

УДК 661.718.1+547.455

ЭФИРЫ α -КЕТОФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ — СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ПРЕВРАЩЕНИЯ

Ю. А. Жданов, Л. А. Узлова, З. И. Глебова

Обобщены работы по синтезу и свойствам эфиров α -кетофосфоновых кислот (КФЭ) — класса высоко реакционноспособных фосфорорганических соединений. Приведены данные о случаях аномального течения процесса при синтезе КФЭ по реакции Арбузова. Подробно рассмотрены реакции КФЭ с нуклеофильными реагентами, в том числе и такие, которые приводят к разрыву фосфор-углеродной связи. Кратко затронуты вопросы стереохимии КФЭ.

Библиография — 162 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1730
II. Методы синтеза	1730
III. Строение	1733
IV. Химические свойства	1737
V. Углеводсодержание КФЭ	1745

I. ВВЕДЕНИЕ

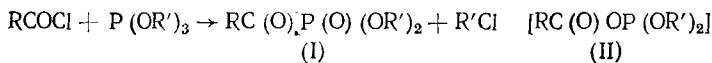
В течение долгого времени КФЭ оставались сравнительно малоизвестными соединениями, и лишь в последнее время усиленно изучается химия этой своеобразной группы фосфорорганических соединений. Экспериментальный материал по свойствам КФЭ за 1962—71 гг. частично обобщен в небольшой статье¹ обзорного характера. Несмотря на лабильность фосфор-углеродной связи, КФЭ оказались интересными ключевыми соединениями для ряда синтезов, в основу которых положено использование повышенной активности карбонильной группы, в частности, для получения α -аминофосфоновых кислот² и фосфорилкарбенов³. Даже при первом знакомстве с химическими свойствами КФЭ можно проследить аналогию с α -дикарбонильными соединениями. В то же время стереохимические аспекты образования молекулы КФЭ и ее структуры, как показали первые исследования^{4, 5}, более разнообразны по сравнению с теми же проблемами в случае α -дикарбонильных соединений.

Синтез производных углеводов с фосфор-углеродной связью при использовании традиционных методов образования этой связи часто сопровождается побочными процессами^{6, 7}, одной из причин которых является соучастие в реакции ацетоксильной группы защищенного моносахарида. Эта особенность в полной мере проявилась и в синтезе углеводсодержащих КФЭ, когда в качестве исходных соединений были применены хлорангидриды ацетилированных альдоновых кислот.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

В основе синтеза КФЭ лежит ацилирование эфиров фосфористой кислоты. Варианты этой реакции отличаются друг от друга характером ацилирующего средства и строением производного кислоты трехвалентного фосфора.

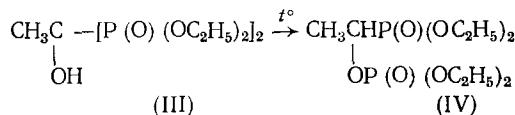
Впервые КФЭ (I) были синтезированы Кабачником и сотр.⁸ из ацилхлоридов и триалкилфосфитов:



В последующие годы осуществлен синтез большого числа разнообразных КФЭ взаимодействием полных эфиров фосфористой кислоты с галогенангидридами карбоновых кислот алифатического⁹⁻¹⁹ и ароматического²⁰⁻²⁵ рядов. При этом способ синтеза по сравнению с первоначальной методикой⁸ претерпел некоторые изменения (реакция в атмосфере инертного газа^{10, 13, 20}, в ряде случаев обратный порядок смешения реагентов^{13, 16, 21}).

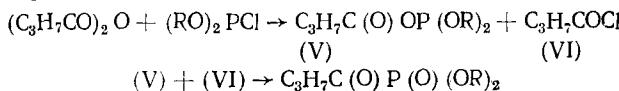
Эфиры α -кетофосфоновых кислот можно получать реакцией ацилгалогенидов с другими производными кислот трехвалентного фосфора — тетраэтилдилофосфитом²⁶, гиподифосфитами^{27, 28}, эфироамидами фосфористой кислоты²⁹⁻³². Неоднократно пытались использовать для синтеза КФЭ диалкилфосфиты и их соли, однако реакция их с галогенидами протекает неоднозначно и выход КФЭ составляет всего 10—30%. Это связано с тем, что первоначально возникающие КФЭ реагируют далее с диалкилфосфитами, образуя *bis*-фосфорилсодержащие соединения^{15, 33, 34}; в других случаях енольная форма α -кетофосфоната ацилируется исходным ацилгалогенидом³⁵. Хлорангидриды галогензамещенных кислот при взаимодействии с диалкилфосфитами образуют КФЭ с хорошими выходами. В этой реакции использованы хлорангидриды трихлоруксусной³⁶, трифтормуксусной³⁷ и других перфторкарбоновых³⁸ кислот.

Помимо ацилгалогенидов, для ацилирования эфиров фосфористой кислоты могут использоваться ангидриды карбоновых кислот. Взаимодействие уксусного ангидрида с триэтилфосфитом приводит к диэтиловому эфиру ацетилфосфоновой кислоты с выходом 10%³⁹. Основной продукт реакции — соединение, не содержащее активной карбонильной группы. Ссылаясь на ранние работы, авторы³⁹ приписали этому соединению строение тетраэтил-1-оксиэтилидендиfosfonата (III). Однако позднее показано³⁴, что в условиях описанной реакции дифосфонат (III) перегруппированывается в фосфонофосфат (IV):



С фталевым ангидридом триалкилфосфит реагирует аномально — вместо ожидаемого α -кетофосфоната получен с выходом 70% бифталил⁴⁰.

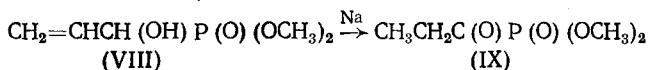
Смешанные ангидриды карбоновых и диалкилфосфористых кислот (II) превращаются в КФЭ под действием иодистых алкилов, иодистых ацилов и иода, выполняющих в данной реакции роль катализатора. Реакция осуществлена^{41, 42} для ангидридов ряда алифатических кислот, включая кислоты изостроения. По-видимому, по аналогичному направлению ангидриды карбоновых кислот взаимодействуют с диалкилхлорфосфитами⁴³, когда образующийся на первой стадии смешанный ангидрид (V) при катализитическом участии хлористого ацила (VI) изомеризуется в кетофосфонат:



В рамках такой же схемы удовлетворительно объясняется⁴⁴ образование

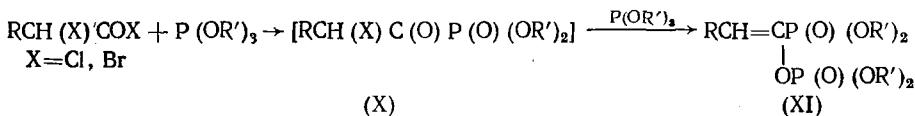
ацетилфосфоната $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (VII) при реакции ацетил-
ацилалей с диэтилхлорфосфитом.

часто КФЭ образуются как промежуточные соединения в различных реакциях, причем их участие в дальнейших химических превращениях подтверждено встречными синтезами. При ацетилировании диалкилфосфита винилацетатом зафиксировано^{45, 46} образование фосфоната (VII), который затем превращается в фосфонофосфат (IV). Недавно обнаружена прототропная изомеризация эфиров α -оксиаллил- и α -оксипропаргилфосфоновых кислот в КФЭ^{47, 48}:



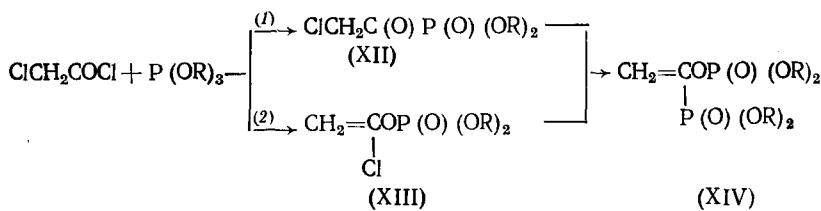
Образующийся на промежуточной стадии КФЭ (IX) ацилирует другую молекулу исходного эфира оксикислоты (VIII).

Наличие атомов галогена в α -положении ацилгалогенида часто приводит к тому, что образующийся первоначально КФЭ (X) реагирует с триалкилфосфитом по схеме реакции Перкова, и в конечном итоге образуются непредельные фосфоноfosфаты (XI):

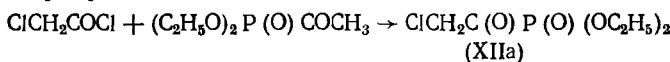


Столь сложное течение реакции галогенангидридов α -галогензамещенных кислот с триалкилфосфитами, прослеженное на немногочисленных примерах, можно объяснить^{11, 36, 49–52} исходя из современных толкований механизма реакции Перкова^{53, 54}. Однако α -кетофосфонаты типа (X) могут быть получены не только из галогенангидридов пергалогенкарбоновых кислот и диалкилфосфитов^{36–38} (см. выше), но также в результате реакции гексафтордиметилкетена с диалкилфосфитом⁵⁵ или хлорангидридов хлорзамещенных уксусных кислот с ацетилдиалкилфосфитом⁵².

Последняя реакция использована для выяснения механизма образования непредельных фосфонофосфатов из α -галогенацилгалогенидов и триалкилфосфитов⁵². В принципе взаимодействие хлорацетилхлорида с триалкилфосфитом, приводящее к ненасыщенному фосфонофосфату (XIV), могло бы протекать либо через хлорацетилфосфонат (XII) (путь 1), либо через хлорвинилфосфат (XIII) (путь 2):



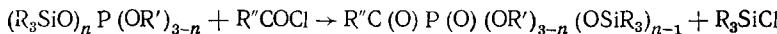
При использовании менее реакционноспособного ацетилдиэтилfosфита удается выделить хлорзамещенный КФЭ (XIIa), наряду с небольшим количеством высококипящих продуктов, образующихся в результате дальнейших превращений:



Таким образом, более вероятным является путь (1) — первоначальная реакция Арбузова с последующей реакцией Перкова.

При получении КФЭ по классическому варианту реакции Арбузова использованы фосфиты различного строения^{11, 17, 28–32, 52}. Исследование кинетики этой реакции с эфироамидами фосфористой кислоты в бензольном и ацетонитрильном растворе показало³¹, что ее направление зависит от строения эфироамида: циклические эфироамиды менее реакционноспособны и проявляют склонность к аномальным превращениям при действии хлористого бензоила. Аналогичное явление описано в работах^{29, 30, 32}. Авторы³² отмечают, что направление реакции эфироамидов с хлористым ацетилом зависит от окружения у атома фосфора и азота — введение к атому фосфора более электронодонорных групп способствует преимущественному образованию ацетилфосфоната. Полные амиды фосфористой кислоты реагируют с хлористым ацетилом и хлористым бензоилом по атому азота, причем в случае использования хлористого бензоила удалось³² выделить промежуточные бензоилфосфонийгалогениды.

Полные О-триоргансилилпроизводные фосфористой кислоты при взаимодействии с хлористыми ацилами в среде диэтилового эфира образуют КФЭ с хорошими выходами⁵⁶. При использовании в этой реакции смешанных О-алкил-О-триоргансилилфосфитов всегда отщепляется^{17, 18, 57} наиболее электрофильная триоргансилильная группа:

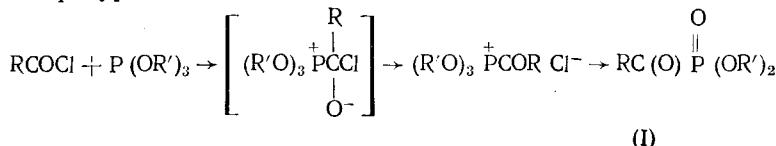


Из специфических методов синтеза бис(триэтилсilyl) ацетилфосфонатов следует отметить способы, основанные на превращениях ацетокситриэтилсилана под действием галоидных соединений трехвалентного фосфора^{57, 58}.

Менее изучены реакции сернистых аналогов карбоновых и фосфористых кислот. Если триметилфосфит реагирует с хлорангидридом тиобензойной кислоты по стандартному направлению⁵⁹, то взаимодействие хлористых ацилов с тиофосфитами не приводит к синтезу тиоаналогов КФЭ.

III. СТРОЕНИЕ

Продукты реакции триалкилфосфитов с ацилгалогенидами могли бы иметь структуру кетофосфонатов (I) или изомерную структуру смешанных фосфитов с трехвалентным атомом фосфора (II). Структура (I) полностью согласовывалась с ярко выраженным карбонильными функциями этих соединений, а необычайно легкий гидролиз, приводящий к регенерации фосфористой кислоты, вполне объяснялся изомерной структурой фосфита (II). Однако первые исследователи⁸ этой реакции на основании химических свойств (а позднее и при изучении ИК-спектров) вынуждены были признать, что продуктами реакции являются α -кетофосфонаты (I) и, следовательно, взаимодействие протекает по схеме реакции Арбузова. Если исходить из представлений о механизме реакции, предполагающем образование солей фосфония в качестве промежуточных соединений (имеются также сведения^{60, 61} о возникновении в некоторых реакциях промежуточных пентаковалентных производных), то, очевидно, в этом случае промежуточно образуются⁶² аддукты с тетраэдрической конфигурацией:



Резюмируя результаты работ^{8, 9, 22}, Хадсон⁶³ утверждает, что фосфона-

ты (I) являются термодинамически более устойчивыми, чем изомерные им фосфиты (II). Образование термодинамически устойчивых изомеров согласуется с той концепцией, что переходные состояния напоминают промежуточные продукты присоединения, так что энергия образования связей играет решающую роль.

Спектроскопические исследования КФЭ, а в последующие годы все-стороннее изучение их химических превращений, подтвердили фосфонатную структуру этих соединений. Низкая частота карбонильных колебаний является следствием сопряжения между связями $C=O$ и $P \rightarrow O$ и доказывает²² отсутствие атома кислорода между ацильной группой и атомом фосфора.

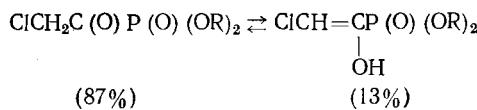
Для КФЭ, содержащих ацильные циклопарафиновые и алифатические радикалы, поглощение группы $C=O$ и $P \rightarrow O$ изменяется в небольшом интервале. Введение в β -положение КФЭ фенильного радикала¹⁶, аллокси- и тиоаллоксигруппы¹⁴, галогенов⁵² сдвигает частоты карбонильных колебаний в область 1715—1733 cm^{-1} , в то время как в КФЭ с β,γ -непредельной связью колебания группы $C=O$ проявляются¹⁰ при 1645—1660 cm^{-1} .

В серии ароилфосфонатов^{20, 22, 23, 64} наблюдается низкая частота поглощения группы $C=O$ (1639—1672 cm^{-1}) по сравнению с α -дикетонами и алифатическими КФЭ (1685—1695 cm^{-1}), причем крайние значения принадлежат соответственно *o*-хлорbenзоил- и *n*-анизоилфосфонатам.

Исследование ИК-спектров *пара*- и *ортого*-замещенных бис(триорганосилил)бензоилфосфонатов показало, что сдвиг частот групп $C=O$ зависит от электронных эффектов заместителей в ароматическом кольце, причем ясно просматривается корреляция сдвигов частот валентных колебаний карбонила с σ -константами Гамметта⁶⁴.

Строение ацила в КФЭ незначительно сказывается на положении полосы поглощения группы $P \rightarrow O$: в тиобензоилфосфонате⁵⁹ поглощение группы $P \rightarrow O$ проявляется при 1280, а в аллоксиацетилфосфонате¹⁴ — при 1260—1270 cm^{-1} . Строение эфирных групп у атома фосфора оказывает более существенное влияние, и фосфорильная группа в случае алкиленацилфосфонатов²⁸ может поглощать при 1280—1290 cm^{-1} .

В ИК-спектрах фосфонатов, полученных из хлорангидридов моно- и дихлорзамещенных уксусных кислот, наряду с частотами, характерными для групп $C=O$ и $P \rightarrow O$, присутствуют полосы поглощения при 1605 и 3000—3400 cm^{-1} . Эти данные позволили предположить⁵², а затем на основании спектров ПМР этих соединений подтвердить⁶⁵ существование кето-енольной таутомерии:



Для дихлорацетилфосфоната соотношение таутомеров такое же, в то время как молекула фенилацетилфосфоната енолизирована на 82%. По-видимому⁶⁵, в основе реализации кето-енольного равновесия лежат не кислотные свойства CH -протонов, а свободная энергия енольной формы.

Спектральные данные как дополнительное подтверждение строения КФЭ вскоре перестали удовлетворять химиков, и был поставлен вопрос об исследовании их пространственной структуры. Проблема оказалась сложной, что обусловлено прежде всего двумя факторами — неопределенностью функции, которую выполняют вакантные $3d$ -орбитали атома фосфора, и возможностью различной пространственной конфигурации —

различного взаимного расположения карбонильной и соседней фосфорильной группы, в которой атом фосфора, в зависимости от строения двух других заместителей, может быть асимметрическим. Помимо важности исследования пространственной структуры КФЭ с теоретической точки зрения, изучение природы взаимного влияния смежных фосфорильной и карбонильной групп необходимо для объяснения многих аномальных реакций КФЭ.

Замечательно низкие значения частот карбонильного поглощения в КФЭ наблюдали Берлин и Тейлор²², которые объяснили это явление взаимодействием несвязывающей орбиталы атома кислорода фосфорильной группы с π -орбиталью атома углерода группы $C=O$. При этом перекрывание орбиталей достигает максимума, когда связь $P\rightarrow O$ перпендикулярна плоскости, в которой находится ароматическое кольцо, карбонильный углерод и фосфор. Таким образом, Берлин и Тейлор не только интерпретировали спектральные характеристики КФЭ с точки зрения наличия сопряжения между группами $C=O$ и $P\rightarrow O$, но и представили возможный вариант их взаимного расположения в пространстве. Дополнительное взаимодействие карбонильной группы с фосфорильным центром, предполагающее участие $3d$ -орбиталей атома фосфора, для КФЭ может быть изучено спектральными методами. Авторы работ^{37, 66} исследовали различные спектральные характеристики кетофосфорильных соединений, в частности, серии диметиловых эфиров ацилфосфоновых кислот, отличающихся друг от друга строением ацила. Отмечено, что понижение $\nu_{C=O}$ и значительный батохромный сдвиг $n\rightarrow\pi^*$ -перехода для диметиляцилфосфонатов по сравнению с соответствующими кетонами указывает на сопряжение карбонильной группы с атомом фосфора. Сравнивая данные УФ-, ИК- и ПМР-спектров, авторы⁶⁶ заключили, что с увеличением электроотрицательности ацильного остатка в диметиляцилфосфонатах возрастает эффективный положительный заряд на атоме фосфора и в большей степени карбонильная группа вовлекается в сопряжение с $3d$ -орбиталями атома фосфора.

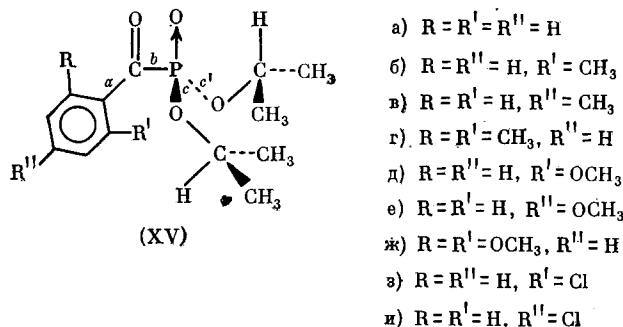
Те же авторы⁵ подробно изучили различные спектральные характеристики КФЭ с целью обнаружения конформеров, существование которых предполагалось в работе⁶⁷. Были синтезированы различные стерически затрудненные КФЭ, содержащие объемистые заместители при карбониле и атоме фосфора. Из ИК-спектров этих соединений следовало, что для них отсутствует *цис-транс*-изомерия по связи $P(O)—C(O)$, так как отсутствует расщепление $\nu_{C=O}$. Подробное исследование УФ- и ПМР-спектров КФЭ показало⁵, что обнаружить динамическое равновесие изомеров спектральными методами не удается. Вновь подтверждено наличие $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжения в КФЭ; принятие такой концепции означает, что вращение вокруг связи $C-P$ не может быть свободным.

Первые исследователи⁶⁸ электронных спектров ацилфосфонатов также высказывали мнение о существовании сопряжения в системе $-P(O)-C(O)-$. Данные УФ-спектров привлекались для характеристики КФЭ неоднократно^{4, 37, 66-70} (величина батохромного сдвига $n\rightarrow\pi^*$ -перехода, по сравнению с соответствующим метилкетоном достигает 68 нм). В перечисленных работах приведены корреляции величины батохромного сдвига $n\rightarrow\pi^*$ -перехода, как меры $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжения, со строением ацила.

Применение метода ЯМР для целей конформационного анализа КФЭ ограничивается в настоящее время несколькими исследованиями^{4, 5, 67}, хотя спектры ЯМР ^{31}P для диэтилацетилфосфоната приведены еще в более ранних работах³³. Спектры ПМР, опубликованные в разных работах^{4, 5, 10, 13, 15, 32, 37, 65-67, 71, 72}, интересны с точки зрения изучения констант

спин-спинового взаимодействия между ядрами Р и Н. В диалкилацетилфосфонатах $J_{\text{P}-\text{H}}$ для метильной группы, соседней с карбонильной функцией, составляет 5 Гц, что существенно ниже значения J в триметилфосфате (11,2 Гц), диметилметилфосфонате (CH_3 , $J=17,5$ Гц; OCH_3 , $J=11$ Гц), триметилфосфите ($J=11$ Гц).

Кларк с сотр.⁴ применили метод ЯМР для конформационного анализа КФЭ на примере дизопропиловых эфиров ароилфосфоновых кислот (XVa—и)



Было высказано предположение⁴, что объемистые изопропильные группы влияют на предпочтительную конформацию системы, в которой угол между связями $\text{C}=\text{O}$ и $\text{P}\rightarrow\text{O}$ может изменяться в зависимости от характера заместителей в ароматическом кольце. В ПМР-спектрах, измеренных при температурах от -50 до $+100^\circ\text{C}$, обнаружено необычное для КФЭ раздвоение дублетов метильных групп в изопропильном радикале как следствие неэквивалентности этих групп. В соединениях (XV а, в, е, и) неэквивалентность протонов обнаруживается при $-50 \div +20^\circ$, в эфирах (XV г, ж, з) при $-50 \div +100$, а в соединениях (XV б, д) — лишь при температуре ниже -20° и $\sim +100^\circ$. Кроме того, из спектров ЯМР ^{31}P эфиров (XVб, в) следует неэквивалентность метильных протонов изопропильных групп. Последний факт позволяет предположить, что для этих соединений при любом значении угла между связями $\text{C}=\text{O}$ и $\text{P}\rightarrow\text{O}$ вращение вокруг связей $\text{P}-\text{O}$ (c и c') должно быть ограниченным. На основании данных спектров ЯМР, определения дипольных моментов, ИК-поглощения и теоретических расчетов авторы⁴ делают вывод об исключении возможности существования системы в предпочтительной конформации и об ограниченном вращении вокруг связей $\text{C}-\text{P}$ и, возможно, $\text{P}-\text{O}$. Авторы⁴ указывают, что вывод⁷³ о существовании ацилфосфонатов в виде равновесной системы *s-цис-* и *s-транс*-изомеров не может быть верным для изопропиловых эфиров (XV), что вытекает из величин их дипольных моментов. Системе $\text{C}(\text{O})-\text{P}(\text{O})$ не требуется колланарности для достижения перекрывания отличных по размерам *d*- и *p*-орбиталей, обеспечивающего *d_π-p_π*-сопряжение. Авторы утверждают, что двухгранный угол ОРСО системы может принимать ряд значений, при которых достигается сопряжение между связями $\text{C}=\text{O}$ и $\text{P}\rightarrow\text{O}$.

Исследование масс-спектров КФЭ показало⁷⁴, что при электронном ударе фрагментация очевидно начинается с ионизации кислорода карбонильной группы и разрыва связи $\text{P}-\text{C}$ вследствие образования устойчивого иона $\text{R}-\text{C}\equiv\text{O}^+$ (последний возникает из нестабильного молекуллярного иона КФЭ). Среди образующихся фрагментов обнаружены другие ионы, а также кетен и окись углерода, но ни в одном случае не

удавалось наблюдать возникновения фрагмента, содержащего карбонильные и фосфорильные группы при одновременном разрыве других связей у атома фосфора. В КФЭ наименьшей стабильностью обладает связь Р(О)—С(О), и эта особенность строения нашла свое отражение в разнообразных химических превращениях КФЭ.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Легко возникающая при синтезе α -кетофосфонатов фосфор-углеродная связь также легко разрывается под действием различных нуклеофильных агентов. Распад КФЭ под влиянием такого слабого нуклеофила как вода — одно из первых химических превращений, обнаруженных для этих соединений. Удачно классифицируют реакции КФЭ с нуклеофильными реагентами авторы работы⁷⁵, которые приводят схему реакций ацетилфосфоната с соединениями типа XН (или XNa) и диазоалканами. Авторы указывают, что при действии протонсодержащих соединений на ацетилфосфонат наблюдается расщепление по связи Р—С с образованием производного уксусной кислоты и диалкилфосфита. Если же нуклеофильный реагент является апротонным, то разрыв Р—С-связи сопровождается миграцией фосфорного фрагмента. Многочисленные экспериментальные факты подтверждают общий характер реакций по указанным направлениям.

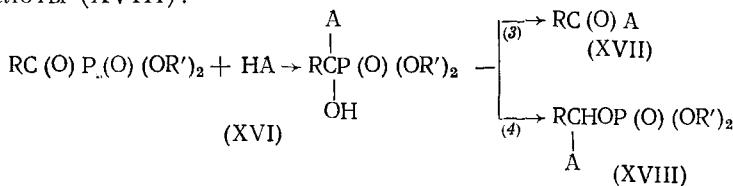
1. Взаимодействие с протонсодержащими соединениями

Гидролиз КФЭ, приводящий к карбоновой кислоте, может осуществляться в нейтральной среде⁷⁶, но быстрее и до конца он проходит в присутствии кислот^{8, 22} и щелочей^{8, 22}. Механизм щелочного и кислотного гидролиза впервые пытались объяснить Берлин и Тэйлор²², подробно исследуя распад *n*-анизоилфосфоната. Авторы указывают на более легко протекающий щелочной гидролиз, и объясняют это явление тем, что при кислотном гидролизе протонирование фосфорильной группы обратимо, а наличие положительного заряда на атоме фосфора затрудняет атаку на карбонильную группу. При этом не исключается и альтернативный механизм, т. е. медленно протекающее протонирование карбонильной группы с последующей быстрой атакой воды на карбоксониевый катион. Образование промежуточного продукта при щелочном катализе напоминает гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот. Однако истинный механизм гидролиза ацилфосфонатов, вероятно, более сложен⁷⁷.

Ацилфосфонаты и галогензамещенные КФЭ реагируют со спиртами в кислой среде⁷⁸ или в присутствии третичного амина⁷⁹, образуя непрочные аддукты; последние распадаются на эфиры соответствующих карбоновых кислот и диалкилфосфиты. Бензоилфосфонат выступает в роли бензоилирующего средства в реакции с тиофенолятами²¹. Разрыв фосфор-углеродной связи наблюдается при действии на КФЭ различных аминов — анилина^{79, 80}, диалкиламинов в присутствии катализатора (бромида магния)²¹, а также жидкого аммиака⁸¹.

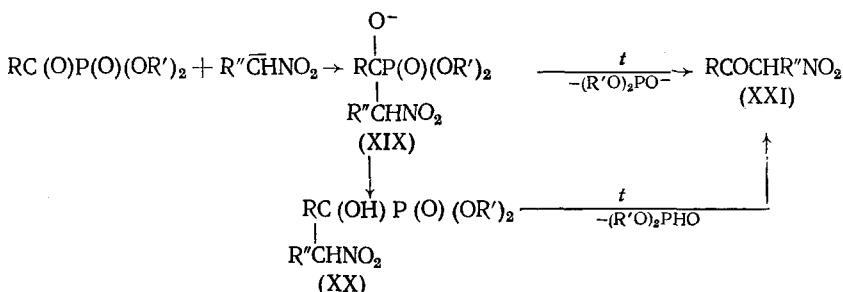
В приведенных выше реакциях с водой, спиртами и аминами КФЭ выполняют роль ацилирующих агентов. Как показано²⁴ для диметилбензоилфосфоната, эти реакции (которые авторы²⁴ назвали «прямым бензоилированием») ускоряются хлоридами и бромидами магния. Подобный эффект каталитического действия магниевых солей обнаружен ранее при изучении взаимодействия реагентов Гриньяра с фосфонатами⁸².

Однако реакции КФЭ с протонсодержащими соединениями могут идти и по иному пути, когда в результате присоединения элементов НА по карбонильной группе образуется эфир α -оксифосфоновой кислоты (XVI). Последний в условиях щелочного катализа, в зависимости от природы А, либо распадается с образованием соответствующих ацилированных соединений (XVII), либо перегруппированывается в производное фосфорной кислоты (XVIII):

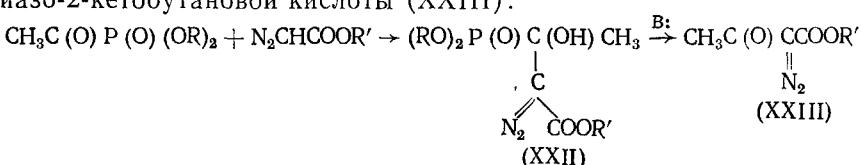


Реакции по направлению (3) известны как «косвенное ацилирование» и хорошо изучены²⁴ на примере взаимодействия бензоилфосфоната с N-магниевыми производными аминов. Образующиеся при этом аддукты, содержащие при одном и том же атоме углерода оксигруппу и замещенную аминогруппу, неожиданно оказались стабильными; они могут быть перегнаны без разложения. Под действием метилата натрия аддукт распадается с выделением диалкилфосфита и ацилированного амина. Предполагается^{47, 48}, что таков же механизм ацилирования эфиров α -окси- β, γ -непредельных фосфоновых кислот (например, (VIII)) α -кетофосфонатами (IX), которые образуются при действии на эфиры типа (VIII) металлического натрия в результате прототропной изомеризации.

Помимо рассмотренных выше реакций, в которых КФЭ являются О- и N-ацилирующими реагентами, они, как было показано в недавних работах^{75, 83, 84}, могут ацилировать по углероду нитропарафины, алкилмагнийбромиды, диазоуксусный эфир. В этих превращениях первоначально образующийся эфир α -оксикислоты в присутствии оснований распадается по связи углерод — фосфор с элиминированием фосфорсодержащей группировки и С-ацилированного нуклеофила. Ацилированный нитроалкан⁸³ (XXI) может образоваться из соответствующих α -окси- β -нитроалкилфосфонатов (XX) либо из промежуточных анионов (XIX):

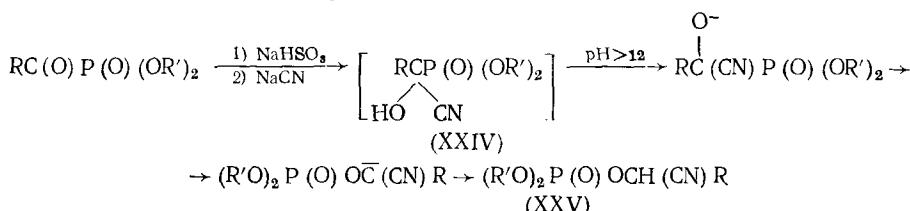


При конденсации ацетилфосфоната с диазоуксусным эфиром образуется устойчивый в нейтральных условиях эфир (XXII)^{85, 86}, который под влиянием различных соединений основного характера (метилат натрия, амины, диазометан) претерпевает распад⁷⁵ с выделением эфира 1-диазо-2-кетобутановой кислоты (XXIII):



Изучая устойчивость соединений, содержащих в молекуле фрагмент $O=P-C-OH$, авторы работы⁷⁵ предположили, что распад α -оксифосфонатов обусловлен подвижностью атома водорода гидроксильной группы и высокой нуклеофильностью атома кислорода фосфорильной группы. К этой же группе реакций (направление (3)) можно отнести превращения производных α -оксифосфонатов, образующихся при взаимодействии бензоилфосфоната с реагентами Гриньяра и Реформатского — аддукты расщепляются с образованием соответственно фенилалкилketонов и эфиров бензоилкусной кислоты^{24, 84}.

Условия перегруппировки^{87, 88} α -оксифосфонатов в производные фосфорной кислоты (направление (4)) в настоящее время хорошо исследованы. Впервые превращения такого рода наблюдали Холл и Стефан при действии цианистого натрия на бисульфитные соединения КФЭ. Вместо ожидаемых эфиров α -окси- α -цианфосфоновых кислот (XXIV) были получены изомерные им фосфаты (XXV):

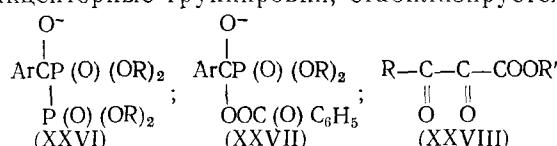


В последнее время исследован пиролиз фосфатов (XXV) и с хорошим выходом получены⁸⁹ нитрилы α, β -непредельных карбоновых кислот.

Достаточно подробно изучены реакции КФЭ с неполными эфирами кислот фосфора. Такие реакции иногда сопровождают в качестве побочных процессов синтез α -кетофосфоната как целевого продукта. Долгое время считалось, что взаимодействие ацетилфосфоната с диалкилфосфористым натрием, а также с диалкилфосфитом в присутствии аминов, приводит к оксидифосфонату (III). Исследование спектров ЯМР³¹P показало³², что продукты содержат два неэквивалентных атома фосфора. В мягких условиях (0°) удается выделить дифосфонаты типа (III), которые при перегонке превращаются в фосфонофосфаты (IV). Более подробно условия перегруппировки изучали Пудовик с сотр.^{34, 45, 46}. Фосфонофосфат (IV) как побочный продукт получен при нагревании ацетилфосфоната с этианолом в присутствии триэтиламина. Перегруппировка в фосфат легко происходит⁹⁰ при взаимодействии диалкилфосфитов с β -галогензамещенными α -кетофосфонатами без участия катализатора.

В случае несимметричных оксидифосфонатов (такие дифосфонаты получены при взаимодействии диалкиловых эфиров ацилфосфоновых кислот с производными этилтиофосфинистой²⁰ или диалкилтиофосфористой^{91, 92} кислот, а также с этил-N,N-диэтиламинофосфитом⁹³) строение продуктов изомеризации — фосфатов устанавливается на основании химических и дополнительных физико-химических методов⁹³.

В процессе фосфонат-фосфатной перегруппировки осуществляется миграция диалкоксифосфоногруппы от углерода к кислороду. Особенно легко изомеризуются α -оксидифосфонаты, полученные из ароилфосфонатов; при этом неустойчивый промежуточный ион (XXVI), содержащий три электроноакцепторные группировки, стабилизируется в фосфат.

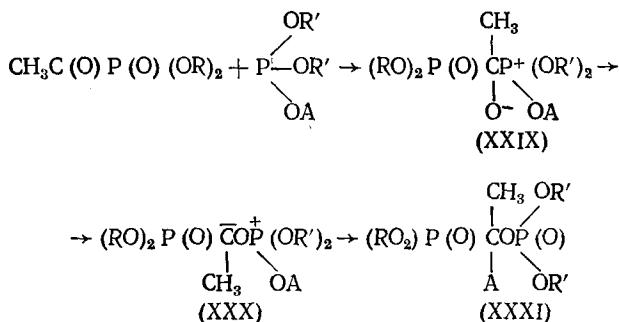


Предпочтительная миграция диалкоксифосфоногруппы по сравнению с арильной наблюдается при окислении ароилфосфонатов надбензойной кислотой⁹⁴. В этой реакции из промежуточного продукта присоединения (XXVII) образуется с высоким выходом смешанный ангидрид диалкилфосфористой и замещенной бензойной кислот.

2. Реакции с аprotонными нуклеофильными реагентами

Для большинства реакций КФЭ с аprotонными реагентами атака нуклеофила направлена на атом углерода карбонильной группы. Образовавшийся биполярный ион может стабилизироваться различными путями; однако для всех случаев стабилизации характерно перемещение электрофильной частицы (часто — диалкоксифосфоногруппы).

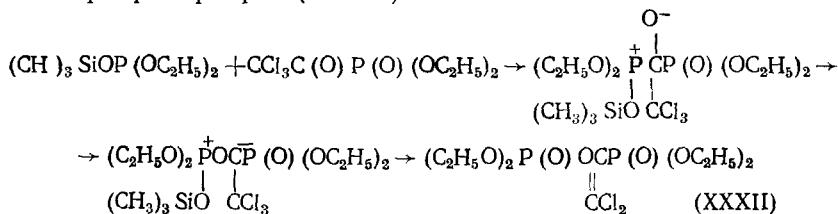
Реакции КФЭ и α -дикарбонильных соединений с триалкилфосфитами посвящена часть обзора ⁹⁵, авторы которого обращают внимание на менее выраженную активность КФЭ в реакции с фосфитами по сравнению с эфирами α -кетокарбоновых кислот (XXVIII) ⁹⁶ и на иное течение реакций. Взаимодействие триалкилфосфитов с эфирами (XXVIII) приводит обычно к соединениям 1,3,2-диоксафосфолановой структуры, в то время как из КФЭ образуются фосфонофосфаты (XXXI), А — алкил. Реакция, протекающая при 100—120°, начинается, вероятно, с атаки фосфита на атом углерода карбонильной группы; в образующемся цвиттер-ионе (XXX) к карбанионному центру молекулы мигрирует алкильная группа ^{97, 98}:



Когда в реакции с ацетилфосфонатом участвует триметилсилилфосфит, продуктом реакции является дифосфонат ⁹⁹. Очевидно ¹⁰⁰, в этом случае биполярный ион (XXIX), $A = Si(CH_3)_3$, имеющий более жесткий электрофильный центр A, быстро стабилизируется в результате перемещения триметилсилильной группировки, а не диалкоксифосфоногруппы. Аналогично изомеризуется и промежуточный ион (XXIX), $A = C(O)CH_3$, возникающий при взаимодействии ¹⁰¹ ацетилфосфоната с ацетилфосфитом.

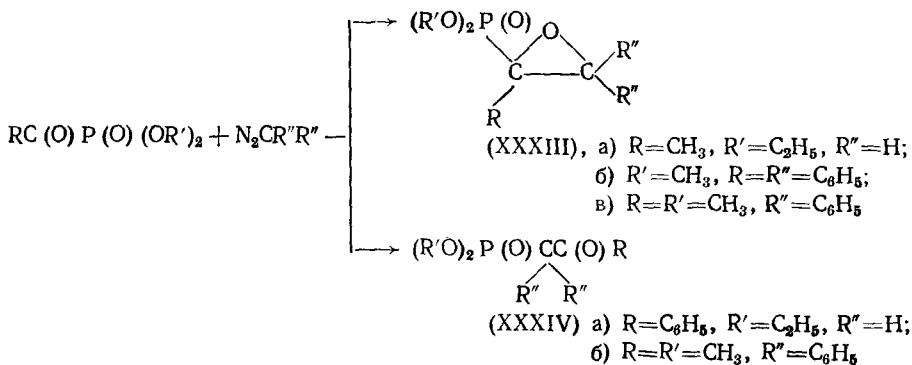
Взаимодействие триэтилfosфита с β -галогензамещенными КФЭ, как обсуждалось ранее, протекает сложно^{36, 52}, с образованием смеси соединений, в том числе и непредельных fosфатов. Реакция трихлораэтилfosфоната со смешанными fosфитами (триметилсилил- и ацетилдиэтилfosфитами) является экзотермической и приводит к одному и тому же соединению (XXXII). Для реакции триметилсилилfosфита предполагается¹⁰², что цвиттер-ион превращается по механизму реакции:

Перкова в фосфонофосфат (XXXII):



Альдегиды, обладающие потенциально подвижным атомом водорода в формильной группе (трихлорацетальдегид, бензальдегид) реагируют с КФЭ по типу бензоиновой конденсации при 80° в присутствии пиридиния. При более высокой температуре образующиеся «бензоины» изомеризуются в фосфаты^{103, 104}. Когда в реакции с хлоралем применяли трихлорацетилфосфонат, был получен непредельный фосфат¹⁰⁵, образующийся, очевидно, из первоначально возникающего «бензоинового аниона» в результате эlimинирования хлорид-иона.

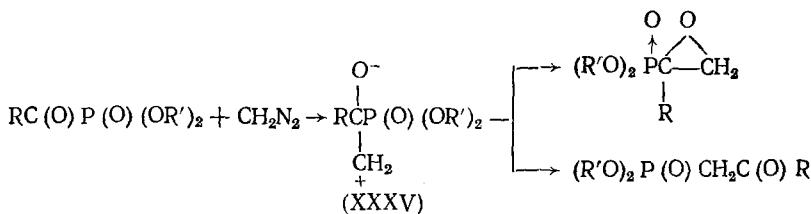
Разнообразно проходят реакции КФЭ с диазоалканами. В работе ¹⁰⁶ приведены данные о взаимодействии между некоторыми КФЭ и диазометаном. Ацетилфосфонат в реакции с диазометаном образует оксирановое производное (XXXIII a), бензоилфосфонат превращается в β -кетофосфонат (XXXIV a). С дифенилдиазометаном ацетил- и бензоилфосфонаты реагируют при 80° в одном направлении с образованием ¹⁰⁷ эпоксисоединений (XXXIII b , в). Когда реакцию ацетилфосфоната с дифенилдиазометаном проводили при 0°, получали смесь продуктов ¹⁰⁸, состоящую из производных оксирана (XXXIII b) и β -кетофосфоната (XXXIV b):



Авторы¹⁰⁸ предполагают, что в последнем случае оба продукта возникли из одного промежуточного иона. Позднее показано¹⁰⁹, что при действии трехкратного избытка диазометана на бензоилфосфонат единственным продуктом реакции является соединение, которому на основании спектральных данных приписано строение метилового эфира енольной формы β -кетофосфоната; очевидно, карбонильная форма енолизируется под действием диазометана как основания. Диазоэтан в аналогичных условиях не способствует енолизации соответствующего кетофосфоната.

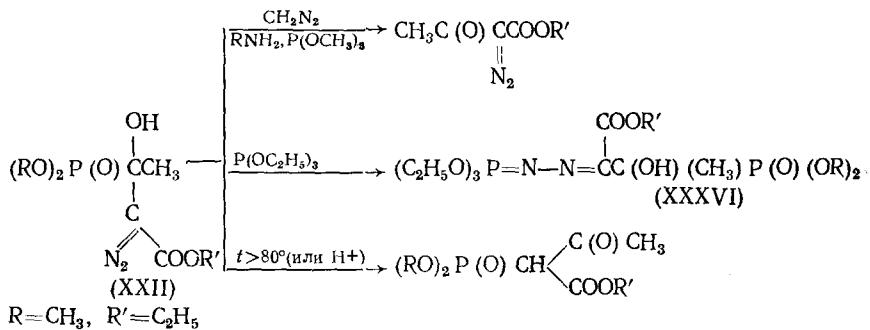
Механизм реакции КФЭ с диазоалканами с точки зрения возможных путей образования промежуточных соединений можно трактовать по-разному^{109, 110}, но факт возникновения связи между атомами углерода диазокомпоненты и карбонильной группы КФЭ не вызывает сомнения¹¹⁰. Эlimинирование молекулярного азота приводит в дальнейшем к двум путям стабилизации иона (XXXV); при $R=CH_3$ реализуются

оба направления, при $R = C_6H_5$ только второе.



В процессе превращения биполярного иона (XXXV), $R = C_6H_5$, в устойчивый β -кетофосфонат осуществляется миграция фосфорного фрагмента к электронодефицитному атому углерода. Взаимодействие диметилакетилфосфоната с диазоэтаном, вопреки ожиданию, приводит не к оксирановому производному, а к β -кетофосфонату. На основании данных, полученных в результате изучения этой реакции, авторы работы ¹¹¹ сделали вывод о том, что природа конечного продукта реакции КФЭ с диазоэтаном не зависит от типа заместителя у карбонильной группы исходного кетофосфоната.

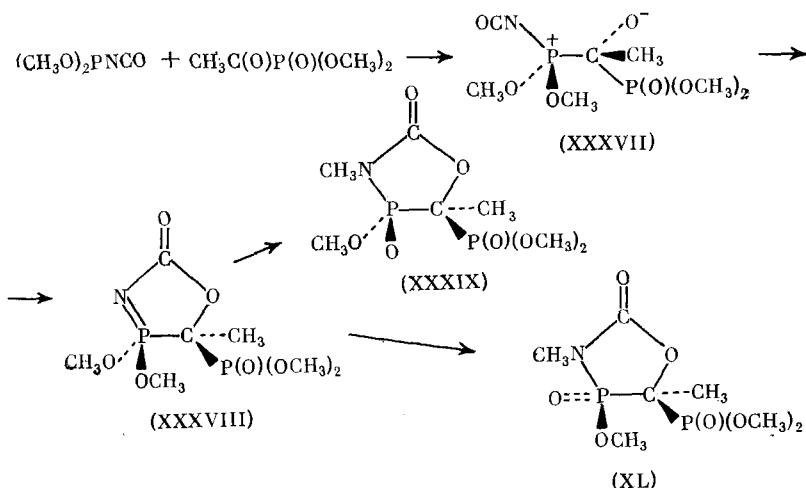
Конденсация диауоксусного эфира с ацетилфосфонатом, как уже упоминалось ранее, неожиданно привела к образованию продукта альдольного типа (XXII) ⁸⁶, который интересен своими превращениями. Под влиянием диазометана ⁷⁵ или триметилfosфита ¹¹² как оснований эфир (XXII), $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$, расщепляется по углерод-фосфорной связи с высвобождением диметилфосфита. В тех же условиях с триэтилфосфитом образуется фосфазиновая система (XXXVI) ¹¹², которая гидролитически распадается с элиминированием триэтилфосфата. При нагревании выше 80° или под действием кислот эфир (XXII) претерпевает 1,2-фрагментацию нового типа, в результате которой получается диалкоксифосфонилацетоуксусный эфир. Механизм образования и строение последнего подробно исследованы в работах ^{113–115}:



Серия работ, выполненных японскими исследователями, посвящена изучению реакций КФЭ с солями тиазолия и бензимидазолия. Из бензоилфосфоната и тиамина в присутствии оснований ^{21, 116, 117} получено производное 2-замещенного 1,4-тиазина. В дальнейшем реакция была распространена на различные N-замещенные соли тиазолия ^{118–123} и соли 1,3,4-оксадиазолия ¹²⁴, причем в некоторых случаях выделены промежуточные продукты изомеризации ¹²¹. Предполагается, что во всех случаях происходит присоединение нуклеофильного центра тиазолия к углеродному атому карбонила КФЭ. Затем происходит изомеризация в фосфат, который при щелочной обработке гидролизуется с образованием енола. При этом цикл расширяется за счет внедрения нового атома углерода с образованием производного 1,4-тиазина. С солями бензими-

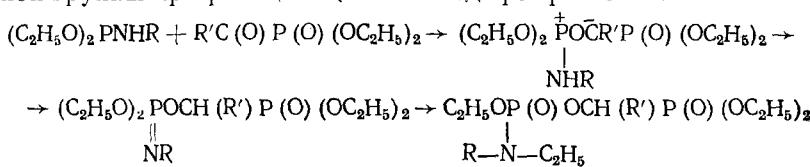
дазолия при реакциях с КФЭ получены аддукты ¹²⁵, которые не образуют при щелочном гидролизе производных хиноксалина.

При взаимодействии КФЭ с изоцианатофосфитами образуются цвиттер-ионы (например, (XXXVII)), направление стабилизации которых определяется наличием нескольких реакционных центров. В случае моноизоцианатодиалкилфосфитов образуются три структурных изомера^{126, 127} (показано с помощью ИК-спектров). Подробное исследование¹²⁸ реакции между диметилизоцианатофосфитом и ацетилфосфонатом при пониженных температурах дало возможность обнаружить новый тип изомеризации цвиттер-иона в интермедиат (XXXVIII) с последующим превращением в смесь двух конфигурационных изомеров замещенного фосфаоксазолидиона (XXXIX) и (XL) со связью Р—С в цикле:



Неоднозначно протекает реакция изоцианатодиалкилфосфитов с хлорзамещенными ацетилфосфонатами. Если при взаимодействии с трихлорацетилфосфонатом единственным продуктом реакции является ¹²⁹ фосфонофосфат как результат реакции Перкова, то взаимодействие сmono- и дихлорацетилфосфонатами в аналогичных условиях приводит ¹³⁰ к смеси продуктов. Один из них является фосфонофосфатом, второй представляет собой замещенный фосфооксазолидинон со связью Р—О—С в цикле. Подобная закономерность подмечена в поведении хлорзамещенных ацетилфосфонатов и по отношению к дизоцианатоалкилфосфитам ^{65, 131}. Для образования циклических продуктов в указанных реакциях характерна миграция алкила к атому азота.

Для большинства рассмотренных выше реакций КФЭ с аprotонными нуклеофильными реагентами характерно С,О- или С,С-перемещение электрофильной диалкоксифосфоногруппы в промежуточном биполярном ионе, который образуется в результате нуклеофильного присоединения к углероду карбонильной группы кетофосфоната. Но можно предполагать и непосредственную атаку фосфора на атом кислорода карбонильной группы при реакции КФЭ с амидофосфитом¹³²:



Комплексообразующие свойства КФЭ изучены недостаточно. Авторы²⁴ сообщают об образовании комплекса при взаимодействии диметилбензоилфосфоната с хлористым алюминием. Описаны молекулярные комплексы¹³³ ароилфосфонатов с тетрагалогенидами олова и титана; методом ИК-спектроскопии установлено, что координация металла в комплексе осуществляется по карбонильной и фосфорильной группам. Как бидентантные лиганды ведут себя диэтилацилфосфонаты в реакции^{134, 135} с перхлоратами 3 d-металлов. По иному пути проходит реакция между ароилфосфонатами и комплексами никеля с циклооктадиеном-1,5 — ароилфосфонаты претерпевают распад по С—Р-связи¹³⁶.

Получение свободных α -кетофосфоновых кислот из эфиров сопряжено с известными трудностями вследствие отмеченной выше гидролитической неустойчивости фосфор-углеродной связи в молекуле КФЭ. Авторы¹³⁷, исследуя применение ароилфосфонатов в качестве алкилирующих средств при получении эфиров *n*-толуолсульфокислоты, выделяют и ацилфосфоновые кислоты. В работе¹³⁸ приводится краткий обзор данных по дезалкилированию ацилфосфонатов и предлагается дезалкилирование при помощи триметилсилиодида. КФЭ силирируются в мягких условиях; образующиеся триметилсилиловые эфиры α -кетофосфоновых кислот легко гидролизуются водой в нейтральных условиях.

3. Реакции замещения карбонильного кислорода

Традиционные качественные реакции кетонов обнаруживают и КФЭ, образуя фенилгидразоны и оксимы. Способы получения арилгидразонов различны — нагревание с арилгидразином в среде абсолютного спирта, прибавление эфирного раствора КФЭ к твердому *n*-нитрофенилгидразину, реакции в присутствии серной кислоты. Примечательно, что β -галогензамещенные КФЭ не образуют^{66, 76} *n*-нитрофенилгидразонов и оксимов. Этот факт авторы⁶⁶ объясняют понижением степени двоесвязности карбонильной группы за счет $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжения с атомом фосфора. Оксими КФЭ (реже — фенилгидразоны) использованы как исходные соединения в синтезе различных α -аминофосфоновых кислот². В качестве восстановителей, кроме амальгамы алюминия²³, использованы диборан¹³⁹ и водород над никелем Ренея¹⁶.

Превращение ацетилфосфонатов в производные α , β -непредельных фосфоновых кислот описано в работе¹⁴⁰. При взаимодействии ацетилфосфоната с циануксусным эфиром в присутствии аминов в зависимости от температуры реакции удается получить либо соответствующие α -оксифосфонаты, либо продукты их дегидратации. Легко дегидратируются α -оксифосфонаты, полученные при конденсации ацетилфосфоната с динитрилом малоновой кислоты¹⁴⁰.

Разложением тозилгидразонов алифатических КФЭ синтезированы^{10, 141, 142} диалкилфосфонзамещенные диазоалканы, позднее этот метод перенесен¹⁴³ на ароилфосфонаты. Предложено⁷¹ синтезировать диазоалкилфосфонаты из тозилгидразонов КФЭ действием боргидрида натрия в метаноле. Химии арилдиазоалкилфосфонатов посвящен обзор³.

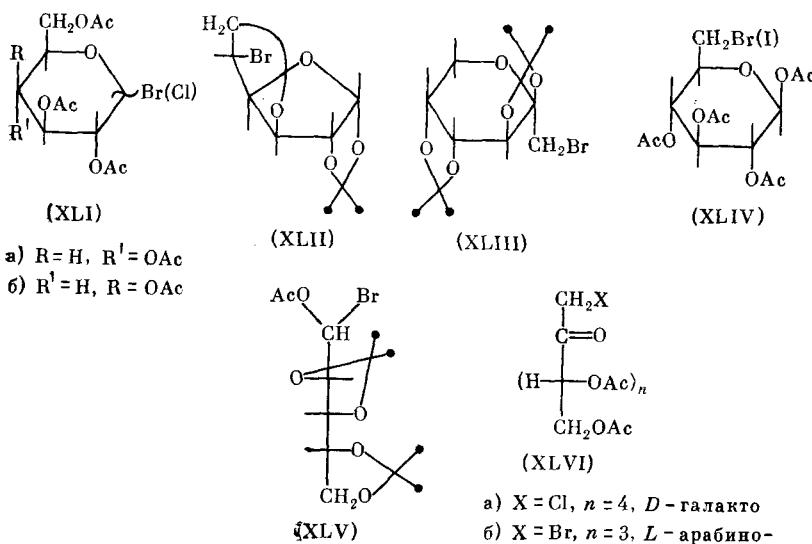
Фотохимические превращения ароилфосфонатов^{70, 144} отличаются разнообразием продуктов реакции. Это определяется строением ароилфосфоната и соединения — соучастника фотопреакции. При облучении диэтилбензоилфосфоната ртутной лампой образуется производное три-

оксана как результат тримеризации; изопропиловые и бутиловые эфиры подвергаются в этих условиях пинаколиновой перегруппировке. В метанольном растворе из этих эфиров образуется метилбензоат. Облучение замещенного азирина в присутствии бензоилфосфоната приводит с хорошим выходом к фосфонат-замещенному оксазолину; при этом двухатомная связь C—O внедряется в цикл¹⁴⁴.

Превращение КФЭ в алкилфосфонаты можно осуществить восстановлением α -диазоалкилфосфонатов боргидридом натрия в кипящем тетрагидрофуране⁷⁴ или электрохимическим восстановлением¹⁴⁵.

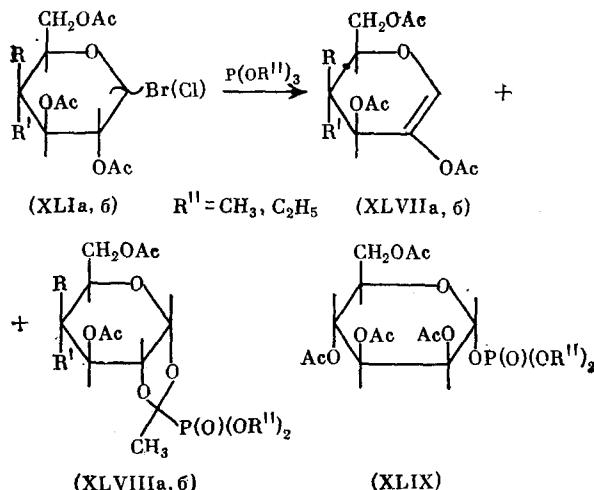
V. УГЛЕВОДСОДЕРЖАЩИЕ КФЭ

В химии углеводов известно немало примеров, когда обычные органические реакции проходят по нестандартным направлениям. В этом смысле не явились исключением и реакция Арбузова, примененная к галогенсодержащим моносахаридам с целью получения производных углеводов с фосфор-углеродной связью. В классическом варианте реакции Арбузова были использованы основные типы галогенпроизводных моносахаридов (XLI) — (XLVI):



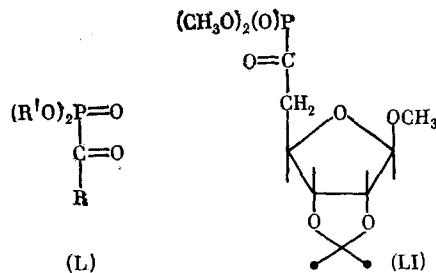
Из этих соединений только (XLIV) и (XLV) дают «нормальные» продукты реакции Арбузова — соответствующие углеводсодержащие фосфонаты^{146–148}; соединение (XLII) восстанавливается¹⁴⁹ триэтилфосфитом; ацетогалогенозы, например, (XLIIa, б) реагируют с образованием аномальных соединений, а (XLIII) не реагирует с триалкилфосфитами даже в жестких условиях. Ацилированные нециклические галогенкетозы (XLVI) при действии триэтилфосфита вступают в реакцию Перкова с образованием¹⁵⁰ винилфосфатов.

В общем случае при взаимодействии ацетогалогеноз с триалкилфосфитами образуется смесь^{6, 7, 151} соединений, соотношение которых зависит от конфигурации исходной галогенозы:



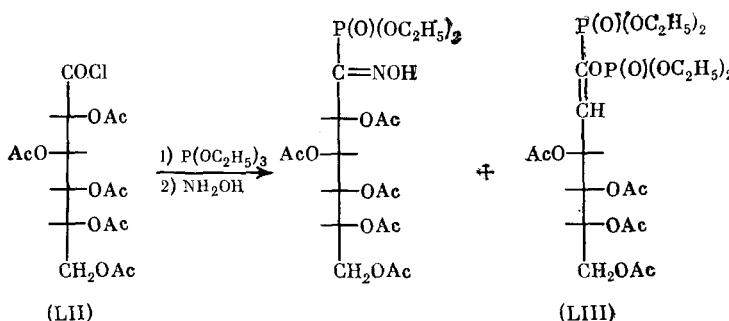
Соединения (XLVIIIa, б) образуются из ацетогалогеноз (XLIIa, б) и триалкилфосфитов с выходом 12—15%, а по реакции Михаэлиса — Беккера (использованы ртутные и серебряные соли диалкилфосфористых кислот) — с выходом 20—80%. При реакции α -ацетобромманнозы с триалкилфосфитами выделены глюкаль (XLVIIa) и фосфат (XLIX). Вероятный механизм возникновения ацетальфосфонатов (XLVIII) в условиях реакции Арбузова авторы¹⁵¹ связывают с образованием промежуточного ацетоксониевого иона, который присоединяет триэтилфосфит с последующим элиминированием этилгалогенида. Примечательно, что в ацетальфосфонатах (XLVIII) связь углерод — фосфор прочная, и ни в одном случае не наблюдалось превращения этих фосфонатов в гликаль (XLVII). Соединение (XLVIII) является циклическим кеталем ацетилфосфоната и проявляет характерную для кеталей КФЭ устойчивость¹⁵² к действию щелочных агентов. Образование α -кетофосфонатов предполагается при окислении углеводсодержащих α -оксифосфонатов периодатом натрия¹⁵³.

Впервые о синтезе углеводсодержащих α -кетофосфонатов (L) (R — остаток полиола с защищенными гидроксильными группами) на основе хлорангидридов ацетилированных альдоновых кислот сообщили авторы¹⁵⁴; позднее⁷² описано получение соединения (LI) из хлорангидрида уроновой кислоты и триметилфосфита.



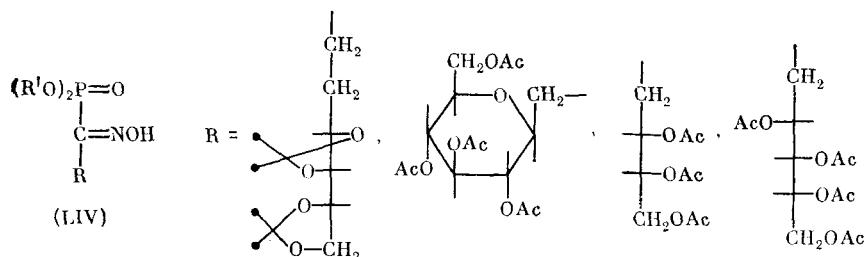
Эфиры (L) выделены с небольшими выходами в виде оксиимино-производных. Основными продуктами реакции являются¹⁵⁵ бис-фосфорилсодержащие соединения, строение которых установлено с помощью ЯМР- и ИК-спектров; обнаружены также алкиловые эфиры альдоно-

вых кислот. *бис*-Фосфорильные продукты реакции углеводного характера, обладающие неэквивалентными атомами фосфора, олеиновой связью и меньшим числом ацетильных групп по сравнению с исходным галогенангидридом, образуются по схеме реакции Перкова. На первой стадии получаются α -кетофосфонаты, имеющие высоко реакционноспособную карбонильную группу и ацетоксигруппу, активированную α -карбонильной и β -фосфорильной функциональными группами; они реагируют с избытком фосфита. Возникающие α,β -непредельные фосфонофосфаты выделены в виде изомерных соединений. Так, из хлорангидрида ацетилированной *D*-глюконовой кислоты образуется соединение (LIII):



- Аналогично соединение (LII) реагирует с триизопропилфосфитом, а хлорангидриды *D*-галактоновой и *D*-арабоновой кислот — с триэтилфосфитом¹⁵⁵. Интересно отметить, что наблюдаемая для углеводсодержащих α -кетофосфонатов реакция Перкова протекает в очень мягких условиях (при 25—30°), тогда как в случае карбонильных форм моносахаридов енолфосфаты образуются лишь при нагревании с триэтилфосфитами до 85—140°^{156, 157}.

Взаимодействие триалкилфосфитов с хлорангидридами дезоновых кислот приводит с хорошими выходами к углеводным α -кетофосфонатам, идентифицированным в виде оксимов (LIV)¹⁵⁸. Такие фосфонаты являются фосфорными аналогами 2-кето-3-дезоксиальдоновых кислот.



Углеводные фосфоновые кислоты, полученные из соединений типа (LIV) после снятия защитных групп у атома фосфора и в углеводном остатке, по-видимому, можно использовать в качестве субстратов и ингибиторов при изучении взаимодействия их с рядом ферментов^{159, 160}. Этот вывод основан на убедительных данных¹⁶¹ по ингибированию пируватдегидрогеназы фосфонатным аналогом пирувата, а также на факте ингибирования ацетил-КоА-синтетазы при действии на субстрат аденоzin-5'-хлорацетилфосфонатом¹⁶².

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Р. Д. Гареев, Р. А. Черкасов, Э. А. Ишмаева, Г. Е. Ястребова, Н. Г. Хусаинова, М. Г. Зимин, Химия и применение фосфорорганических соединений, «Наука», М., 1974, стр. 62.
2. К. А. Петров, В. А. Чазов, Т. С. Ерохина, Успехи химии, 43, 2045 (1974).
3. M. Regitz, Angew. Chem., 87, 259 (1975).
4. P. E. Clark, K. D. Berlin, Y. Moslo, G. Verkade, Phosphorus, 2, 265 (1973).
5. Б. Н. Ласкорин, В. В. Якшин, Л. И. Сокольская, Ж. общ. химии, 44, 1716 (1974).
6. H. Paulsen, J. Thiem, M. Moner, Tetrahedron Letters, 1971, 2105.
7. H. Paulsen, J. Thiem, Chem. Ber., 106, 132 (1973).
8. М. И. Кабачник, П. А. Российской, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 364.
9. J. A. Cade, J. Chem. Soc., 1959, 2272.
10. R. S. Marmor, D. Seyerth, J. Org. Chem., 36, 128 (1971).
11. О. Е. Насакин, В. В. Кормачев, В. А. Кухтин, Ж. общ. химии, 45, 2374 (1975).
12. R. D. Moss, Пат. США 3012054 (1961); С. А., 57, 4698 (1962).
13. K. D. Berlin, D. M. Hellwege, M. Nagabhushanam, J. Org. Chem., 30, 1265 (1965).
14. М. В. Золотова, Т. В. Константинова, Ж. общ. химии, 40, 2131 (1970).
15. D. A. Nicholson, H. Vaughan, J. Org. Chem., 36, 3843 (1971).
16. S. Asano, T. Kitahara, T. Ogata, M. Matsui, Agric. Biol. Chem., 37, 1193 (1973).
17. Н. Ф. Орлов, Б. Л. Каuffman, Ж. общ. химии, 38, 1842 (1968).
18. Т. Х. Газизов, Ю. И. Сударев, А. Н. Пудовик, Там же, 47, 1660 (1977).
19. Р. М. Хомутов, Т. И. Осипова, Ю. Н. Жуков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 1391.
20. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, М. Г. Зимин, Ж. общ. химии, 38, 1533 (1968).
21. A. Takamizawa, Y. Sato S. Tanaka, Yakugaku Zasshi, 85, 298 (1965); С. А., 63, 9940 (1965).
22. K. D. Berlin, H. A. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 86, 3862 (1964).
23. K. D. Berlin, R. T. Claunch, E. T. Gaudy, J. Org. Chem., 33, 3090 (1968).
24. I. Shahak, J. Peretz, Israel J. Chem., 9, 35 (1971).
25. В. М. Дьяков, Н. Ф. Орлов, Г. С. Гусакова, Н. И. Захаров, Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, «Наука», Л., 1971, стр. 117.
26. Т. Х. Газизов, А. П. Пашикян, А. Н. Пудовик, Ж. общ. химии, 41, 2418 (1971).
27. И. Ф. Луценко, А. Л. Чехун, М. В. Проскурнина, Авт. свид. СССР № 389105 (1972); Бюлл. изобр., 1973, № 29.
28. Э. Е. Ницантьев, И. В. Комлев, И. П. Коняева, А. И. Завалишина, В. И. Тульчинский, Ж. общ. химии, 43, 2368 (1973).
29. П. И. Алимов, Л. А. Антохина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1486.
30. Н. П. Гречкин, Н. А. Бушна, И. А. Нуреддинов, С. Г. Самехов, Там же, 1968, 2131.
31. С. Brown, R. F. Hudson, Tetrahedron Letters, 1971, 3191.
32. М. А. Пудовик, Л. К. Кибардина, М. Д. Медведева, А. Н. Пудовик, Ж. общ. химии, 49, 988 (1979).
33. S. J. Fitch, K. Moedritzer, J. Am. Chem. Soc., 84, 1876 (1962).
34. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Ж. общ. химии, 33, 98 (1963).
35. Г. Ф. Гаврилин, Б. А. Вовси, Авт. свид. СССР № 189849 (1963); Бюлл. изобр., 1967, № 1.
36. Л. З. Соборовский, Ю. Г. Гололовов, Ж. общ. химии, 30, 2586 (1960).
37. Б. Н. Ласкорин, В. В. Якшин, Л. И. Сокольская, ДАН СССР, 198, 1091 (1971).
38. И. Л. Кунянц, Э. Г. Быховская, Ю. А. Сизов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 17, 354 (1972).
39. Г. Камай, В. А. Кухтин, Ж. общ. химии, 27, 949 (1957).
40. F. Ramirez, H. Yamada, O. Basedow, J. Am. Chem. Soc., 83, 173 (1961).
41. А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов, А. П. Пашикян, Ж. общ. химии, 36, 563 (1966).
42. А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов, А. П. Пашикян, в сб. Химия органических соединений фосфора, «Наука», Л., 1967, стр. 25.
43. Б. Газизов, А. И. Разумов, Ж. общ. химии, 39, 2600 (1969).
44. М. Б. Газизов, Д. Б. Султанова, В. В. Москва и др., Там же, 41, 932 (1971).
45. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, ДАН СССР, 143, 875 (1962).
46. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Ж. общ. химии, 32, 467 (1962).
47. А. Н. Пудовик, М. Г. Зимин, А. А. Собанов, Там же, 43, 1910 (1973).
48. М. Г. Зимин, А. А. Собанов, А. Н. Пудовик, Там же, 44, 2582 (1974).
49. М. И. Кабачник, П. А. Российской, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 48.
50. А. Н. Пудовик, Л. Г. Биктимирова, Ж. общ. химии, 27, 2104 (1957).
51. I. W. Baker, G. A. Saul, Пат. США 2934469 (1960); С. А., 54, 18356 (1960).
52. А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов, Ж. общ. химии, 39, 2225 (1969).
53. I. J. Borowitz, F. Firstenberg, G. B. Borowitz, D. Schuessler, J. Am. Chem. Soc., 94, 1623 (1972).
54. I. J. Borowitz, R. K. Crouch, Phosphorus, 2, 209 (1973).

55. И. Л. Куняинц, Э. Г. Быховская, В. Н. Фросин, Ю. А. Сизов, Авт. свид. СССР № 239950 (1968); Бюлл. изобр., 1969, № 12.
56. Н. Ф. Орлов, Б. Л. Кауфман, Авт. свид. СССР № 193505 (1965); Бюлл. изобр., 1967, № 7.
57. Н. Ф. Орлов, Б. Л. Кауфман, Изв. АН СССР, неорг. матер., 2, 946 (1966).
58. Н. Ф. Орлов, Б. Л. Кауфман, в сб. Кремнийорганические соединения, Труды съезда, НИИТЭХИМ, 1966, стр. 74.
59. В. В. Якшин, Л. И. Сокальская, Ж. общ. химии, 41, 484 (1971).
60. G. Bauer, G. Hagele, Angew. Chem., 89, 493 (1977).
61. A. Skowronski, J. Mikolayczak, J. Michalski, Chem. Commun., 1975, 791.
62. А. Кирби, С. Уоррен, Органические соединения фосфора, «Мир», М., 1971, стр. 45, 70.
63. Р. Хадсон, Структура и механизмы реакций фосфорорганических соединений, «Мир», М., 1967, стр. 122, 169.
64. В. М. Дьяков, Г. С. Гусакова, Е. И. Покровский, Т. Л. Дьякова, Ж. общ. химии, 41, 1035 (1971).
65. И. В. Коновалова, Р. Д. Гареев, Л. А. Бурнаева, Н. В. Михайлова, Н. К. Новикова, А. Н. Пудовик, Там же, 48, 1700 (1978).
66. Б. И. Ласкорин, В. В. Якшин, Л. И. Сокальская, Там же, 42, 1261 (1972).
67. А. Б. Ремизов, Р. Д. Гареев, А. Н. Пудовик, Там же, 42, 1238 (1972).
68. K. D. Berlin, D. H. Burpo, J. Org. Chem., 31, 1304 (1966).
69. K. Terauchi, H. Sakurai, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 821 (1969).
70. K. Terauchi, H. Sakurai, Там же, 43, 883 (1970).
71. G. Rosini, G. Baccolini, Synthesis, 1975, 44.
72. A. Hampton, F. Perini, P. J. Harrer, Carbohydr. Res., 37, 359 (1974).
73. Э. А. Ишмаева, М. Г. Зимин, Р. М. Галеева, А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 538.
74. Б. И. Ласкорин, В. В. Якшин, Л. И. Сокальская, Ж. общ. химии, 46, 2545 (1976).
75. А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, Там же, 45, 16 (1975).
76. И. Л. Куняинц, Э. Г. Быховская, Ю. А. Сизов, Л. И. Зиновьев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 20, 235 (1975).
77. А. Кирби, С. Уоррен, Органические соединения фосфора, «Мир», М., 1971, стр. 164.
78. Von S. G. Warren, Angew. Chem., 80, 649 (1968).
79. А. П. Пашикян, Т. Х. Газизов, А. Н. Пудовик, Ж. общ. химии, 40, 28 (1970).
80. А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов, А. П. Пашикян, Там же, 38, 2812 (1968).
81. М. Сорока, П. Масталеж, Там же, 44, 463 (1974).
82. K. D. Berlin, G. B. Butler, Chem. Rev., 60, 243 (1960).
83. А. В. Сердюкова, Г. М. Баранов, В. В. Перецкин, Ж. общ. химии, 44, 1243 (1974).
84. I. Shahak, F. D. Bergmann, Israel J. Chem., 4, 225 (1966).
85. А. Н. Пудовик, А. Б. Ремизов, Л. А. Стабровская, С. Е. Штильман, И. Г. Лущиц, Р. Д. Гареев, Ж. общ. химии, 42, 1421 (1972).
86. А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, А. Б. Ремизов, А. В. Аганов, Г. И. Евстафьев, С. Е. Штильман, Там же, 43, 559 (1973).
87. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, Э. А. Ишмаева, Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 19, «Химия», М., 1968, стр. 53.
88. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, Л. В. Бандерова, Г. В. Романов, Ж. общ. химии, 38, 143 (1968).
89. Y. Okamoto, T. Nitta, H. Sakurai, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 543 (1969).
90. И. Л. Куняинц, Э. Г. Быховская, Ю. А. Сизов, Л. И. Зиновьев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 20, 236 (1975).
91. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, М. Г. Зимин, Ж. общ. химии, 37, 2580 (1967).
92. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Л. В. Дедова, ДАН СССР, 153, 616 (1963).
93. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, Г. В. Романов, Л. Г. Рахимова, Ж. общ. химии, 41, 1485 (1971).
94. M. Sprecher, E. Nativ, Tetrahedron Letters, 1968, 4405.
95. И. В. Коновалова, А. Н. Пудовик, Успехи химии, 41, 799 (1972).
96. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, С. П. Перевезенцева, Т. В. Зыкова, Ж. общ. химии, 37, 1317 (1967).
97. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Там же, 38, 3100 (1968).
98. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, С. П. Перевезенцева, Там же, 37, 1090 (1967).
99. А. Н. Пудовик, Э. С. Батыева, Г. У. Замалетдинова, Там же, 43, 680 (1973).
100. Л. В. Несторов, И. Е. Крепышева, ДАН СССР, 222, 121 (1975).
101. А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов, Ж. общ. химии, 38, 140 (1968).
102. И. В. Коновалова, Л. А. Бурнаева, А. Н. Пудовик, Там же, 45, 2567 (1975).
103. А. Н. Пудовик, В. И. Никитина, В. В. Евдокимова, Там же, 40, 294 (1970).
104. А. Н. Пудовик, М. Г. Зимин, В. В. Евдокимова, Там же, 43, 1907 (1973).
105. А. Н. Пудовик, М. Г. Зимин, В. В. Евдокимова, Там же, 44, 2109 (1974).
106. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, А. К. Шамсутдинова, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 675.

107. А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, Л. А. Стабровская, Ж. общ. химии, 40, 698 (1970).
108. А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, А. В. Аганов, Л. А. Стабровская, Там же, 41, 1232 (1971).
109. Р. Д. Гареев, А. Н. Пудовик, Ю. Ю. Самитов, в сб. Химия элементоорганических соединений, «Наука», Л., 1976, стр. 135.
110. Р. Д. Гареев, Г. И. Евстафьев, А. Н. Пудовик, ДАН СССР, 246, 332 (1979).
111. Р. Д. Гареев, А. Н. Пудовик, Ж. общ. химии, 47, 475 (1977).
112. Р. Д. Гареев, А. Н. Пудовик, Там же, 46, 2487 (1976).
113. А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, С. Е. Штильман, Там же, 43, 1646 (1973).
114. А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, Там же, 45, 22 (1975).
115. А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, Там же, 46, 458 (1976).
116. A. Takamizawa, Y. Sato, S. Tanaka, H. Itoh, Tetrahedron Letters, 1964, 3599.
117. A. Takamizawa, Y. Hamashima, Y. Sato, S. Tanaka, J. Org. Chem., 31, 2951 (1966).
118. A. Takamizawa, Y. Hamashima, H. Sato, Там же, 33, 4038 (1968).
119. A. Takamizawa, Y. Mori, H. Sato, S. Tanaka, Chem. Pharm. Bull., 16, 1733 (1968).
120. A. Takamizawa, Y. Hamashima, H. Sato, Там же, 17, 1356 (1969).
121. A. Takamizawa, H. Sato, Там же, 18, 1201 (1970).
122. A. Takamizawa, H. Harada, Там же, 18, 1402 (1970).
123. A. Takamizawa, H. Sato, Yakugaku Zasshi, 92, 27 (1972); C. A., 76, 126899 (1972).
124. A. Takamizawa, H. Sato, Chem. Pharm. Bull., 23, 948 (1975).
125. A. Takamizawa, Y. Hamashima, H. Sato, Y. Matsumoto, Там же, 18, 1576 (1970).
126. И. В. Коновалова, Л. А. Бурнаева, Л. С. Юлдашева, А. Н. Пудовик, Ж. общ. химии, 44, 2408 (1974).
127. И. В. Коновалова, Л. А. Бурнаева, Л. С. Юлдашева, А. Н. Пудовик, Там же, 46, 1733 (1976).
128. И. В. Коновалова, Р. Д. Гареев, Л. А. Бурнаева, Т. А. Фасхутдинова, А. Н. Пудовик, Там же, 48, 284 (1978).
129. И. В. Коновалова, Л. А. Бурнаева, Н. К. Новикова, Н. В. Михайлова, А. Н. Пудовик, Там же, 46, 1411 (1976).
130. И. В. Коновалова, Л. А. Бурнаева, Н. В. Михайлова, А. Н. Пудовик, Там же, 48, 739 (1978).
131. И. В. Коновалова, Л. А. Бурнаева, А. Н. Пудовик, Там же, 45, 2558 (1975).
132. А. Н. Пудовик, Э. С. Батыева, В. Д. Нестеренко, Там же, 44, 1674 (1974).
133. А. А. Швец, О. А. Осинов, Л. М. Токина, Там же, 47, 2180 (1977).
134. C. M. Mikulski, W. Henry, L. L. Pytlewski, N. M. Karayannis, Transit. Met. Chem., 2, 135 (1977); РЖХим., 1978, 6B104.
135. C. M. Mikulski, W. Henry, L. L. Pytlewski, N. M. Karayannis, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 769 (1978).
136. G. P. Chiusoli, G. Cometti, V. Bellotti, Gazz. Chim. Ital., 104, 217 (1977); РЖХим., 1977, 24Ж463.
137. P. Golborn, Synt. Communis, 3, 273 (1973).
138. J. Zygmunt, P. Kafarski, P. Mastalerz, Synthesis, 1978, 609.
139. K. D. Berlin, N. K. Roy, R. T. Claupoh, J. Am. Chem. Soc., 90, 4494 (1968).
140. А. Н. Пудовик, М. Г. Зимин, В. В. Евдокимова, Ж. общ. химии, 42, 1489 (1972).
141. D. Seyferth, R. Hilbert, R. S. Marmor, J. Am. Chem. Soc., 89, 4811 (1967).
142. D. Seyferth, R. S. Marmor, R. Hilbert, J. Org. Chem., 36, 1379 (1971).
143. N. Gurudata, C. Benetta, H. Cohen, Canad. J. Chem., 51, 1142 (1973).
144. N. Gakis, H. Heimgartner, H. Schmid, Helv. Chim. Acta, 58, 748 (1975).
145. Von W. Jugelt, W. Lamm, F. Pragst, J. Prakt. Chem., 314, 193 (1972).
146. R. S. Griffin, A. Burger, J. Am. Chem. Soc., 78, 2336 (1956).
147. H. Paulsen, W. Greve, H. Kuhne, Tetrahedron Letters, 1971, 2109.
148. S. Inokawa, Y. Tsuchiya, H. Yoshida, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 3224 (1970).
149. S. Inokawa, K. Yoshida, H. Yoshida, T. Ogata, Carbohydr. Res., 26, 230 (1973).
150. Л. А. Узлова, З. И. Глебова, Ю. А. Жданов, Ж. общ. химии, 42, 483 (1972).
151. H. Paulsen, J. Thiem, Chem. Ber., 106, 115 (1973).
152. В. В. Москва, А. И. Майков, А. И. Разумов, Ж. общ. химии, 39, 2451 (1969).
153. H. Paulsen, W. Greve, Chem. Ber., 106, 2174 (1973).
154. Ю. А. Жданов, Л. А. Узлова, З. И. Глебова, ДАН СССР, 197, 1331 (1971).
155. Ю. А. Жданов, Л. А. Узлова, З. И. Глебова, Ж. общ. химии, 48, 227 (1978).
156. J. Thiem, D. Rasch, Synthesis, 1976, 481.
157. J. Thiem, D. Rasch, H. Paulsen, Chem. Ber., 109, 3588 (1976).
158. З. И. Глебова, Л. А. Узлова, Г. К. Кистьян, Ю. А. Жданов, Тезисы докл. VI Всесоюзн. конф. по химии и биохимии углеводов, «Наука», М., 1977, стр. 33.
159. Н. В. Гуляева, Л. А. Баранова, Там же, стр. 32.
160. R. Engel, Chem. Rev., 77, 349 (1977).
161. R. Kluger, D. C. Pike, J. Am. Chem. Soc., 99, 4504 (1977).
162. Н. Н. Гуляев, Л. А. Баранова, ДАН СССР, 213, 335 (1973).