text{H}_5\overset{+}{\text{NH}}-\overset{+}{\text{NH}}-\overset{+}{\text{NH}_3}\bar{\text{OP}}(\text{O})\text{H}_2$ *	—	3
$\text{CH}_3\overset{+}{\text{NH}_3}\bar{\text{OP}}(\text{O})\text{H}_2$	—	4
$\text{C}_2\text{H}_5\overset{+}{\text{NH}_3}\bar{\text{OP}}(\text{O})\text{H}_2$	—	4
$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{NH}_2}\bar{\text{OP}}(\text{O})\text{H}_2$	—	4
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{NH}}\bar{\text{OP}}(\text{O})\text{H}_2$	—	68

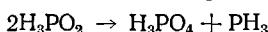
\* Легко растворяется в воде.

щелочами<sup>47</sup>. Чистая гипофосфористая кислота может быть получена окислением фосфина в водной суспензии иода<sup>48</sup>. Фосфин, полученный из фосфида кальция и разбавленной соляной кислоты, пропускают в колбу, содержащую перемешиваемую суспензию иода, до обесцвечивания раствора. При пониженном давлении (40 мм рт. ст.) удаляют иодистый водород и воду, после чего остается чистая  $\text{H}_3\text{PO}_2$ . Наиболее безопасный лабораторный метод получения  $\text{H}_3\text{PO}_2$  основан на пропускании водного раствора гипофосфита щелочного металла через ионообменник с последующим концентрированием раствора кислоты на водяной бане и обезвоживанием в высоком вакууме над  $\text{P}_2\text{O}_5$ <sup>49</sup>.

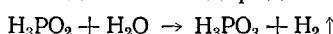
Для выделения химически чистой гипофосфористой кислоты в кристаллическом виде предложен метод непрерывной экстракции ее серным

эфиром<sup>50</sup>. Совсем недавно описаны три методики получения кристаллической  $H_3PO_2$ , исходя из доступных неорганических солей<sup>36</sup>. Метод, основанный на обменной реакции гипофосфита бария и серной кислоты с удалением воды высоковакуумной низкотемпературной возгонкой (лиофильная сушка), позволяет получать препарат, который при хранении в герметически закрытых сосудах длительное время сохраняет свои физико-химические характеристики. В то же время продолжительное хранение загрязненной жидкотекущей кислоты не представляется возможным даже при соблюдении всех мер предосторожности (холод, герметизация, хранение в атмосфере инертного газа)<sup>51</sup>.

Разложение загрязненной гипофосфористой кислоты вследствие реакции диспропорционирования может проходить без участия воздуха:



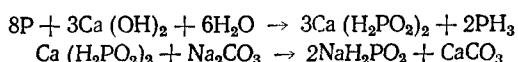
В присутствии воды идет выделение водорода:



При повышенной температуре разложение носит более глубокий характер — образуется красный или желтый фосфор<sup>45</sup>. Нестабильность гипофосфористой кислоты на воздухе объясняется ее сильно выраженным восстановительными свойствами, которые используются как в органическом синтезе, например для восстановления кислот<sup>52</sup>, так и в промышленности — для получения защитного химического покрытия (никелирования, хромирования), превосходящего по качеству гальванические покрытия<sup>53, 54</sup>.

Чистая гипофосфористая кислота представляет собой белые кристаллы в форме лепестков, плавящиеся при 26,5°. Она является сильной одноосновной кислотой ( $pK = 1,1$ <sup>55</sup>). Одноосновность  $H_3PO_2$  свидетельствует о том, что в данной структуре фосфор имеет координационное число, равное 4. Гипофосфиты щелочных и щелочноземельных металлов получают как тривиальными способами (с помощью обменных реакций)<sup>45, 56</sup>, так и специфическими, в процессе которых происходит изменение координации атома фосфора<sup>57–60</sup>.

Промышленный синтез гипофосфитов осуществляют реакцией белого фосфора с гидроокисями щелочных и щелочноземельных металлов, например:



Синтезированы гипофосфиты редкоземельных элементов состава  $R_n(H_2PO_2)_3$  (где  $R=Sc, Y, La$ ) и двойные гипофосфиты  $CeR'(H_2PO_2)_6$  (где  $R'=Er, Tm, Yb, Lu$ )<sup>61–65</sup>; изучены их физико-химические характеристики<sup>66</sup>.

## 2. Структура, физико-химические свойства и методы синтеза органических производных гипофосфористой кислоты

Первые органические производные гипофосфористой кислоты были получены в 1948 г.<sup>3</sup>. Очень мало известно об органических солях гипофосфористой кислоты<sup>3, 4, 67, 68</sup> (табл. 4), причем в чистом виде выделено и охарактеризовано лишь две из них<sup>3</sup>. Сравнительно недавно описан синтез диалкилметаллических солей гипофосфористой кислоты общей формулы  $(CH_3)_2MO_2PH_2$  (где  $M=Al, Ga, In$ )<sup>69</sup>.

Многие попытки получения эфиров гипофосфористой кислоты заканчивались неудачей<sup>70–72</sup>. В 1960 г. Кабачник и сотр.<sup>2</sup> впервые осуществили прямую этерификацию гипофосфористой кислоты диазоалканами, ко-

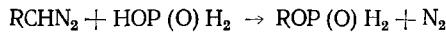
ТАБЛИЦА 5  
Эфиры гипофосфористой кислоты \*

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Ссылки
$\text{CH}_3\text{OP(O)H}_2$	—	25—25,5 (2,5)	1,4275	1,2177	2
$\text{CH}_3\text{OP(O)H}_2$	47	25—25,5 (2,5)	—	—	73
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OP(O)H}_2$	—	31—32 (2)	1,4250	1,1120	2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OP(O)H}_2$	39	33—35 (1,3)	—	—	73
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OP(O)H}_2$	45	30—32 (1)	1,3945	—	89
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OP(O)H}_2$	77	90—100 (10)**	1,4222	1,0447	77
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OP(O)H}_2$	70	29—30 (0,07)	1,4280	—	89
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OP(O)H}_2$	82	120—125 (10)**	1,4288	1,0045	77
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OP(O)H}_2$	84	52—60 (1,5)	—	—	78
$\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{OP(O)H}_2$	91	110—115 (10)**	1,4275	0,9760	77
$\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{OP(O)H}_2$	71	56—63 (3)	—	—	78
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OP(O)H}_2$	92	70—80 (0,2)**	1,4332	1,0126	77
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OP(O)H}_2$	85	—	1,4530	—	75
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OP(O)H}_2$	83	105—110 (0,2)**	1,4355	0,9614	77
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OP(O)H}_2$	93	100—110 (0,004)**	1,4390	0,9619	77
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OP(O)H}_2$	85	120—130 (0,006)**	1,4430	0,9709	77
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OP(O)H}_2$	89	160—165 (0,006)**	1,4460	1,9524	77
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OP(O)H}_2$	78	130—140 (0,002)**	1,4465	—	77
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OP(O)H}_2$	87	63—64 (т. пл.)	—	—	5
$\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OP(O)H}_2$	97	—	1,4620	—	5
$\text{H}_2(\text{O})\text{PO}(\text{CH}_3)_2\text{OP(O)H}_2$	95	—	1,4730	—	5
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_2\text{OP(O)H}_2$	98	—	1,4590	—	5
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OP(O)H}_2$	84	—	1,4505	1,4259	77
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OP(O)H}_2$	87	160—170 (0,05)**	1,5415	1,1496	77
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOP(O)H}_2$	61,5	65—67 (10)	1,4219	1,0024	90
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOP(O)H}_2$	56	62—64 (1)	1,4421	0,9720	90
$\text{H}_2(\text{O})\text{PO}(\text{CH}_2)_{10}\text{OP(O)H}_2$	87	76—78 (т. пл.)	—	—	75
$\text{---CH}_2\text{---CH---O---P(O)H}_2$	—	170—187 (т. пл.)	—	—	75
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OP(S)H}_2$	65	59—64 (1,5)	—	—	78
$\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{OP(S)H}_2$	47	65—72 (2,5)	—	—	78

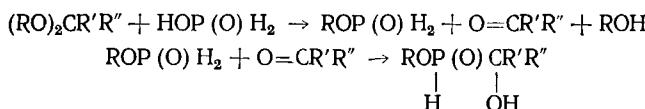
\* В таблицу не включен ряд эфиров гипофосфористой кислоты, для которых не приведены константы: моногипофосфит гександиола-1,6<sup>87</sup>, полиаллилгипофосфит<sup>87</sup> и гипофосфиг целлюлозы<sup>79</sup>.

\*\* Температура бани.

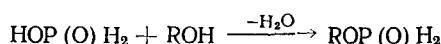
торая приводит к получению моноалкилгипофосфитов (табл. 5):



Эта реакция подтверждает предложение об одноосновности гипофосфористой кислоты. В дальнейшем некоторые алкилгипофосфиты были синтезированы из  $\text{H}_3\text{PO}_2$  и орто-карбонильных соединений (ацеталей)<sup>73</sup>. Этот метод по своей препаративной значимости уступает предыдущему, так как он приводит к трудноразделимой смеси веществ, образующейся вследствие взаимодействия эфиров с побочными образующимися карбонильными соединениями:



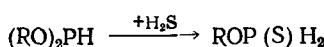
Нифантьев с сотр. предложили более простой и удобный метод синтеза алкилгипофосфитов<sup>74—76</sup>:



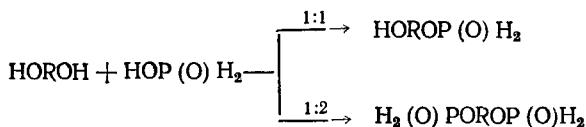
Реакция осуществляется с азеотропной отгонкой воды при использовании насадки Дина — Старка. Синтез проводят как в присутствии катализаторов ( $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $CH_3CO_2Na$  и др.), так и без них; для ускорения реакции используют избыток одного из реагентов. Некоторые низшие алкилгипофосфиты, очищенные вакуумной перегонкой, очень неустойчивы. Но если соответствующие продукты содержат примесь спирта или гипофосфористой кислоты, то они могут храниться и удобны в работе.

С помощью этого метода получен<sup>77</sup> целый ряд алкилгипофосфитов (табл. 5); очистка продуктов от непрореагировавшей гипофосфористой кислоты и избытка спирта проводилась на приборе для молекулярной перегонки в вакууме. Однако после многократных перегонок выделить их в аналитически чистом виде не удалось.

Интересен способ получения эфиров гипофосфористой кислоты<sup>78</sup>, заключающийся в гидролизе диалкоксифосфинов. Этим же методом синтезированы принципиально новые алкилгипофосфиты строения ROP(S)H<sub>2</sub> (табл. 5). Алкилтионгипофосфиты получены путем окисления алкооксифосфинов сероводородом:

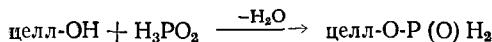


Кроме одноатомных спиртов в реакцию с гипофосфористой кислотой легко вступают гликоли<sup>5</sup> с образованием оксиалкилгипофосфитов и алкилендигипофосфитов:

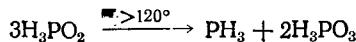


Алкилендигипофосфиты, подобно эфирам  $H_3PO_2$  с одноатомными спиртами, в чистом виде являются неустойчивыми соединениями. Напротив, оксиалкилгипофосфиты стабильны при хранении, что, по-видимому, обусловлено их специфической структурой<sup>5</sup>.

Эфиры гипофосфористой кислоты образуются также при фосфорилировании некоторых высокомолекулярных полигидроксильных соединений, пептидов и моносахаридов<sup>79-84</sup>. Действием на целлюлозу гипофосфористой кислоты получены гипофосфиты целлюлозы<sup>80</sup> с содержанием фосфора до 14%, причем при повышении температуры от 80 до 120°С происходило закономерное повышение степени этерификации целлюлозы.

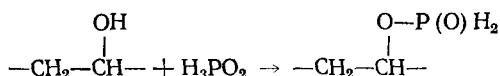


Однако при дальнейшем увеличении температуры (при прочих равных условиях) содержание фосфора в продукте реакции уменьшается. Этот факт авторы<sup>80</sup> объясняют частичным разложением гипофосфористой кислоты при повышении температуры выше 120° до фосфина, который удаляется из сферы реакции<sup>85</sup>, и фосфористой кислоты, также являющейся этерифицирующим реагентом<sup>86-88</sup>.



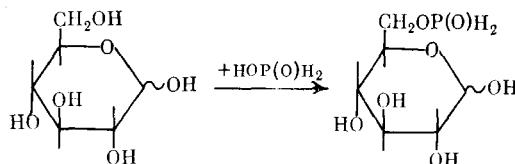
Результаты фосфорилирования целлюлозы гипофосфитом аммония<sup>79, 80</sup> показали, что последний является более активным этерифицирующим агентом, чем гипофосфористая кислота. Однако продукты реакции наряду с химически связанным фосфором содержат большее или меньшее количество азота.

Продолжением исследований по фосфорилированию полиолов явилось ацилирование поливинилового спирта гипофосфористой кислотой<sup>82, 83</sup>:



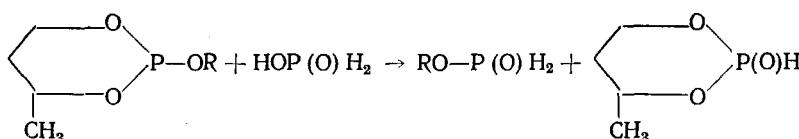
По сравнению с малоустойчивыми низшими алкилгипофосфитами, разлагающимися на исходные реагенты, полученный высокомолекулярный полигипофосфат является сравнительно устойчивым соединением.

При изучении ацилирования поливинилового спирта и его низкомолекулярных аналогов (изобутилового спирта и гексаметиленгликоля) гипофосфористой кислотой<sup>84</sup> были сняты кинетические характеристики этих реакций. Кинетические кривые удовлетворяют уравнению второго порядка. В реакцию с гипофосфористой кислотой вступают также моносахариды — глюкоза<sup>76</sup> и ксилит<sup>81</sup>.

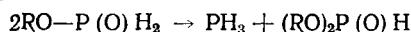


В случае ксилита взаимодействие протекает сложно — помимо образования продуктов фосфорилирования происходит частичная дегидратация ксилита.

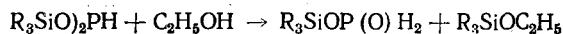
Рассмотренный метод синтеза эфиров гипофосфористой кислоты, являясь простым и удобным, не пригоден для получения простейших алкилгипофосфитов. Большой практический интерес представляет способ получения таких алкилгипофосфитовdealкилированием циклических полных эфиров фосфористой кислоты гипофосфористой кислотой, являющейся модификацией реакции Арбузова<sup>85</sup>.



Этот метод позволяет получать этилгипофосфит с несколько большим выходом по сравнению со способом, предложенным Фитчем<sup>73</sup> (см. табл. 5). Полученные низшие гипофосфиты очень неустойчивы, их можно хранить только в атмосфере инертного газа при температуре ниже нуля, на воздухе они воспламеняются. С помощью бумажной хроматографии и спектров ЯМР<sup>31</sup>P было установлено присутствие в полученных продуктах соответствующих диалкилфосфитов, количество которых увеличивается при хранении. Их образование происходит за счет диспропорционирования алкилгипофосфитов, при этом вторым продуктом реакции является фосфин:

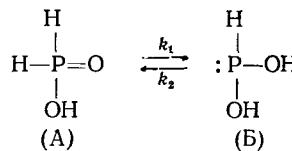


Недавно осуществлен синтез кремнийорганических эфиров гипофосфористой кислоты, триалкилсилилгипофосфитов<sup>90</sup>, алкоголизмом *бис*- (триалкилсилил) гипофосфитов.



### 3. Таутомерия гипофосфитов

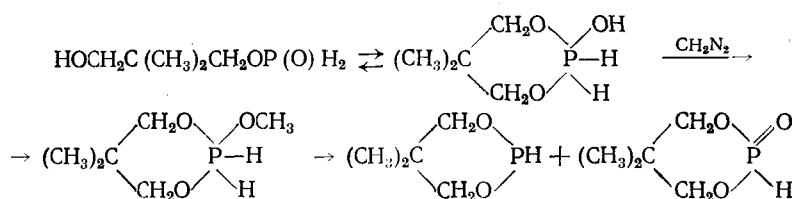
Хотя все упомянутые в предыдущих разделах неорганические и органические гипофосфиты характеризуют кислоту  $H_3PO_2$  как одноосновную, многочисленные исследования свидетельствуют о наличии таутомерии:



Кинетические исследования окисления гипофосфористой кислоты<sup>91–100</sup> показали, что активная форма кислоты присутствует в чрезвычайно малых количествах — лишь одна триллионная часть  $\text{HP(OH)}_2$  в  $\text{HOP(O)H}_2$ . По-видимому, как утверждает Ван Везер<sup>26</sup>, стадией, определяющей скорость окисления гипофосфористой кислоты в кислой среде различными реагентами<sup>101–105</sup> в умеренных или значительных концентрациях, является переход «пассивной» (А) формы в «активную» (Б). Найдено, что природа и концентрация окисляющего агента по существу не оказывают влияния на скорость процесса, но последняя увеличивается при возрастании кислотности. Факт существования таутомерии  $\text{HOP(O)H}_2$  подтвержден также другими кинетическими исследованиями — изучением водородного<sup>106, 107</sup> и кислородного изотопного обмена<sup>108</sup>, а также механизма реакций<sup>109</sup>. В монографии<sup>110</sup> гипофосфористая кислота также рассматривается как таутомерное соединение; отрицательные результаты исследований по обнаружению «активной» формы  $\text{HP(OH)}_2$  в некоторых спектроскопических исследованиях<sup>111</sup> объясняются низким содержанием этой формы в равновесной смеси.

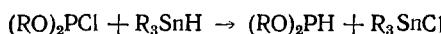
Таутомерия гипофосфористой кислоты и некоторых других кислот фосфора<sup>112–114</sup> позволяет объяснить нуклеофильные реакции этих реагентов. Скорость перехода «пассивной» формы в «активную» мала, и поэтому трудно было рассчитывать получить, исходя из обычной гипофосфористой кислоты (в целях окончательного доказательства таутомерии), эфиры ее «активной» формы — аллоксифосфина. Безуспешными оказались также попытки получения дихлорфосфина  $\text{Cl}_2\text{PH}$ <sup>115</sup> — исходного хлорангидрида для синтеза диаллоксифосфинов.

Однако в 1969 г. впервые появилось сообщение<sup>5</sup> о синтезе первого представителя этого класса соединений — неопентиленгипофосфита на основеmonoэфира гипофосфористой кислоты — оксиенопентилгипофосфита:

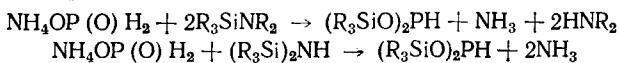


Вслед за указанной работой была опубликована серия фундаментальных исследований, касающихся этого вопроса<sup>6, 8, 9, 78, 116–119</sup>.

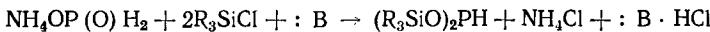
Луценко с сотр.<sup>6</sup> предлагают метод получения диаллоксифосфинов, основанный на восстановлении диалкилхлорфосфитов ди- и триалкилстаннанами:



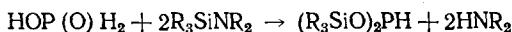
Осуществлен<sup>7, 120</sup> синтез *бис*-(триалкилсилил)гипофосфитов из гипофосфита аммония и триалкилсилиламинов:



К тому же продукту приводит и реакция с триалкилхлорсиланами в присутствии вторичных или третичных аминов<sup>121</sup>:



где В — вторичные или третичные амины. Выход *бис*-(триалкилсилил)гипофосфитов достигает 35—45 %. Другой метод<sup>121</sup> их получения отличается высокими выходами (80—90). В его основе лежит реакция гипофосфористой кислоты с триалкил(диалкиламино) силанами:



Получение диалкоксифосфинов, наряду с данными кинетических исследований, позволяет допустить существование «активной» формы гипофосфористой кислоты, основной движущей силы нуклеофильных реакций, речь о которых пойдет в следующей главе.

Таутомерия органических солей гипофосфористой кислоты не изучалась, однако данные по изучению их химических свойств позволяют предположить наличие таутомерии в этих случаях.

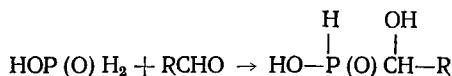
### III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИПОФОСФИТОВ

Изучение реакционной способности гипофосфористой кислоты и ее неорганических солей было начато еще в конце прошлого столетия. Синтез органических гипофосфитов (эфиров и органических солей гипофосфористой кислоты) в последние годы дал новый толчок к интенсивному изучению различных реакций с участием гипофосфитов. Настоящая глава посвящена сравнительному анализу реакционной способности гипофосфористой кислоты, ее солей и эфиров.

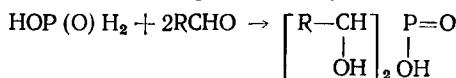
#### 1. Реакции с альдегидами и кетонами

Большинство реакций гипофосфитов с альдегидами (кетонами) приводит к образованию фосфиновых кислот. В 1888—1904 годах Вилле и Мари<sup>1, 122, 123</sup> впервые осуществили присоединение гипофосфористой кислоты к ароматическим, алифатическим, непредельным альдегидам (кетонам)<sup>24—26</sup>. С тех пор реакции вызывали интерес не только в теоретическом отношении<sup>109, 124—126</sup>, но и в связи с возможностью практического использования полученных аддуктов<sup>127—131</sup>.

При взаимодействии гипофосфористой кислоты с альдегидами и кетонами в зависимости от молярного соотношения исходных реагентов может образовываться два ряда производных<sup>15, 124, 132—147</sup>. При эквивалентном соотношении реагентов образуются 1-оксиалкил(арил)fosфонистые кислоты:



При избытке карбонильного соединения в реакционной среде образуется продукт присоединения второй молекулы альдегида (кетона):

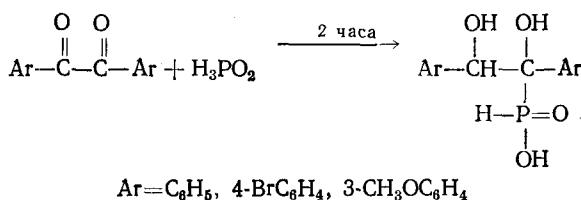


Взаимодействие гипофосфористой кислоты с альдегидами и кетонами протекает довольно трудно, при многочасовом нагреве. Так, реакция с бензальдегидом осуществляется при  $60-108^\circ$ <sup>103</sup>:



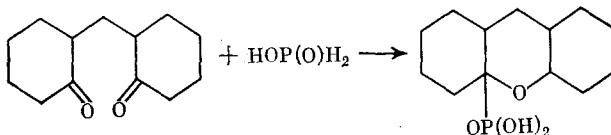
Поскольку в таких реакциях положение равновесия сдвинуто в сторону исходных веществ<sup>47</sup>, а также ввиду склонности гипофосфористой кислоты в условиях длительного нагрева к реакциям диспропорционирования, выходы в этих реакциях невелики.

С 1,2-дикетонами реакция  $\text{H}_3\text{PO}_2$  протекает значительно быстрее и вследствие этого выходы продуктов конденсации — диарил-1,2-дигидроксиэтанфосфонистых кислот достигают 70—80%<sup>140</sup>.

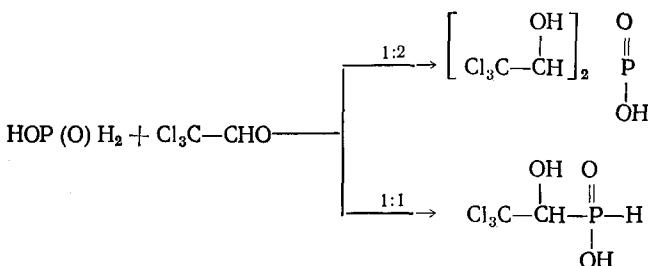


Более легкое присоединение кетонов в этом случае объясняется наличием двух соседних электроноакцепторных группировок ( $\text{C}=\text{O}$ ) в молекуле, которые способствуют реакциям нуклеофильного присоединения реагентов, содержащих  $\text{P}-\text{H}$ -связь.

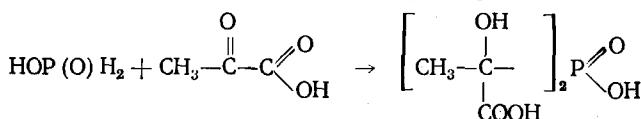
Необычно протекает реакция 1,5-дикетона — 2,2'-метилен-бис-циклогексанона с гипофосфористой кислотой<sup>147</sup>. При нагревании в уксусной кислоте было получено (с выходом 50%) вещество, которому приписали строение фосфоната:



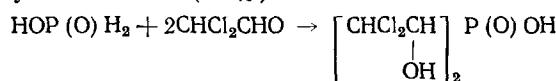
Соединения с поляризованной группой реагируют значительно легче, т. е. при более низких температурах и с высокими выходами. При взаимодействии безводной гипофосфористой кислоты с хлоралем в среде инертного растворителя можно получить фосфонистые и фосфиновые кислоты с выходом 80 и 65% соответственно<sup>137, 138</sup>:



Пироградная кислота реагирует за два часа, при этом с выходом 46% образуется ди(1-окси-1-карбоксиэтил)фосфиновая кислота<sup>141</sup>:



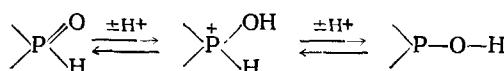
Реакция  $H_3PO_2$  с дихлорацетальдегидом также приводит к образованию фосфиновой кислоты, однако она протекает уже в течение 18 час и выход продукта резко уменьшается (21%)<sup>138</sup>:



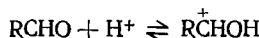
Следовательно, в случае менее сильных электрофильных реагентов (дихлорацетальдегида), в отличие от хлорала, взаимодействие затруднено — реакция протекает при длительном нагреве, с меньшим выходом целевого продукта.

Механизм реакций конденсации изучался на примерах взаимодействия гипофосфористой кислоты с муравьиным и бензойным альдегидами<sup>109</sup>. Было найдено, что эти реакции катализируются соляной кислотой, но их скорость не зависит от концентрации водородных ионов. Реакции имеют первый порядок по карбонильному компоненту и по гипофосфористой кислоте в недиссоциированной форме.

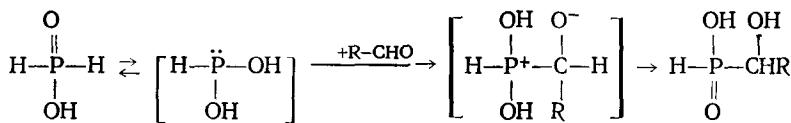
В условиях кислотного катализа, как предполагает Кирби<sup>110</sup>, для соединений, содержащих группу  $-P(O)-H$ , процессу тautомерного превращения соответствует двухступенчатая схема:



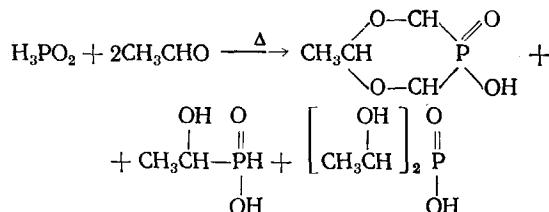
Кроме фосфорной составляющей, с помощью подобных катализаторов, может, видимо, активироваться карбонильная составляющая:



Учитывая последние данные по изучению механизма тautомерного перехода некоторых гипофосфитов в активное состояние с неподеленной парой электронов на атоме фосфора и все изложенные соображения по этому вопросу, реакцию присоединения гипофосфористой кислоты к альдегидам можно представить в следующем виде:

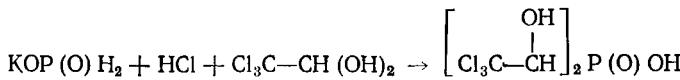


Кроме обычных аддуктов присоединения гипофосфористой кислоты к альдегидам в случае ацетальдегида и паральдегида обнаружены продукты альдольной конденсации, причем предполагается наличие не менее двух пространственных изомеров шестичленных циклов<sup>125</sup>.



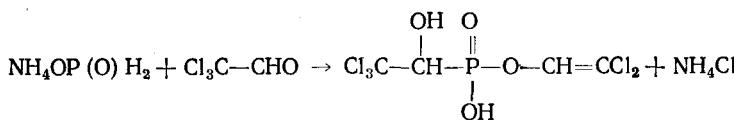
Реакционная способность солей гипофосфористой кислоты в реакциях с альдегидами изучена крайне мало. При замене типофосфористой кислоты на ее калиевую соль в реакции с хлоральдегидом в среде соляной кислоты удается<sup>139</sup> получить ожидаемый продукт конденсации; однако процесс протекает очень медленно, в течение нескольких недель, с небольшим выходом продукта (29%), видимо, из-за взаимной нераствори-

мости веществ.

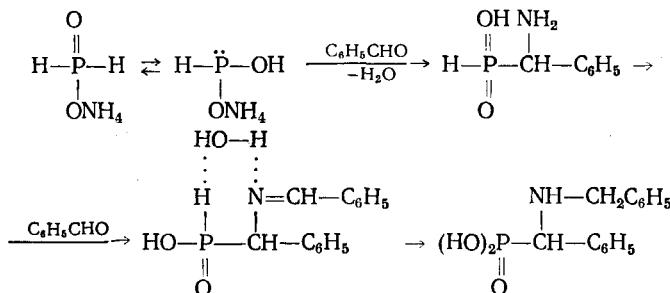


Успешное проведение реакций солей гипофосфористой кислоты с карбонильными соединениями возможно только при более высоких температурах, нежели реакций самой кислоты, и в течение длительного времени; тем не менее выход продуктов в целом ряде случаев оказывается высоким. Этот факт подтверждает предположение о большей стабильности солей по сравнению с  $\text{H}_3\text{PO}_2$ . Так, с хорошими выходами осуществлено взаимодействие гипофосфита натрия с 1,2,5,6-тетрагидробензальдегидом<sup>135</sup> и с параформом<sup>148</sup> (выходы 71 и 93% соответственно).

К неожиданным результатам привели работы Таубе с сотр.<sup>4, 149</sup>, в которых использовалась в качестве фосфорилирующего агента малоизученная соль гипофосфористой кислоты — гипофосфит аммония. Так, при конденсации  $\text{H}_2\text{P(O)ONH}_4$  с хлоралем вместо ожидаемой аммонийной соли фосфиновой кислоты при любом соотношении реагентов образуется 2,2-дихлорвиниловый эфир 1-окси-2,2,2-трихлорэтилфосфоновой кислоты<sup>149</sup>:

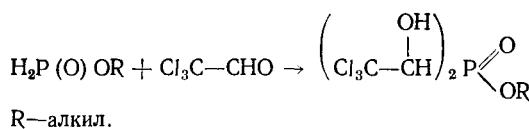


Использование гипофосфита аммония в реакции с бензальдегидом позволило получить N-бензил-1-аминобензилфосфоновую кислоту<sup>4</sup>.

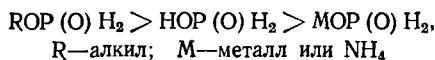


Образование в описываемой реакции фосфоновой кислоты вместо ожидаемой  $\alpha$ -аминобензилфосфиновой кислоты объясняется внутримолекулярным окислительно-восстановительным процессом.

Несомненный теоретический интерес представляет использование в таких реакциях эфиров гипофосфористой кислоты. Это дает возможность сравнивать влияние замены кислотного водорода  $\text{H}_3\text{PO}_2$  на алкильный радикал: увеличение кислотности P—H-связи в этом случае должно способствовать протеканию реакций нuleофильного присоединения. Действительно, взаимодействие эфиров гипофосфористой кислоты с некоторыми карбонильными соединениями (например, с хлоралем) протекает экзотермично и значительно быстрее, чем в случае с гипофосфористой кислотой<sup>150</sup>:

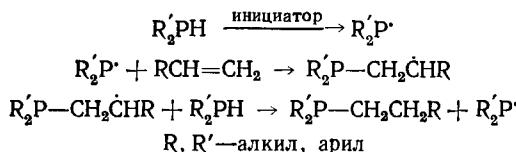


Таким образом, основываясь на изложенном в этой главе материале, можно предложить следующий ряд гипофосфитов, в котором соединения расположены в соответствии с их реакционной способностью в реакциях нуклеофильного присоединения (к альдегидам и кетонам):



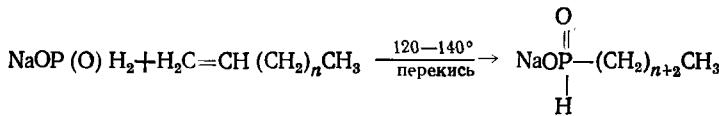
## 2. Реакции с непредельными соединениями

Свободно-радикальное присоединение к олефинам является общей реакцией для соединений, содержащих связь фосфор—водород (фосфины, фосфиты и гипофосфиты).

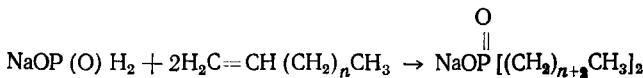


Реакции инициируются действием ультрафиолетового облучения или обычных источников свободных радикалов (органических перекисей) и протекают по радикально-цепному механизму против правила Марковникова.

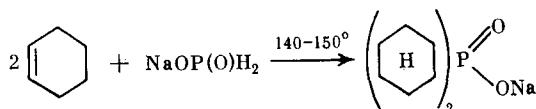
Реакции неорганических солей гипофосфористой кислоты с непредельными соединениями, как правило, протекают с высокими выходами<sup>152–159</sup>. Например, гипофосфит натрия при нагревании до 120° с 1-октеноем в метаноле в присутствии перекисей дает со 100%-ным выходом соль октилфосфонистой кислоты<sup>156</sup>. Аналогично получены другие алкилфосфонистые кислоты на основе соединений с концевой двойной связью:



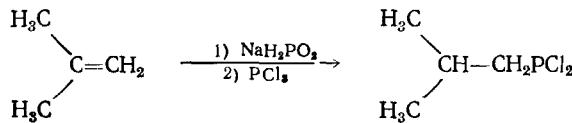
При молярном соотношении гипофосфита и олефина 1 : 2 образуются диалкилфосфиновые кислоты<sup>155, 159</sup>:



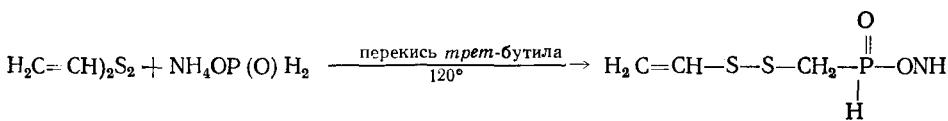
С аллиловым спиртом гипофосфит натрия реагирует также при участии перекиси<sup>160, 161</sup>. Выделение продуктов реакции представляет значительные трудности, вероятно, из-за протекания побочных процессов. По этой же причине не удалось выделить в чистом виде индивидуальные продукты присоединения гипофосфита натрия к аллилцианиду и алиллацетату<sup>162</sup>. Полученная смесь веществ идентифицировалась в виде хлорангидридов γ-ацетооксипропилфосфиновых кислот. При взаимодействии гипофосфита натрия с циклогексеном в присутствии перекиси третичного бутила с выходом 77,5% образуется дициклогексилфосфиновая кислота<sup>83, 163</sup>:



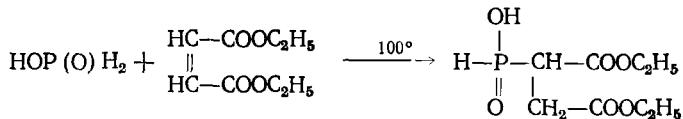
Обсуждаемые реакции с успехом могут быть применены для синтеза различных алкилдихлорфосфинов. Удобный способ их получения заключается в первоначальном синтезе из олефинов и гипофосфита натрия мононатриевых солей фосфонистых кислот с последующей обработкой их треххлористым фосфором или хлористым тионилом<sup>152</sup>:



Из приведенных выше данных видно, что для изучения реакционной способности солей гипофосфористой кислоты все исследователи выбирали гипофосфит натрия, вероятно, вследствие лучшей его растворимости в различных растворителях при нагревании. Лишь в английском патенте<sup>157</sup> в качестве реагента был выбран гипофосфит аммония, который при взаимодействии с дивинилдисульфидом давал аммонийную соль 3,4-дигексен-5-ил-фосфонистой кислоты:

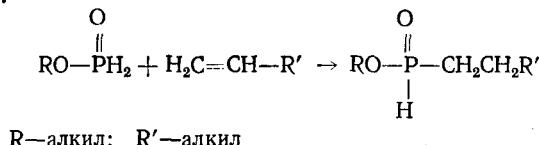


Гипофосфористая кислота реагирует с непредельными соединениями с образованием аналогичных продуктов<sup>164–167</sup>, однако выходы в этих реакциях значительно ниже и колеблются в пределах 9–40%<sup>168, 167</sup>. Реакция с этиловым эфиром малеиновой кислоты протекает в отсутствие катализатора с выходом 65%<sup>168</sup>, возможно, по ионному механизму.

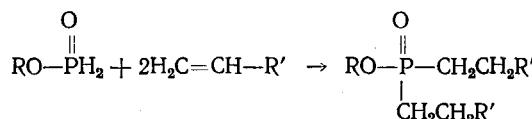


Попытки катализировать процесс алкоголями щелочных металлов или триэтиламином не привели к повышению выхода.

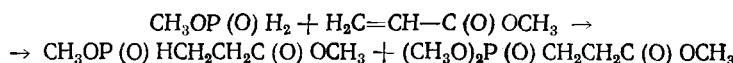
Алкилгипофосфиты присоединяются к олефинам также в присутствии перекисей<sup>76, 169</sup>:



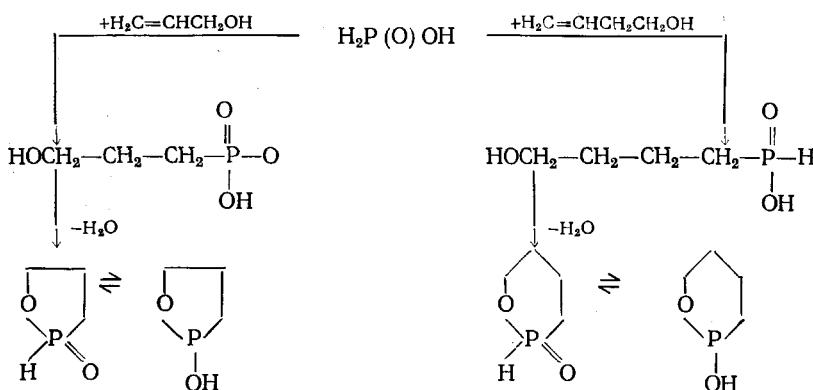
Циклогексен вступает в реакцию труднее. С избытком олефина при более высокой температуре образуются эфиры фосфиновых кислот:



Взаимодействие метилового эфира гипофосфористой кислоты с акрилонитрилом и с метиловым эфиром акриловой кислоты протекает аналогично: в последнем случае кроме основного продукта образуется диметиловый эфир фосфоновой кислоты<sup>170</sup>:



Синтетические возможности реакций гипофосфористой кислоты и ее производных с непредельными соединениями подтверждаются сообщением<sup>161</sup> о взаимодействии аллиловых спиртов с гипофосфитами. Алифатические фосфонистые кислоты, содержащие в  $\gamma$ -или  $\delta$ -положении алкильного радикала гидроксильную группу и полученные на основе гипофосфитов и алифатических спиртов с концевой  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ -связью, при нагревании до 100—150° подвергаются циклизации с образованием 1,2-оксаfosфоланов и 1,2-оксаfosфоринанов ( $\gamma$ - и  $\delta$ -фостонов).

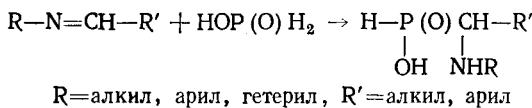


Из-за недостатка литературных данных сопоставление величин реакционной способности гипофосфитов в этих реакциях довольно затруднено. Однако несомненен тот факт, что применение в реакциях с непредельными соединениями солей гипофосфористой кислоты вместо самой кислоты вполне оправдан. Высокий выход целевых продуктов в этом случае объясняется большей устойчивостью солей гипофосфористой кислоты в жестких условиях присоединения по двойным связям.

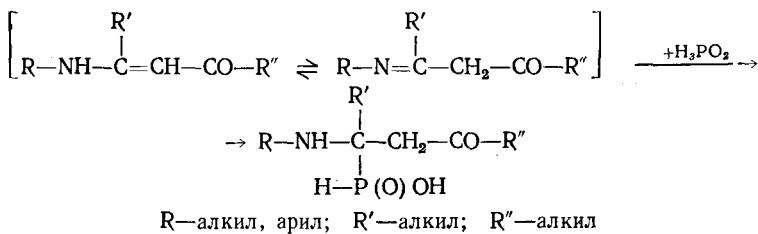
### 3. Реакции с азометинами

Присоединение реагентов с активной Р—Н-связью к азометинам представляет собой один из способов получения аминоалкил(арил)фосфонистых и фосфиновых кислот, интерес с которым возрастает в связи с тем, что соединения этого типа обладают физиологической активностью<sup>171—176</sup> и обнаружены в природных продуктах биологического происхождения<sup>177—180</sup>.

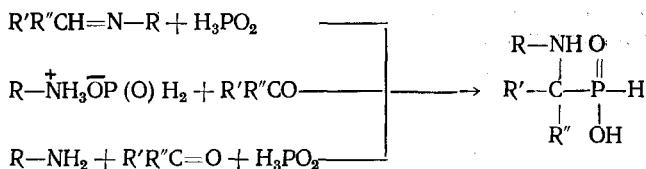
Синтез замещенных аминоалкил(арил)фосфонистых кислот на основе гипофосфористой кислоты осуществлен Шмидтом<sup>3, 181, 182</sup>. Эти реакции протекают с хорошими выходами, в мягких условиях, причем азометины, полученные из ацетона, реагируют легче.



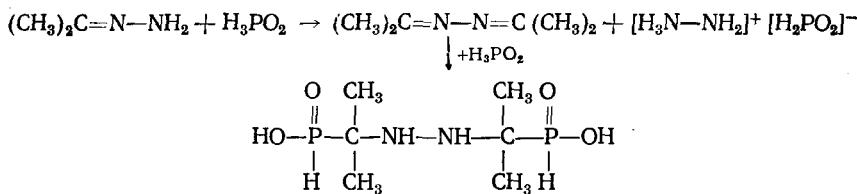
В ряде работ<sup>3, 182—190</sup> использовались разнообразные основания Шиффа, полученные на основе первичных аминов (ароматических, алифатических, гетероциклических) и карбонильных соединений (алифатических и ароматических альдегидов и кетонов). Известны реакции некоторых енаминов  $\beta$ -дикарбонильных соединений<sup>189</sup>:



Как отмечает большинство исследователей<sup>3, 67, 191</sup>, синтез 1-аминоалкил(арил)fosфонистых кислот можно осуществить не только на основе азометинов, но и другими способами, один из которых заключается в одновременной загрузке в реактор всех трех компонентов — амина, альдегида(кетона) и гипофосфористой кислоты. Данные о выходах продуктов противоречивы<sup>67, 186</sup>. На нескольких примерах<sup>3, 4, 185</sup> был испробован и третий вариант — введение в реакцию гипофосфита, соответствующего амина и альдегида; однако выход аминоfosфонистых кислот при этом уменьшается<sup>185</sup>. Таким образом, синтез N-арил(алкил)-1-аминоарил(алкил)fosфонистых кислот можно осуществить тремя путями:

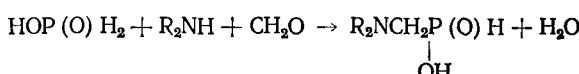


Если в качестве азометина использовать незамещенный гидразон, то наблюдается аномальное течение процесса<sup>67</sup>. При взаимодействии эквивалентного количества ацетонгидразона и гипофосфористой кислоты с количественным выходом образуется ацетоназин и гидразингипофосфит:



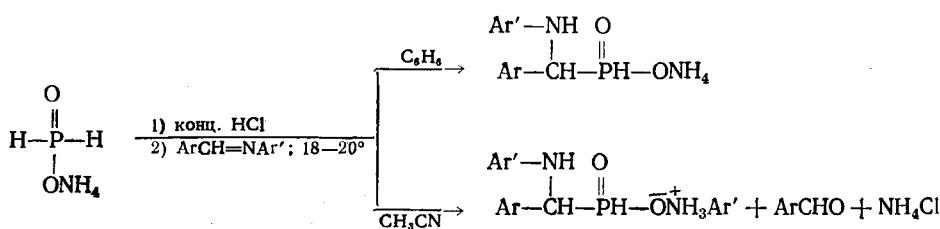
Азины также можно получить на основе гидразонов бензальдегида, ацетофенона и метилэтилкетона. При воздействии гипофосфористой кислоты на азины образуются бифункциональные аминокислоты. С хорошим выходом получается бифосфонистая кислота из ацетоназина и двукратного эквивалентного количества  $H_3PO_2$ .

Повышенную реакционную способность проявляют вторичные амины по сравнению с таковой у первичных<sup>192, 193</sup>. Синтез диалкиламинофосфонистых кислот из вторичных аминов, формальдегида и гипофосфористой кислоты экзотермично протекает в водном растворе при комнатной температуре:

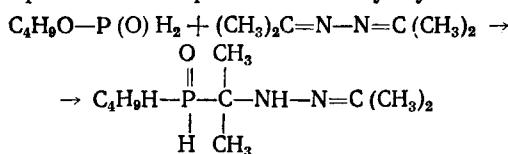


Этот синтез, формально напоминающий реакцию Манниха, может протекать глубже — при избытке амина и формальдегида образуется *бис*-(ди-алкиламиноалкил)fosфиновые кислоты. В случае же первичных аминов получаются только фосфонистые кислоты.

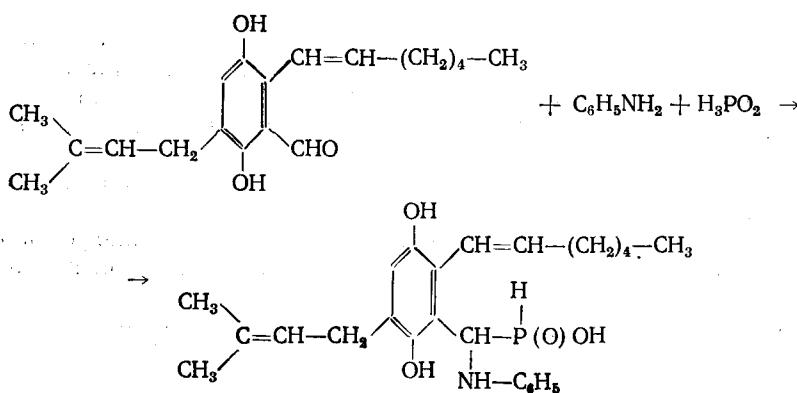
В самое последнее время появились работы по использованию в таких реакциях вместо гипофосфористой кислоты ее солей и эфиров. На основе гипофосфита аммония получен ряд N-замещенных 1-аминоарилфосфонистых кислот<sup>194</sup>. Взаимодействие того же гипофосфита с азометинами в присутствии эквивалентного количества соляной кислоты в бензоле и ацетонитриле приводит к образованию ариламмониевых солей N-арил-1-аминоарилметанфосфонистых кислот<sup>195, 196</sup>. При использовании бензола в водной фазе образуются аммониевые соли тех же кислот<sup>195, 196</sup>.



При взаимодействии алкилгипофосфитов с азинами<sup>197, 198</sup> образуются эфиры 1-аминофосфонистых кислот. Наиболее подробно изучена реакция между бутилгипофосфитом и ацетоназином. Это превращение проходит с саморазогреванием и приводит к аддукту 1 : 1



Реакции гипофосфинов с азометинами (или образующими их компонентами) уже находят практическое применение. Представляет несомненный интерес селективная модификация антибиотиков фосфорсодержащими агентами с целью не только практического применения новых полусинтетических препаратов (возможность получения инъекционных форм), но и их теоретического изучения — влияния введенных фосфорных группировок на биологические свойства полученных фосфорорганических антибиотиков. Так, на основе антибактериального антибиотика аспергина получена его водорасторимая форма в виде N-фенил-1-амино-аспергинфосфонистой кислоты<sup>15</sup>:



Лекарственная форма для парентерального введения может быть получена путем перевода Н-формы в натриевую соль.

Получен ряд потенциальных лекарственных препаратов — фентиазиниламинофосфонистых кислот<sup>191</sup>. Интересные комплексы синтези-

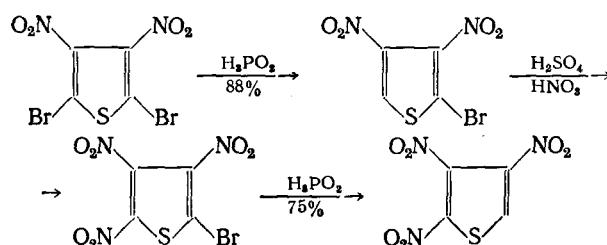
рованы с помощью оснований Шиффа, в которых в качестве амина использовался этилендиамин<sup>188</sup>:



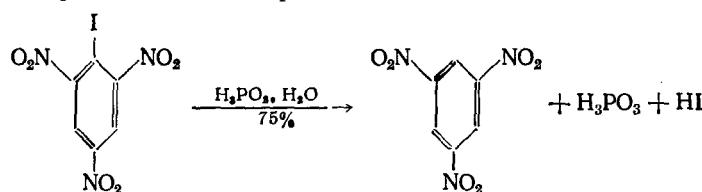
#### 4. Другие реакции гипофосфитов

Как уже отмечалось, практическое применение гипофосфитов во многом обусловлено их восстановительными свойствами<sup>10-12</sup>, которые определили использование  $\text{H}_3\text{PO}_2$  в органическом синтезе.

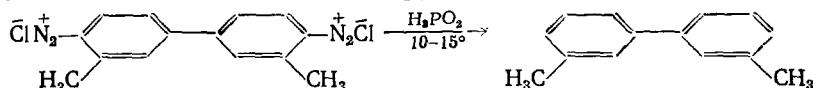
С помощью гипофосфористой кислоты получают 2,3,4-тринитротиофен<sup>199</sup>:



Свойство восстановительного элиминирования проявляет  $\text{H}_3\text{PO}_2$  и при синтезе тринитробензола из пикрилиодида<sup>200</sup>:

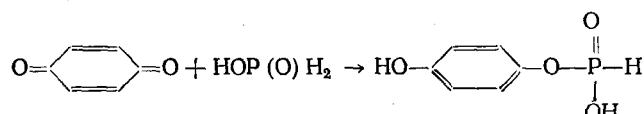


Этот же реагент был предложен для восстановительного дезаминирования путем замещения диазониевой группы на водород<sup>201</sup>:



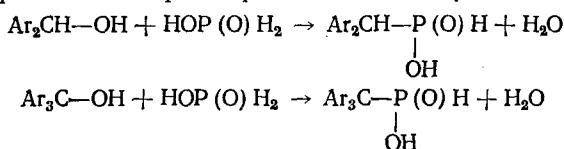
Для восстановления бис-дизотированного *o*-толидина применялся шестикратный избыток 30%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_2$ <sup>202</sup>. Гипофосфористую кислоту применяют также при получении 2,4,6-трибромбензойной кислоты из *m*-аминоцензойной<sup>203</sup>.

Ряд работ<sup>204-208</sup> посвящен изучению механизма восстановления органических соединений гипофосфитами. Показано<sup>208</sup>, что при взаимодействии *n*-бензохинона с 50%-ной гипофосфористой кислотой образуются продукты восстановления — хингидрон и гидрохинон. Однако осуществление этой реакции в безводной среде или в присутствии небольшого количества воды приводит, наряду с продуктами восстановления бензохинона, к продукту присоединения — моно-*n*-оксифениловому эфиру фосфористой кислоты (выход до 46%)<sup>209</sup>:

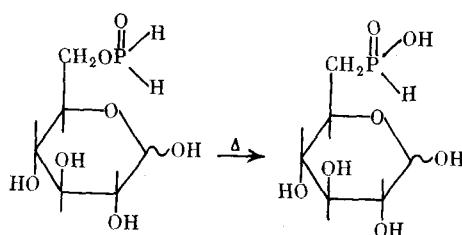


Интересным методом синтеза фосфонистых кислот является изомеризация гипофосфитов спиртов, установленная в последние годы. Еще

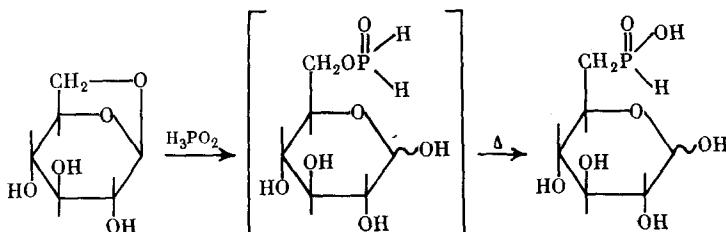
Фосс<sup>210</sup> в 1910 г. и позднее другие авторы<sup>211, 212</sup> получили алкилфосфонистые кислоты при взаимодействии гипофосфористой кислоты с вторичными или третичными арилкарбонолами в отсутствие катализаторов:



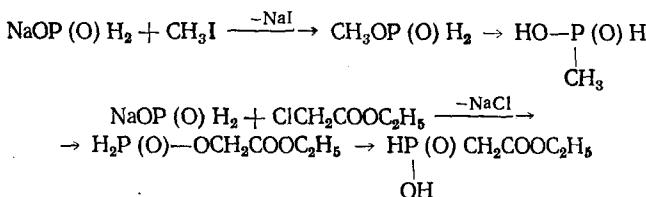
Однако механизм этих реакций не изучался. Нифантьев, который обнаружил изомеризацию, считает<sup>213</sup>, что вначале происходит этерификация гипофосфористой кислоты, а затем — изомеризация образовавшегося эфира в фосфонистую кислоту:



При проведении реакций гипофосфористой кислоты с сахарами выделены образовавшиеся вначале гипофосфиты, строение которых доказывалось окислением этих эфиров до соответствующих фосфатов или гидролизом на исходные продукты. Более строгое доказательство строения 6-гипофосфитглюкозы проведено методами химии углеводородов. Это же соединение получено из гипофосфористой кислоты и левоглюкозана<sup>76, 214</sup>:

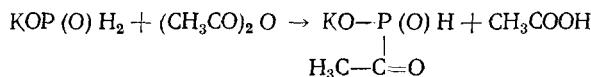


При нагревании левоглюкозана со смесью гипофосфористой кислоты с ее натриевой солью образуется натриевая соль 6-глюкофосфонистой кислоты, строение которой подтверждено встречным синтезом<sup>215</sup>. Возможность подобной внутримолекулярной перегруппировки была еще допущена Плецом<sup>216</sup> при исследовании реакций гипофосфита натрия с иодистым метилом и с этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты:

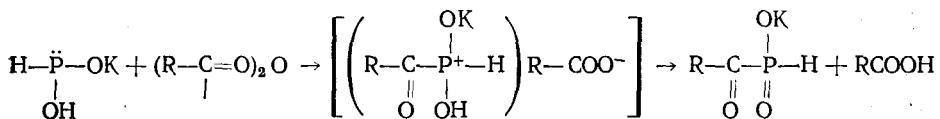


Соли гипофосфористой кислоты активно взаимодействуют с уксусным ангидрилом. В концентрированных средах протекает бурная реакция с

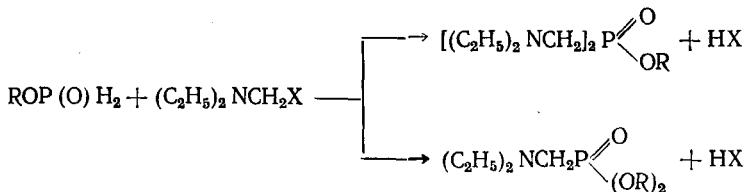
образованием продуктов диспропорционирования. В весьма разбавленных растворах ( $0,2\text{ M}$ ) удалось получить с высоким выходом калиевую соль ацетилфосфонистой кислоты<sup>217, 218</sup>:



Эту реакцию удалось осуществить с различными солями гипофосфористой кислоты ( $\text{Na, Li, Ni, Ba, Zn}$ ). Аналогично реагируют и другие ангидриды карбоновых кислот. Взаимодействие, вероятно, идет по реакции Михаэлиса — Арбузова:

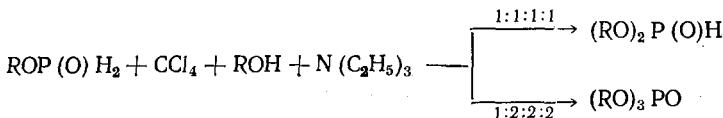


Теоретический интерес представляет реакция аминометилирования алкилгипофосфитов<sup>77</sup>:

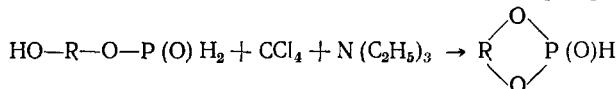


Вероятно, на первом этапе этого синтеза гипофосфиты выступают как реагенты с электрофильным по отношению к аминам фосфором<sup>76</sup>. Реакция осуществлялась при  $130—160^\circ$  и приводила практически всегда к смеси продуктов, в которой находились эфиры аминоалкилфосфиновых кислот, аминоалкилфосфоновых кислот и соответствующие амиды.

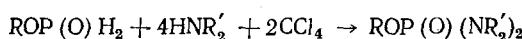
Реакция Тодда — Аттертона с успехом распространена на гипофосфиты<sup>68, 76, 169, 219</sup>. Алкилгипофосфиты легко реагируют со спиртами и четыреххлористым углеродом в присутствии триэтиламина. В зависимости от соотношения реагентов в результате реакции образуются фосфиты или фосфаты<sup>76, 169</sup>:



Гипофосфиты гликолов превращаются в циклические фосфиты:



Если вместо спиртов в реакцию ввести вторичный амин, то образуются амидофосфаты:



Реакция Тодда — Аттертона осуществлена и на примере гипофосфористой кислоты<sup>68, 219</sup>. Так,  $\text{H}_3\text{PO}_2$  взаимодействует с четыреххлористым углеродом, триэтиламином и водой, превращаясь в фосфористую кислоту. В реакции с  $\text{CCl}_4$  и анилином образуется дианилид фосфорной кислоты. Алифатические вторичные амины ведут себя в этом синтезе анало-

гично. Гипофосфористая кислота при обработке спиртами,  $\text{CCl}_4$  и триэтиламином превращается в диалкилфосфаты.

Таким образом, высокая реакционная способность гипофосфитов позволила использовать их в целом ряде гетеролитических и гомолитических реакций. Несмотря на то, что круг изученных реакций до сих пор остается весьма ограниченным, приведенные данные демонстрируют широкие возможности применения гипофосфитов для синтеза разнообразных фосфорорганических соединений.

\* \* \*

За период подготовки статьи к печати появился ряд публикаций, посвященных методам синтеза и химическим свойствам гипофосфитов. Взаимодействием диалкоксифосфинов с водой или сероводородом получены алкилгипофосфиты и тионгипофосфиты<sup>220</sup>. Получен ряд неорганических солей гипофосфористой кислоты и изучены их физико-химические свойства<sup>221, 222</sup>.

Описано термическое превращение *n*-ацетиламилиновой соли гипофосфористой кислоты, отражающее высокую реакционную способность ариламмониевых солей гипофосфитов<sup>223</sup>. Предложен метод фосфорилирования аллицеплюзозы щелочными солями гипофосфористой кислоты<sup>224</sup>. Получены фосфоразотсодержащие иониты поликонденсационного типа, исходя из различных ди- и полиаминов, формалина и гипофосфористой кислоты<sup>225, 226</sup>. Конденсацией оксимов с гипофосфористой кислотой получены 1-аминофосфонистые и 1-аминофосфоновые кислоты<sup>227</sup>. Реакция 1,5-дикетонов с  $\text{H}_3\text{PO}_2$  приводит в зависимости от структуры кетона и кислотности среды либо к оксифосфонистым, либо к тетрагидропиридин-фосфоновым кислотам и их аналогам<sup>228-231</sup>. Опубликованные данные<sup>228-230</sup> уточняют структуру продукта реакции в сообщении<sup>231</sup>. Осуществлено восстановление гипофосфористой кислотой ряда макроциклов<sup>232</sup> и арилдиазониевых соединений<sup>233</sup>. В монографии<sup>234</sup> описаны некоторые гомолитические реакции гипофосфитов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. J. Ville, Compt. rend., 107, 659 (1888).
2. М. И. Кабачник, А. Э. Шипов, Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 146.
3. H. Schmidt, Chem. Ber., 81, 477 (1948).
4. Д. О. Таубе, Б. А. Вовси, Б. И. Ионин, Ж. общ. химии, 42, 351 (1972).
5. Э. Е. Нифантьев, Л. М. Матвеева, Там же, 39, 1955 (1969).
6. И. Ф. Луценко, М. В. Проскурнина, А. А. Борисенко, ДАН СССР, 193, 828 (1970).
7. М. Г. Воронков, Л. З. Мармур, Ж. общ. химии, 40, 2135 (1970).
8. Э. Е. Нифантьев, А. А. Борисенко, А. И. Завалишина, С. Ф. Сорокина, ДАН СССР, 219, 881 (1974).
9. Н. Б. Карлстедт, Т. П. Горанская, М. В. Проскурнина, И. Ф. Луценко, в сб. Химия элементоорганических соединений: элементы III—V групп, «Наука», Л., 1976, стр. 172.
10. S. Sebek, B. Machánová, Chem. Prum., 15, 307 (1965).
11. W. Blum, Canad. Metals, 15, № 5, 52 (1952).
12. A. Brenner, D. E. Couch, E. K. Williams, J. Res. Nat. Bur. Stand., 44, 109 (1950).
13. R. N. Venkteswara, D. V. V. S. Eswara, Mikrochim. Acta, 1970, 512.
14. П. К. Норкус, Р. М. Маркявичене, Тр. АН Лит. ССР, Б, 51, № 4, 85 (1967).
15. В. И. Юделевич, В. М. Тихонова, в сб. Изучение биологически активных веществ — метаболитов микроорганизмов, ч. 2, «Медицина», Л., 1976, стр. 37.
16. В. И. Юделевич, Материалы VII Конф. молодых ученых Ленинградского НИИ антибиотиков, «Медицина», Л., 1975, стр. 31.
17. W. G. Grewther, Biochim. Biophys. Acta, 21, 178 (1956).
18. Пат. США 2648706 (1953); С. А., 48, 8252 (1954).

19. Пат. ФРГ 1005063 (1958), С. Zbl., 1959, 16095.
20. К. В. Никоноров, Э. А. Гурылев, Ф. Ф. Фахрисламова, Т. В. Распопова, Л. Г. Уразаева, М. Г. Берим, К. Б. Будная, Е. К. Наумова, Т. Л. Носырева, ДАН СССР, 172, 353 (1967).
21. W. Perkow, Ber., 87, 755 (1955).
22. W. Perkow, K. Ullerich, F. Meyer, Naturwiss., 39, 353 (1952).
23. Н. В. Введенский, Г. А. Кондратович, В. И. Юделевич, Г. С. Гусакова, Н. И. Яскина, Авт. свид. СССР № 449792 (1973); Бюлл. изобр., 1974, № 42, 25.
24. A. W. Frank, Chim. Rev., 61, 392 (1961).
25. G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, Sohn Wiley and Sons, N. Y., 1950, chapt., 7, 8.
26. Van Vester, Фосфор и его соединения, т. 1, ИЛ, М., 1962.
27. R. R. Pahud, Chim. et Ind., 87, 759 (1962).
28. H. В. Романова, Н. В. Демиденко, Успехи химии, 44, 2150 (1975).
29. P. L. Dulong, Ann. Chem. Phys., 2, 141 (1816).
30. S. Ohashi, Topics in Phosphorus Chemistry, 1, 113 (1964).
31. W. E. Quinn, R. M. Brown, J. Chem. Phys., 21, 1605 (1953).
32. H. S. Gutowsky, D. W. McCall, C. P. Slichter, Там же, 21, 279 (1953).
33. H. S. Gutowsky, D. W. McCall, Там же, 22, 162 (1954).
34. J. R. Van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery, R. C. Jones, J. Am. Chem. Soc., 78, 5715 (1956).
35. P. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, Angew. Chem., 74, 28 (1962).
36. В. И. Юделевич, Л. Б. Соколов, Б. И. Ионин, Ж. общ. химии, 47, 2387 (1977).
37. Н. К. Скворцов, Б. И. Ионин, А. А. Петров, Там же, 44, 220 (1974).
38. M. Tsuboi, J. Am. Chem. Soc., 79, 1351 (1957).
39. T. J. Honwick, P. O. Hoffmann, J. Chem. Phys., 19, 708 (1951).
40. Л. С. Маянц, Е. И. Матросов, Изв. АН СССР, сер. неорг. мат., 1, 546 (1965).
41. D. E. Corbridge, Topics in Phosphorus Chemistry, 6, 235 (1969).
42. D. Chément, L. Jean, Mikrochim. Acta, 1956, 454.
43. W. H. Zachariasen, R. C. Mooney, J. Chem. Phys., 2, 34 (1934).
44. W. Deward, Fette und Seifen, 56, 105 (1954).
45. J. W. Mellor, A. Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, v. 8, Longmans Green, London, 1928, p. 870.
46. J. R. Van Wazer, Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience Publishers, N. Y., 10, 488 (1953).
47. Р. Хадсон, Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений, «Мир», М., 1967, стр. 53.
48. R. Paris, P. Tardy, Compt. rend., 223, 242 (1946).
49. Руководство по препаративной неорганической химии, ред. Г. Брауэр, ИЛ, М., 1956, стр. 276.
50. К. В. Никоноров, Э. А. Гурылев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1, 683 (1967).
51. W. A. Jenkins, R. I. Jones, J. Am. Chem. Soc., 74, 1353 (1952).
52. L. Horner, H. Röder, Там же, 103, 2984 (1970).
53. A. Brenner, G. Riddel, J. Res. Natl. Bur. Stand., 39, 385 (1947).
54. К. М. Горбунова, А. В. Никуфорова, Физико-химические основы химического нителирования, Изд. АН СССР, М., 1960.
55. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, «Химия», М., 1964.
56. D. A. Everest, J. Chem. Soc., 1952, 2945.
57. Z. Uhliř, S. Schoole, J. Benes, Chem. Prum., 8, 891 (1958).
58. Пат. США 2938770 (1960); С. А., 54, 18907 (1960).
59. Пат. США 2977192 (1961); С. А., 55, 18039 (1961).
60. Пат. ФРГ 1029809 (1958); С. А., 54, 23223 (1960).
61. А. Т. Малинина, В. И. Биролина, В. С. Серебрянникова, в сб. Химические свойства соединений редкоземельных элементов, «Наука», М., 1973, стр. 13.
62. Л. А. Асланов, В. М. Ионов, М. А. Порай-Кошиц, В. Г. Лебедев, Б. Н. Куликовский, О. Н. Гиляров, Т. Л. Новодережкина, Изв. АН СССР, сер. неорг. матер., II, № 1, 117 (1975).
63. J. Pokorný, Chem. Zvesti, 19, 628 (1965).
64. В. В. Серебрянников, Химия редкоземельных элементов, т. 1, Изд. Томского ун-та, 1969, стр. 378.
65. Т. Г. Швалова, Г. А. Серякова, А. Т. Малинина, Сб. научн. тр. Кузбасск. политехн. ин-та, 52, 34 (1973).
66. Н. С. Полуэктов, Р. С. Лауэр, С. Ф. Огнichenko, Ж. неорг. химии, 8, 2133 (1970).
67. N. Kreutzkamp, K. Storck, C. Schimpfsky, Arch. Pharm., 302, 554 (1969).
68. Э. Е. Нифантьев, В. С. Благовещенский, А. М. Сокуренко, Л. С. Скларский, Ж. общ. химии, 44, 108 (1974).
69. B. Schaible, K. Roessel, J. Weidlein, H. D. Hansen, Z. anorg. allgem. Chem., 409, 176 (1974).

70. R. Fosse, Bull. soc. chim. France, 7, 962 (1910).
71. В. М. Плец, Ж. общ. химии, 7, 84 (1937).
72. J. Mai, Ber., 35, 162 (1962).
73. S. T. Fitch, J. Am. Chem. Soc., 86, 61 (1964).
74. Авт. свид. СССР № 166028 (1963); Бюлл. изобр., 1964, № 21.
75. Э. Е. Нифантьев, Л. П. Левитан, Ж. общ. химии, 35, 758 (1965).
76. Э. Е. Нифантьев, Л. М. Матвеева, И. П. Гудкова, Труды IV Конф. по химии и применению фосфорорганических соединений, «Наука», М., 1972, стр. 391.
77. Б. Е. Иванов, Л. А. Кудрявцева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1498.
78. Н. Б. Карлстедт, М. В. Прокурнина, И. Ф. Луценко, Ж. общ. химии, 46, 2018 (1976).
79. Д. А. Предводителев, Э. Е. Нифантьев, З. А. Роговин, Высокомол. соед., 7, 791 (1965).
80. Д. А. Предводителев, Э. Е. Нифантьев, З. А. Роговин, Труды III конф. по химии и применению фосфорорганических соединений, «Наука», М., 1972, стр. 409.
81. Э. Е. Нифантьев, Л. Т. Еленина, В. Н. Балахонцева, Ж. общ. химии, 41, 707 (1971).
82. Э. Е. Нифантьев, И. В. Фурсенко, В. Л. Львов, Высокомол. соед., 9, Б, 18 (1967).
83. Э. Е. Нифантьев, С. Г. Федоров, И. В. Фурсенко, см. 80, стр. 417.
84. Э. Е. Нифантьев, В. П. Зубов, Л. М. Колесова, Высокомол. соед., 17А, 1938 (1975).
85. Ю. В. Калякин, И. И. Ангелов, Чистые химические реагенты, Госхимиздат, М., 1955, стр. 294.
86. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, И. И. Сопикова, М. А. Белавинцев, в сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 90.
87. Лабораторный практикум по химии фосфорорганических соединений, Изд. Чувашского гос. ун-та, Чебоксары, 1975.
88. E. Cherluliez, F. Hunkeler, G. Weber, J. Rabinowitz, Helv. Chim. Acta, 47, 1647 (1964).
89. Л. М. Матвеева, Р. Г. Бабкова, Э. Е. Нифантьев, Вестник МГУ, 1972, 361.
90. В. Д. Дьяков, Л. З. Мармур, М. Г. Воронков, Н. Ф. Орлов, Ж. общ. химии, 42, 1291 (1972).
91. P. Hayward, D. M. Yost, J. Am. Chem. Soc., 71, 915 (1949).
92. V. Horovka, Coll. Czech. Chem. Communis, 2, 559 (1930).
93. P. Neorgi, B. Sen, J. Indian Chem. Soc., 8, 725 (1931).
94. B. NathSen, Coll. Czech. Chem. Communis, 10, 321 (1938).
95. B. NathSen, Gazz. Chim. Ital., 78, 423 (1948).
96. W. A. Jenkins, D. M. Yost, J. Inorg. Nucl. Chem., 11, 297 (1959).
97. R. O. Griffith, A. McKeown, R. P. Taylor, Trans. Faraday Soc., 36, 752 (1940).
98. G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta, 19, 1043 (1936).
99. F. Gallias, Bull. soc. chim. France, 1947, 425.
100. P. Hersch, J. Chem. Educ., 20, 376 (1943).
101. P. Neogi, S. Mukerji, J. Indian Chem. Soc., 6, 529 (1929).
102. Г. С. Воздвиженский, А. Ф. Герасимов, Труды Казанского хим.-технол. ин-та им. Бутлерова, 1934, № 1, 108.
103. A. W. Mitchell, J. Chem. Soc., 121, 1624 (1922).
104. A. D. Mitchell, J. Chem. Soc., 125, 1013 (1924).
105. А. Ф. Богоявленский, Уч. зап. Казанского ун-та им. В. И. Ульянова-Ленина, 100, 69 (1940).
106. W. A. Jenkins, D. M. Jost, J. Chem. Phys., 20, 538 (1952).
107. А. И. Бродский, А. В. Сулима, ДАН СССР, 85, 1277 (1952).
108. А. И. Бродский, Д. М. Стажеско, Л. Л. Червякова, Там же, 75, 823 (1950).
109. J. Horak, V. Effel, Coll. Czech. Chem. Communis, 26, 2410 (1961).
110. А. Кирби, С. Укоррен, Органическая химия фосфора, «Мир», М., 1971, стр. 30.
111. G. O. Doak, L. D. Freedman, Chem. Rev., 61, 31 (1961).
112. М. И. Кабачник, Ю. М. Поликарпов, ДАН СССР, 115, 512 (1957).
113. А. Е. Арбузов, М. И. Багутев, В. С. Виноградова, Там же, 54, 603 (1946).
114. J. E. Griffiths, A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc., 82, 1507 (1960).
115. E. Wiberg, G. Müller-Shiedmayer, Z. anorg. allgem. Chem., 308, 352 (1960).
116. J. F. Lutsenko, M. V. Proskurnina, A. A. Borisenko, Organometal. Chem. Sym., 169, (1970/1971).
117. В. Л. Фосс, Ю. А. Вейц, И. Ф. Луценко, Ж. общ. химии, 42, 954 (1972).
118. W. J. Stec, B. Uznański, J. Michałski, Phosphorus, 2, 237 (1973).
119. И. Ф. Луценко, Труды V конф. по химии и применению фосфорорганических соединений, «Наука», М., 1974, стр. 172.
120. Л. З. Мармур, Н. Ф. Орлов, М. Г. Воронков, Авт. свид. СССР № 306130 (1971); Бюлл. изобр., 1971, № 19, 85.
121. М. Г. Воронков, Л. З. Мармур, О. Н. Долгов, В. А. Пестунович, Е. М. Покровский, Ю. И. Попел, Ж. общ. химии, 41, 1987 (1971).
122. M. J. Ville, Compt. rend., 109, 71 (1889).

123. *M. C. Marie*, Там же, 133, 219 (1901).
124. *Д. Пурдела, Р. Вылчану*, Химия органических соединений фосфора, «Химия», М., 1972.
125. *Т. А. Зябликова, И. М. Магдеев, И. М. Шермергорн*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 397.
126. *А. Н. Пудовик, И. В. Гурьева, Э. А. Ишмаева*, Реакции и методы исследования органических соединений, под ред. акад. Б. А. Казанского, кн. 19, «Химия», М., 1968, стр. 45.
127. *К. В. Никоноров, Э. А. Гурылев, Л. Г. Уразаева, М. Н. Назинов, Р. А. Асадов, С. А. Анишин*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2241.
128. *Hoppe-Seylers, Z. physiol. Chem.*, 305, 143 (1956).
129. *Г. Шрадер*, Новые фосфорогорганические инсектициды, «Мир», М., 1965.
130. Австрал. пат. 219495 (1957); РЖХим., 1960, 53153.
131. *Г. В. Соловьева, Е. И. Саранов, Н. И. Калиниченко*, Изв. ВУЗов, химия и химич. технол., 19, 622 (1976).
132. Реакции и методы исследования органических соединений, т. 19, «Химия», М., 1966.
133. *M. P. Viout, J. recherches CNRS*, 28, 15 (1954); С. А., 50, 7077 (1956).
134. Пат. США 2370903 (1945); С. А., 39, 4892 (1945).
135. Пат. ФРГ 1005063 (1959); С. А., 53, 15008 (1959).
136. *S. A. Buckler, V. P. Wystrach*, J. Am. Chem. Soc., 83, 168 (1961).
137. *К. В. Никоноров, Э. А. Гурылев*, Авт. свид. СССР № 182155 (1965); Бюлл. изобр., 1966, № 11, 21.
138. *К. В. Никоноров, Э. А. Гурылев, Ф. Ф. Фахрисламова*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1095.
139. *V. Ettel, J. Horak*, Coll. Czech. Chem. Communs, 26, 2087 (1961).
140. *M. Polono, M. Pesson, G. Polmauss*, Compt. rend., 239, 1506 (1954).
141. *S. A. Buckler*, J. Am. Chem. Soc., 82, 4215 (1960).
142. *G. Quesnel, M. Bolton*, Compt. rend., 251, 1974 (1960).
143. Пат. США 2904586 (1959); С. А., 54, 2216 (1960).
144. *A.-G. Siegfried*, Шведск. пат. 311982 (1956); С. А., 51, 10559 (1957).
145. *H. Ruschig, W. Autmüller*, Герм. пат. 1009623 (1957); С. А., 53, 16063 (1959).
146. *W. J. Pope, C. S. Gibson*, J. Chem. Soc., 101, 735 (1912).
147. *А. С. Скобун, В. И. Высоцкий, М. И. Тиличенко*, Авт. свид. СССР № 525695 (1976); Бюлл. изобр., 1976, № 31, 63.
148. *Б. Е. Иванов, Т. И. Карпова*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1230.
149. *В. И. Юделевич, Б. А. Вовси, Д. О. Таубе*, Основы развития фармации и изыскание новых способов приготовления лекарств и методов их анализа (материалы конф.), Курский медицинский инст., 1972, стр. 12.
150. *Б. Е. Иванов, Л. А. Кудрявцева*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1633.
151. *Ф. У. Стэси, Дж. Ф. Гаррис*, Органические реакции, т. 13, «Мир», М., 1966, стр. 170.
152. *Э. Е. Нифантьев, М. П. Коротеев, Ж. общ. химии*, 37, 1366 (1967).
153. *B. C. Gilbert, J. P. Larkin, R. O. C. Norman, P. M. Storey*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, 1508.
154. *В. А. Альфонсов, Л. К. Стефанская, А. И. Гребнев*, Ж. общ. химии, 45, 314 (1975).
155. Голл. пат. 69357 (1952); С. А., 47, 143 (1953).
156. *М. Г. Имлев*, Фосфорсодержащие поверхностноактивные вещества и моющие средства (Обзор), НИИ Техн.-экон. исслед., М., 1965, стр. 41.
157. Англ. пат. 660918 (1951); С. А., 46, 8145 (1952).
158. *A. R. Stiles, D. Harman, F. F. Rust*, Пат. США 2724718 (1955); С. А., 50, 10124 (1956).
159. *К. А. Петров, Т. Н. Лысенко, Б. Я. Либман, В. З. Позднев*, в сб. Химия органических соединений фосфора, «Наука», Л., 1967, стр. 181.
160. *Г. М. Виноградова, И. А. Александрова*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 884.
161. *C. W. Smith*, Пат. США 2648695 (1953); С. А., 48, 8252 (1954).
162. *И. А. Александрова, Л. И. Уфимцева*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1315.
163. Химия органических соединений фосфора, сб. Ж. общ. химии, «Наука», М., 1968, стр. 181.
164. Пат. США 2957931 (1960); С. А., 55, 10317 (1961).
165. *A. L. J. Beckwith*, Austral. J. Chem., 25, 1887 (1972).
166. *R. H. Williams, L. H. Hamilton*, J. Am. Chem. Soc., 77, 3411 (1955).
167. *G. Quesnel, M. Bolton, A. Chambolle, K. Dubou*, Compt. rend., 251, 1074 (1960).
168. *А. Н. Пудовик, Т. М. Мошкина, Н. В. Коновалова*, Ж. общ. химии, 29, 3301 (1959).
169. *Э. Е. Нифантьев, Л. М. Матвеева*, Там же, 37, 1692 (1967).
170. *J. M. Gallagher, J. Sussman*, Phosphorus, 5, 91 (1975).
171. *U. K. Kanitkar, B. V. Bhide*, Current Sci., 16, 223 (1947).
172. *J. D. Thayer, H. J. Magnuson, M. S. Gravatt*, Antibiot. und Chemotherapy, 3, 256 (1953).
173. *R. Kuhn, E. F. Moller, G. Wendt*, Ber., 75, 711 (1942).

174. A. T. Guttman, E. Jungermann, W. M. Linfield, Пат. США, 3424788 (1969); РЖХим., 1970, 9Н316.
175. P. C. Hamm, Пат. США 3556762; РЖХим., 1971, 21Н741.
176. W. H. Sheler, M. Schreibman, N. S. Tanner, V. S. Rao, J. Med. Chem., 17, 120 (1974).
177. E. D. Korn, D. G. Dearborn, H. M. Fules, E. A. Sokolski, J. Biol. Chem., 248, 2257 (1973).
178. M. Horiguchi, M. Kandatsu, Agr. Biol. Chem. Japan, 26, 721 (1962).
179. M. Horiguchi, M. Kandatsu, Там же, 28, 408 (1964).
180. M. Horiguchi, M. Kandatsu, Nature, 184, 901 (1959).
181. H. Schmidt, Герм. пат. 870701 (1942); С. А., 52, 10060 (1954).
182. H. Schmidt, Герм. пат. 875662 (1942); С. А., 52, 10060 (1954).
183. A. T. Guttman, E. Jungermann, W. M. Linfield, Пат. США 3432547 (1969); РЖХим., 1970, 13Н595.
184. A. T. Guttman, W. L. Linfield, E. Jungermann, Пат. США 3506579 (1970); РЖХим., 1971, 4Н370.
185. W. M. Lindfield, E. Jungermann, A. T. Guttman, J. Org. Chem., 26, 4088 (1961).
186. N. Kreutzkamp, E. Schimpfky, K. Stock, Arch. Pharmaz., 300, 868 (1967).
187. F. D. Popp, W. Kirsch, J. Org. Chem., 26, 3858 (1961).
188. Т. Я. Медведь, М. В. Рудомино, Н. М. Дятлова, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1211.
189. N. Kreutzkamp, E. Schimpfky, K. Stock, Arch. Pharmaz., 301, 247 (1968).
190. J. E. Willems, Бельг. пат., 557556 (1957); С. А., 51, 17545 (1957).
191. Д. Х. Ярмухаметова, Б. В. Кудрявцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1571.
192. L. Maier, Helv. Chim. Acta, 50, 1742 (1967).
193. L. Maier, Швейц. пат. 475287 (1969); РЖХим., 1970, 8Н273.
194. В. И. Юделевич, Л. Б. Соколов, Ж. общ. химии, 45, 1646 (1975).
195. В. И. Юделевич, Л. Б. Соколов, Б. И. Ионин, Л. Г. Мясникова, Там же, 45, 2554 (1975).
196. В. И. Юделевич, Л. Б. Соколов, Б. И. Ионин, Там же, 46, 2669 (1976).
197. Э. Е. Ниантъев, Н. В. Зык, М. П. Коротаев, ДАН СССР, 218, 1371 (1974).
198. Э. Е. Ниантъев, Н. В. Зык, М. П. Коротаев, В. Н. Абрамов, Ж. общ. химии, 45, 2162 (1975).
199. A. H. Blatt, N. Gross, E. W. Tristram, J. Org. Chem., 22, 1988 (1957).
200. A. H. Blatt, N. Gross, Там же, 22, 1046 (1957).
201. J. Mai, Ber., 35, 162 (1902).
202. N. Kornblum, Org. Syn., Coll. Vol., 3, 295 (1955); Синтез органических препаратов, сб. 3, ред. Б. А. Казанский, ИЛ, М., 1952, стр. 203.
203. M. M. Robinson, B. L. Robinson, Org. Syn., Coll. Vol., 4, 947 (1963). Синтез органических препаратов, сб. 8, перев. с англ. проф. А. Ф. Платэ, Иностр. лит-ра, М., 1958, стр. 59.
204. C. Wolling, M. S. Pearson, Topics in Phosphorus Chemistry, 3, 42 (1966).
205. А. Ф. Левит, Л. А. Киприanova, И. П. Грагеров, ДАН СССР, 213, 634 (1973).
206. G. V. Bakulina, B. V. Eropcheev, Katalitich. reaktsii v zhidk. faze, 1, 99 (1974); С. А., 83, 146837 (1975).
207. А. Ф. Левит, Л. А. Киприanova, И. П. Грагеров, Ж. орг. химии, 11, 2351 (1975).
208. B. N. Kornblum, G. D. Cooper, J. E. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 72, 3013 (1950).
209. В. И. Юделевич, Л. Б. Соколов, Б. И. Ионин, Ж. общ. химии, 46, 2394 (1976).
210. R. Fosse, Bull. Soc. Chim. France, 4, 228 (1910).
211. O. Stelling, Z. phys. Chem., 117, 161 (1925).
212. H. H. Hatt, J. Chem. Soc., 1933, 776.
213. Э. Е. Ниантъев, Химия фосфорорганических соединений, Изд. МГУ, 1971, стр. 105.
214. Н. К. Кочетков, Э. Е. Ниантъев, И. П. Гудкова, Ж. общ. химии, 31, 277 (1967).
215. Э. Е. Ниантъев, И. П. Гудкова, Н. К. Кочетков, Там же, 40, 460 (1970).
216. В. М. Плец, Органические соединения фосфора, Оборонгиз, М., 1940, стр. 42.
217. F. Kašparek, Sborník Prací Přírodovědecké Fakulty University Palackeho v Olomouci, 21, 221 (1966); Monatshefte für Chemie, 94, 809 (1963).
218. F. Kašparek, Z. anorg. allgem. Chem., 362, 205 (1968).
219. Э. Е. Ниантъев, В. С. Благовещенский, А. М. Сокуренко, Л. С. Скларский, Ж. общ. химии, 49, 1644 (1971).
220. И. Ф. Луценко, М. В. Проскурина, Н. Б. Карлстед, Авт. свид. СССР № 539035 (1976); Бюлл. изобр., 1976, № 46, 88.
221. О. И. Ломовский, Ю. И. Михайлов, А. Б. Бросалин, Изв. СО АН СССР, 2, 47 (1978).
222. С. А. Михалюк, Н. В. Романова, Укр. хим. ж., 44, 715 (1978).
223. В. И. Юделевич, А. П. Феттер, Л. Б. Соколов, Б. И. Ионин, Ж. общ. химии, 48, 2379 (1978).
224. А. И. Капралов, Р. К. Магдеева, Э. Е. Ниантъев, Авт. свид. СССР № 596593 (1978); Бюлл. изобр., 1978, № 9, 109.

- 
225. Л. Б. Власов, П. А. Гембцицкий, Н. М. Дятлова, Г. Н. Есина, Д. С. Жук, М. И. Кабачник, С. Б. Макарова, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, А. В. Смирнов, Авт. свид. СССР, № 575363 (1975); Бюлл. изобр., 1977, № 37.
  226. Ю. М. Поликарпов, Г. Н. Есина, А. В. Смирнов, С. Б. Макарова, Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 2117.
  227. Р. М. Хомутов, Т. И. Осипова, Там же, 1978, 1951.
  228. В. И. Высоцкий, К. Г. Чупракова, А. С. Скобун, Э. В. Павлычева, С. М. Калинов, В. Н. Черный, М. Н. Тиличенко, Юбилейная конференция по химии фосфорорганических соединений, посвященная 100-летию со дня рождения академика А. Е. Арбузова, Тез. докл., Киев, 1977, стр. 153.
  229. В. И. Высоцкий, А. С. Скобун, М. Н. Тиличенко, Ж. общ. химии, 48, 2442 (1978).
  230. В. И. Высоцкий, А. С. Скобун, М. Н. Тиличенко, Там же, 49, 329 (1979).
  231. В. И. Высоцкий, А. С. Скобун, М. И. Тиличенко, Там же, 44, 2109 (1974).
  232. A. M. Tait, D. H. Busch, Inorg. Chem., 16, 966 (1977).
  233. S. H. Korzeniowski, L. Blum, G. W. Gokel, J. Org. Chem., 42, 1469 (1977).
  234. Я. А. Левин, Е. И. Воркунова, Гомолитическая химия фосфора, «Наука», М., 1978, стр. 204, 221, 224, 230—232.

Всесоюзный научно-исследовательский  
технологический институт антибиотиков  
и ферментов медицинского назначения,  
Ленинградский технологический институт  
имени Ленсовета

---