

## УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 10

ОКТЯБРЬ — 1982

ТОМ LI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 547.451

## УСПЕХИ ХИМИИ 1,3,2-ДИГЕТЕРОФОСФОР(III)ИНАНОВ

*Нифантьев Э. Е., Завалишина А. И.*

Впервые в рамках единого обзора рассмотрены исследования по синтезу и химическим превращениям 1,3,2-дигетерофосфоринанов, содержащих трехвалентный атом фосфора. Проанализировано влияние гетероатомов, окружающих атом фосфора, на свойства фосфоринановой системы. Сопоставлены химические особенностиmono- и полициклических 1,3,2-дигетерофосфоринанов. Обсуждены пути практического использования этих веществ.

Библиография 338 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1601
II. Монопицлические 1,3,2-дигетерофосфоринаны	1602
III. Полициклические дигетерофосфоринаны	1623

## I. ВВЕДЕНИЕ

1,3,2-Дигетерофосфор(III)инаны (ДГФ) составляют большую группу шестичленных гетероциклов, молекулы которых содержат атом трехвалентного фосфора, окруженный двумя другими гетероатомами. Сюда следует отнести также соответствующие гидрофосфорильные, гидротиофосфорильные и гидроиминофосфорильные соединения, одна из таутомерных форм которых содержит трехкоординированный атом фосфора. Лучше всего изучены фосфор-кислородные гетероциклы — 1,3,2-диоксифосфоринаны (ДОФ), однако в самые последние годы стали рассматриваться родственные системы: диаза-, оксааза-, дитиафосфоринаны (ДАФ, ОАФ, ДТФ).

Первые представители ДГФ были синтезированы в Советском Союзе [1] и Соединенных Штатах [2] в конце 40-х годов. В тот период обращение к ним имело больше классификационные причины и поэтому объем работ был невелик. Лишь в 70-е годы химия ДГФ резко активизировалась. Это было связано с развитием в тот период большого интереса к сопоставлению стереохимии и реакционной способности циклогексанов и насыщенных гетероциклов. Кроме того, в это время уже появились реальные условия для изучения электронного строения ДГФ и выяснения, в частности, характера взаимодействия электронных пар и орбиталей триады  $—X—P—Y—$ , которая включена в шестичленный цикл различной степени жесткости. Наконец, развитие химии ДГФ стимулировалось появлением оригинальных синтетических работ, в том числе приводящих к решению важных прикладных задач. В конечном счете в исследовании ДГФ совпали интересы специалистов по фосфор-органическому синтезу, стереохимии, спектроскопии, комплексному катализу, биоорганической химии и химии высокомолекулярных соедине-

ний. Благодаря этому создалось широкое научное направление, основные достижения которого обсуждены в настоящем обзоре.

Химическое поведение ДГФ определяется, главным образом, двумя факторами: природой центральной функции и общей структурой молекулы. Говоря о структуре молекулы, следует иметь в виду относится ли вещество к моно- или полициклическим системам, так как последние часто обладают не совсем обычными химическими свойствами. В связи с этим авторы разделили весь материал обзора на две части, посвященные моно- и полициклическим системам.

В каждой части сначала рассматриваются синтез и частично стереохимия, а далее — химические свойства ДГФ.

Поскольку в приложении к русскому переводу книги Пурдела и Вильчану [3] дан список публикаций по фосфорсодержащим гетероцикликам, охватывающий литературу до 1969 года, в настоящем обзоре уделено основное внимание работам только последующего периода.

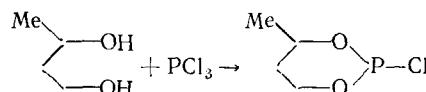
## II. МОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ 1,3,2-ДИГЕТЕРОФОСФОРИНАНЫ

### 1. Синтез

Для получения ДГФ можно использовать два подхода. Первый — объединяет фосфоциклизации 1,3-гликолей и других подобных 1,3-дифункциональных соединений, т. е. реакции, приводящие к созданию шестичленных фосфорсодержащих гетероциклов на основе линейных систем. Материал по этому вопросу обсужден в настоящей главе, отдельно для ДОФ, ОАФ, ДАФ и ДТФ. Принятая система обусловлена неравномерностью изучения различных ДГФ, а также тем обстоятельством, что они не всегда образуются общими методами. Второй — основан на реакциях обмена заместителей у атома фосфора, уже включенного в фосфоринановый цикл. Соответствующий материал будет рассмотрен в следующей главе, где речь пойдет о химических превращениях ДГФ. Такое решение устраивает возможность повторений и позволяет связать проблему синтеза отдельных классов ДГФ с их общей химической характеристикой.

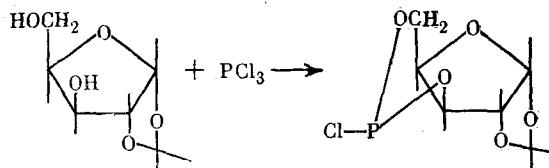
#### а) 1,3,2-Диоксафосфоринаны

При взаимодействии 1,3-диолов с фосфорилирующими реагентами, обладающими по крайней мере двумя уходящими группами, могут быть получены различные типы ДОФ. В качестве фосфорилирующего средства во многих работах использовался треххлористый фосфор [1, 2, 4—8], например:

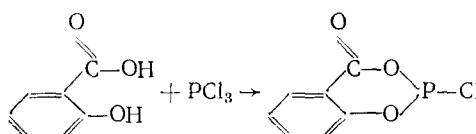


Реакцию обычно проводят в сухом растворителе, причем не всегда используют третичный амин для акцептирования выделяющегося хлористого водорода. В последнем случае хлористый водород удаляют из реакционной смеси путем барботирования сухим инертным газом. Это обстоятельство, связанное, по-видимому, с аномально низкой основностью циклических хлорфосфитов, существенно упрощает синтез хлорфосфоринанов и отличает его от получения диалкилхлорфосфитов.

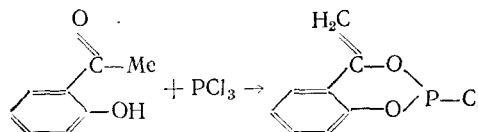
Конденсация с треххлористым фосфором исследована широко. В нее введены разнообразные галоидированные гликоли [9], соответствующие непредельные системы [10], простые эфиры [6, 11, 12] и нитросоединения [13]. В этом случае отмечена возможность частичной окислительно-восстановительной реакции, приводящей к нитрозогликолям и фосфорильным веществам [13]. Кроме этого, осуществлено циклофосфорилирование полифункциональной системы антибиотика синтомицина [14] и 1,2-изо-пропилиденсилофуранозы [15]:



Остановимся на стереохимическом аспекте фосфорилирования треххлористым фосфором. Как правило, в этом случае образуется один стереоизомер, атом хлора в котором занимает аксиальное положение [15—20]. Исключение составляет реакция треххлористого фосфора с 2-бензилглицерином, приводящая к неравной смеси двух стереоизомеров [12]. Подобно  $\beta$ -гликолям с треххлористым фосфором взаимодействует и салициловая кислота [21]:

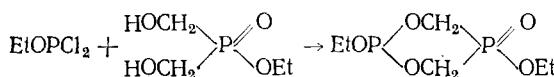


В химическом отношении очень интересно аналогичное фосфорилирование ацетилацетона и О-ацетилфенола, приводящее к ненасыщенным ДОФ [22]:

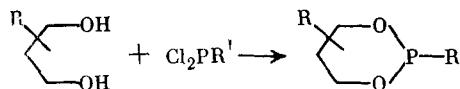


К сожалению, этот синтез еще не получил широкого развития. Из других тригалогенидов фосфора в реакции с диолами введен только трехбромистый фосфор, причем получены 2-бром-1,3,2-диоксафосфорианы [18, 23].

Большое количество работ посвящено циклофосфорилированию 1,3-диолов дихлорангидридами кислот трехвалентного фосфора. В частности, подробно исследовано взаимодействие гликолей с хлорангидридами Меншуткина в присутствии оснований [6, 7, 15, 24, 25]. Перспективной во многих отношениях является циклизация [26]:



Аналогично хлорангидридам Меншуткина с 1,3-гликолями реагируют дихлорангидриды фосфонистых кислот. Это позволяет получать, правда не всегда с высокими выходами, интересные циклические фосфониты [24, 27—30]:

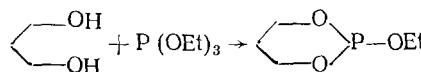


Заметим также, что конденсации с дихлорангидридами фосфонистых кислот имеют менее универсальное значение, чем соответствующие реакции с треххлористым фосфором, из-за побочных процессов [31].

В стереохимическом отношении фосфоциклизация с дихлоридами отличается от циклизации с треххлористым фосфором. При использовании несимметричных гликолей в первом случае образуется не один, а два взаимопревращающихся стереоизомера, в которых аксиальное положение алcoxигруппы является предпочтительным.

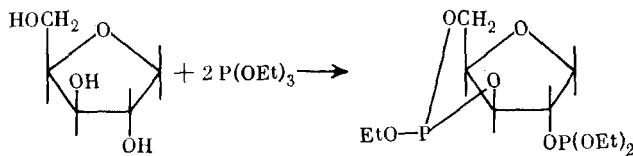
Рассмотренные выше реакции привлекают к себе внимание внешней простотой схемы и доступностью фосфорилирующих реагентов. Между тем они не всегда дают хорошие результаты из-за наличия хлористого водорода, не полностью связанным применяемыми акцепторами. Для

укрупненных синтезов существенно и то, что многие реакции с участием фосфохлоридов требуют использования больших объемов сухих растворителей. С учетом сказанного во многих лабораториях, в том числе и прикладного профиля, начали исследоваться альтернативные методы циклофосфорилирования. Первым подробно стал изучаться метод переэтерификации, например:



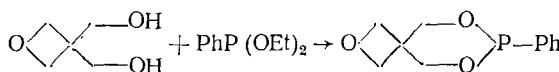
Показано, что разные виды гликолей [4, 9, 18, 33, 34] легко взаимодействуют с простейшими средними эфирами фосфористой кислоты. Эту реакцию предложено использовать для получения промышленных стабилизаторов полимеров [32].

Заслуживает специального внимания реакция ксилитана, являющегося несимметричным триолом, с избытком триэтилфосфита.  $\beta$ -Гликольная группировка в ксилитане обеспечивает избирательное образование фосфоринанового цикла; второй из *транс*-вицинальных гидроксилов является более пассивным и фосфорилируется без циклизации.



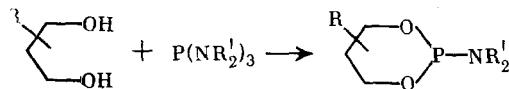
Подобная региоизбирательность отмечена и при фосфорилировании 2,4-метиленксилитана [35].

Средние фосфониты также могут переэтерифицироваться 1,3-гликолями [36, 37], в том числе функционально замещенными. В качестве иллюстрации приведем синтез спироциклической системы [36]:



В переэтерификацию с различными  $\beta$ -гликолями вступают и диалкилфосфиты. В этом случае образуются ДОФ, относящиеся к гидрофосфорильным соединениям [4, 12, 38—42]. Обычно в качестве технического продукта получается смесь двух геометрических изомеров ДОФ, из которой выкристаллизовывается один из них, обладающий экваториальной ориентацией фосфорильной группы [38—40, 43].

В работах последнего периода фосфорилирование 1,3-диолов все чаще проводится с использованием полных амидов фосфористой кислоты [34, 38, 39, 42, 44—47]:



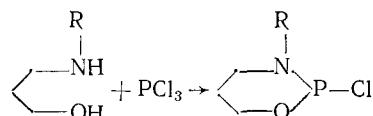
Реакция осуществляется просто и в мягких условиях при отсутствии агрессивных побочных продуктов и является очень результативной. Благодаря этому она нашла широкое препаративное применение, особенно в ряду сложных систем. Так, она применена в синтезе амидофосфоринаномоноз [15, 25, 40] и нуклеозидов [47, 48].

В литературе обсужден вопрос о конфигурации фосфорного центра в 2-амидо-ДОФ. На основе данных ЯМР-спектроскопии сделан вывод о зависимости расположения амидогруппы от характера заместителей у атома азота [45, 49—52]. Вероятно, необычной экваториальной ориентации способствует орбитальное взаимодействие азота и фосфора, если же неподеленная пара атома азота делокализуется на структурных элементах амидогруппы, то легче реализуется аксиальная ориентация заместителя [52].

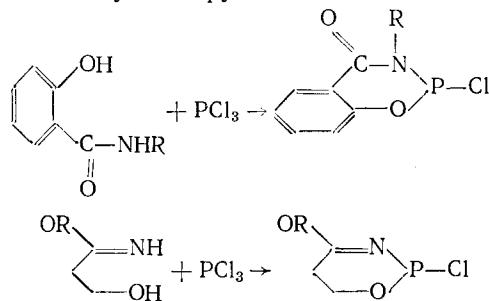
Диамиды алкилфосфористых [48, 53], арилфосфористых [53] и фосфонистых [54] кислот также являются хорошими фосфорилирующими средствами. На их основе получено много ДОФ, в частности, являющихся производными пространственнозатрудненных фенолов [53], сахаров [25] и нуклеозидов [48].

### б) 1,3,2-Оксаазафоринаны

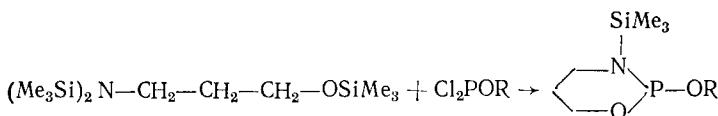
ОАФ активно исследуются последние десять лет, главным образом, в связи с потребностями развития биоорганической химии. Синтез этих соединений осуществляется на основе  $\beta$ -аминоспиртов, и происходит по-разному в зависимости от природы последних. N-Алкил- [55—59] и арил-пропаноламины [55] с треххлористым фосфором в присутствии триэтиламина образуют 2-хлор-оксаазафосфоринаны:



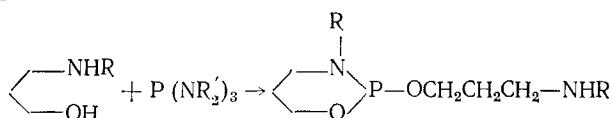
В аналогичную конденсацию с треххлористым фосфором введены амиды салициловой кислоты [60] и иминоэфиры  $\beta$ -оксипропионовой кислоты [61], причем получены функционально замещенные ОАФ:



Фосфоциклизации проходят также с использованием дихлорангидридов алкилфосфористых [57, 60, 62], амидофосфористых [57, 63] и фосфонистых [64] кислот. Дихлорангидриды алкилфосфористых кислот конденсируются и с O,N,N-трисилированным пропаноламином [65]:



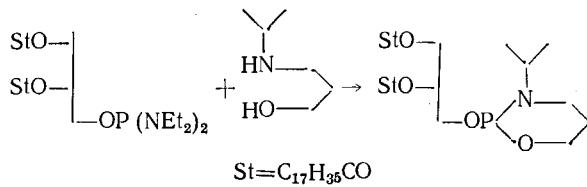
Наиболее часто используемым методом получения ОАФ является взаимодействие 1,3-аминоспиртов или их производных с амидами кислот трехвалентного фосфора, причем получены неожиданные результаты. Простейшим случаем циклизации является взаимодействие вторичных аминоспиртов с полными амидами фосфористой кислоты. В патенте [55] указано, что при эквимолекулярном соотношении реагентов получаются 2-амидо-ОАФ. Однако позднее [57] было показано, что при разных соотношениях реагентов образуются иные вещества, а именно 2- $\gamma$ -аминопропил-ОАФ:



Подобное направление фосфоциклизации описано и при фосфорилировании триамида фосфористой кислоты незамещенного пропаноламина [66]. Такой результат, т. е. двойное фосфорилирование, по-видимому, связан с большей, чем у триамида фосфористой кислоты, реакционной способностью 2-амидо-ОАФ, являющихся интермедиатами синтеза.

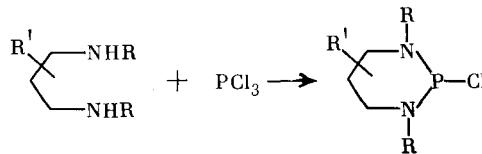
Полные амиды фосфористой кислоты легко фосфорилируют N-ацетил-пропаноламин [67, 68]. Отсутствие вторичного фосфорилирования представляется вполне логичным, поскольку основность атома фосфора (важнейший фактор реакционной способности) в 2-амидо-3-ацетил-ОАФ существенно понижена.

Диамидофосфиты с эквимолекулярным количеством пропаноламина [62, 69, 70], N-алкилпропаноламина [57, 71, 72] и N-ацилпропаноламина [68] образуют ОАФ разных типов, в том числе по структуре относящихся к фосфолипидам, например [72]:



### в) 1,3,2-Диазафосфоринаны

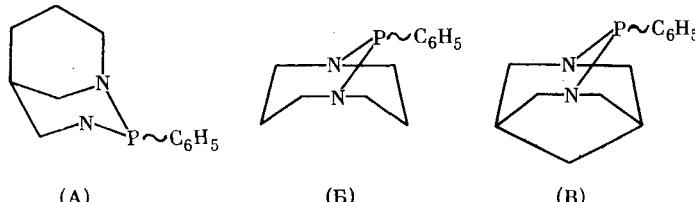
ДАФ стали исследоваться позднее, чем ОАФ, но изучены шире. Первоначально для их получения успешно использовали реакции вторичных 1,3-диаминов с галогенидами кислот трехвалентного фосфора. Большое число работ посвящено фосфорилированию треххлористым фосфором [73–78]:



Приведенным выше способом синтезированы разнообразные хлорангидриды 1,3-алкилендиамидофосфористых кислот, которые существуют в виде единственного изомера с аксиальной ориентацией атома хлора [73, 76, 79]. Исключение составляет 2-хлор-4-метил-1,3-дифенил-ДАФ, представленный двумя изомерами. Учитывая данные работы [80], можно предположить, что в рассматриваемых системах атом хлора занимает аксиальное положение.

Описаны опыты со вторичными амидами  $\beta$ -алкиламинопропионовой [81] и N-алкилантраниловых [82, 83] кислот, в которых, однако, не получены чистые 2-хлор-4-оксо-ДАФ. Тем не менее технические продукты с успехом применены в дальнейших весьма сложных превращениях [83].

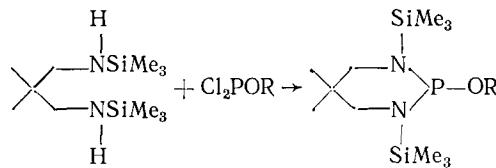
Дихлорангидриды алкилфосфористых [73, 78], амилофосфористых [73, 76, 78]<sup>1</sup> и фосфонистых [73, 76] кислот со вторичными 1,3-диаминами обычно позволяют получать различные ДАФ. Наряду с линейными диаминами в фосфорилировании начали изучаться и их циклические аналоги, что позволяет синтезировать «объемные» ДАФ, представляющие большой стереохимический интерес [73], например:



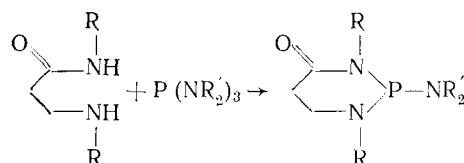
<sup>1</sup> Реакция не имеет общего значения и очень своеобразна в химическом отношении. Ее анализ будет дан в разделе по химическим свойствам ДГФ.

Химические сдвиги атома фосфора в этих производных существенно определяются геометрией молекул (А) — 94,3 м. д., (Б) — 103,6 м. д., (В) — 108,8 м. д.).

N-силированные ДАФ образуются при взаимодействии хлорангидридов Меншуткина с бис-дисилированными 1,3-диаминами [84]:

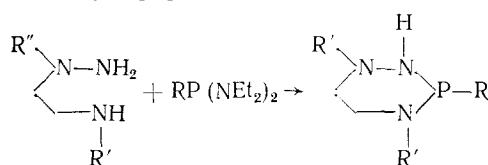


Второй метод создания диазафосфорианового цикла основан на переамидировании амидов кислот трехвалентного фосфора. Этот метод экспериментально прост и имеет большое синтетическое значение. Так, полные амиды фосфористой кислоты весьма эффективно фосфорилируют вторичные диамины [77] и аминоамиды [81]:



Отметим, что реакция триамидов фосфористой кислоты со вторичными 1,3-диаминами не имеет ограничения, рассмотренного нами для случая с пропаноламиами. Это указывает на известное различие в фосфорилировании родственных диаминов и аминоспиртов, а возможно — аминов и спиртов вообще.

Диамиды алкилфосфористых кислот исследованы в реакции с первичными 1,3-диаминами, что позволило получить ранее недоступные и очень перспективные ДАФ, не содержащие заместители у атомов азота [84]. Диамиды фосфонистых кислот введены во взаимодействие с аминогидразинами. В результате конденсации синтезированы первые представители 1,2,4,3-триазафосфорианов [85]:



Можно думать, что предложенные конденсации позволят в ближайшие годы получить большое число новых ДАФ, представляющих интерес для структурных и синтетических исследований.

### г) 1,3,2-Дитиафосфорианы

Эта область синтеза ДТФ исследована значительно хуже, чем рассмотренные выше, что отражает общую картину малой изученности тиоловых эфиров кислот трехвалентного фосфора. Тем не менее уже установлено, что некоторые из простейших ДТФ очень своеобразны в химическом отношении; кроме того, они проявляют высокую инсектицидную и гербицидную активность [86].

1,3-Дитиолы взаимодействуют с треххлористым фосфором в присутствии третичных аминов с образованием 2-хлор-ДТФ [86—88]. В качестве фосфорилирующих средств также использовались дихлорангидриды алкилфосфористых [89], алкилтиофосфористых [88], амилофосфористых [87] и фосфонистых [88—93] кислот. В работе [91] отмечено образование наряду с ДТФ их димеров. Вопросы стереохимии ДТФ рассмотрены в работах [89, 93—95]. Азатиа- и оксатиафосфорианы до настоящего времени в литературе не описаны.

## 2. Химические свойства

При написании главы авторы ставили перед собой две задачи: дать предметный обзор синтетических исследований и рассмотреть особенности химического поведения ДГФ, обусловленные их циклической природой. Последняя задача в свою очередь предполагает анализ электронного строения и внутримолекулярной динамики ДГФ, что сегодня в должном объеме выполнить трудно, несмотря на имеющийся прогресс, например [96]. Однако есть возможность сделать вводные замечания, которые позволяют привлечь внимание читателя к проблеме и помогут ему познакомиться с фактическим материалом.

Для ДГФ характерна упорядоченность ориентации неподеленных пар электронов гетероатомов, отсутствующая в соответствующих ациклических системах [97–99], и можно предположить, что благодаря такой упорядоченности в ДОФ блокируется  $n_p$ — $n_o$ -взаимодействие. Подтверждение сказанному находится в сопоставлении данных фотоэлектронных спектров и химических свойств, ациклических и циклических соединений. Для ОАФ и ДАФ вопрос об участии электронных пар атомов азота в  $n_p$ — $n_N$ -взаимодействии является более сложным, так как в этом случае, вообще говоря, их ориентация может зависеть от влияния имеющихся заместителей.

Существенную роль в формировании химических особенностей моноциклических ДГФ играет ориентация экзоциклического заместителя при атоме фосфора. Если заместитель, обладающий  $n$ - или  $\pi$ -электронами аксиален, то он хуже делокализует свои электроны, чем такой же экваториальный заместитель. Вероятно, отмеченное различие связано с блокировкой взаимодействия типа  $n_p$ — $n_x$  при реализации аксиальной позиции.

Другая особенность ДГФ заключается в определенной бедности их конформационных переходов [100]. Ограниченност these переходов особенно рельефно проявляется при введении в углеродную часть цикла заместителей или конденсировании дополнительного кольца.

Отсюда следует возможность создания в ряду ДГФ жестких систем, в которых центральная и дополнительная функции располагаются в пространстве так, что смогут обеспечить необычные направления атак, а следовательно, и — необычные направления реакций. Обрисовав такую ситуацию, мы сформулировали принцип стереохимического регулирования реакционной способности в ряду циклических производных кислот трехвалентного фосфора. Этот принцип уже реализован в превращениях ДГФ.

Реакциям моноциклических ДГФ посвящено большое число научных статей и патентов, в связи чем обсуждение материала проведено отдельно по классам соединений.

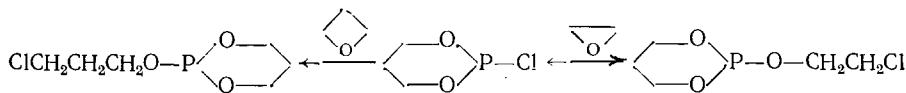
Внутри каждого раздела дается дальнейшая градация материала, определяемая главнейшими структурно-химическими признаками. Для обычных ДГФ последовательно рассматриваются: 1) реакции замещения, в процессе которых принимает участие экзоциклический заместитель у атома фосфора, 2) протонирование и окислительные реакции, 3) алкилирование по Арбузову и родственные синтезы, 4) иные процессы. После этого в отдельном параграфе обсуждаются химические свойства ДГФ, являющиеся прототропными системами (гидрофосфорильные и тиогидрофосфорильные вещества).

### а) 1,3,2-Диоксафосфоринаны

*Реакции замещения у атома фосфора.* Наиболее подробно исследован нуклеофильное замещение хлора в 2-хлор-ДОФ. Эти соединения легко превращаются в средние фосфиты при реакции со спиртами [6, 7, 10, 15, 22, 101–103], фенолами [7, 104, 105], а также замещенными глицеринами [106, 107] и сахарами [15, 107, 108] в присутствии оснований. Вопросы стереохимии реакции и особенности пространственной ор-

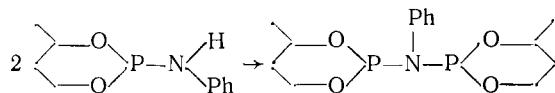
ганизации полученных циклических средних фосфитов рассмотрены в работах [101, 102, 107, 109, 110].

2-Хлор-ДОФ могут быть превращены в соответствующие средние фосфиты также при обработке  $\alpha$ - и  $\beta$ -окисями [111, 112], например:

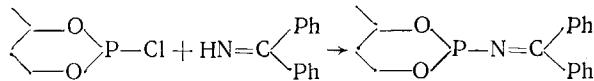


Шестичленные циклические хлорфосфиты реагируют в присутствии оснований с меркаптанами с образованием тиофосфитов, например [113].

Большое число работ содержит данные о взаимодействии 2-хлор-ДОФ с азотистыми основаниями разных типов. Как впервые показали Арбузов и Зороастрова [114], 1,3-алкиленхлорфосфиты с простейшими вторичными аминами образуют 2-амидо-ДОФ. В дальнейшем эта реакция получила широкое распространение [10, 12, 15, 34, 102, 115, 116]. Показано, что при фосфорилировании аминов несимметричными циклическими хлоридами всегда образуется смесь двух изомеров<sup>2</sup> [19, 51, 102, 110]. Первичные амины в общем ведут себя в этой реакции аналогично вторичным [49, 50, 114, 118], хотя в препаративном отношении дают худшие результаты. Последнее связано с диспропорционированием, впервые исследуемом применительно к анилиду 1,3-бутиленфосфористой кислоты [118]:

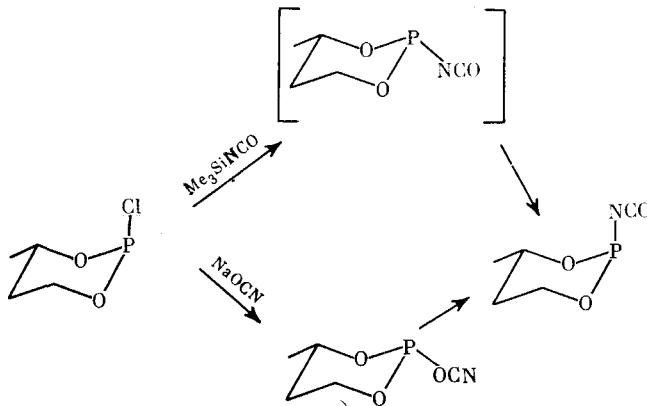


Имины в присутствии оснований также фосфорилируются 2-хлор-ДОФ по общей схеме, например [119]:



Вместо иминов можно применять их N-триметилсilyльные, либо магниевые производные.

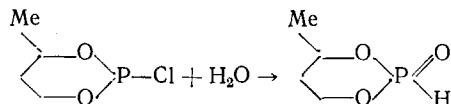
2-Хлор-ДОФ обменивают атом хлора на многие группы при взаимодействии с солями кислот либо их триметилсilyльными производными. Так с фтористой сурьмой получаются фториды [8], с солями карбоновых и алкилугольных кислот — ацилаты [120, 121], с цианитриметилсиланом [122], цианатом серебра [123] или с синильной кислотой в присутствии триэтиламина — цианиды [124], с изотиоцианитриметилсиланом — изотиоцианаты [125]. Особый интерес представляет реакция с производными циановой кислоты. N-Триметилсilyльные производные приводят к фосфоизоцианатам, соли же циановой кислоты первоначально — к O-изомерам, которые далее изомеризуются [126, 127]:



<sup>2</sup> Ошибочная трактовка этого вопроса дана в работе [117].

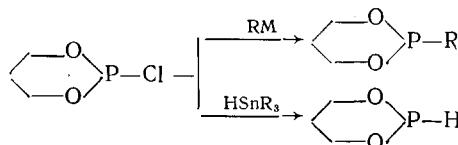
2-Хлор-ДОФ с диалкилфосфитами натрия дают несимметричные пи-рофосфиты (О-фосфорилирование амбидентного фосфит-аниона [128]), а с N-триметилсилилацетамидом — циклические кислые фосфиты [129]. Последнее превращение, вероятно, включает О-фосфорилирование си-лильного производного с образованием фосфиминоацетата, который да-лее распадается с выбросом ацетамида.

Подробно исследован гидролиз 2-хлор-ДОФ до циклических гидро-фосфорильных соединений [7, 10, 12, 15, 33, 117, 130] например:



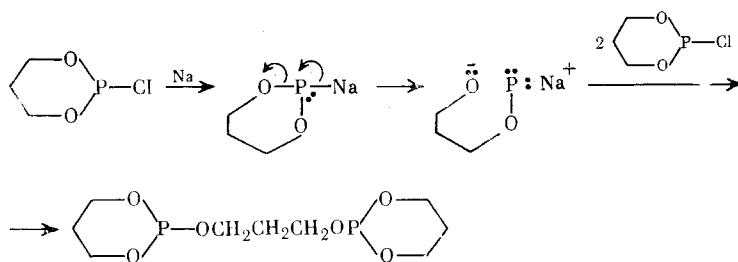
При гидролизе несимметричных хлорфосфитов образуется два изо-мера, из которых выкристаллизовывается стабильный, обладающий эк-ваториальной фосфорильной группой [43, 117]. Сульфидролиз 2-хлор-ДОФ приводит к циклическим тиогидрофосфорильным соединениям [130, 131]. Вопросам стереохимии этой реакции посвящена работа [131].

Рассмотрение замещения хлора в ряду ДОФ завершим реакциями с металлорганическими соединениями и металлами. С реагентами Гринья-ра и Нормана [132] и гидридами олова [110, 133] происходят предпо-лагаемые процессы:



Полученные циклические эфиры фосфорноватистой кислоты предста-вляют определенный интерес как родоначальные члены ряда ДОФ. С ис-пользованием последних можно определять стереохимию фосфора в раз-ных ДОФ методом сравнительной ЯМР  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии [110].

С щелочными металлами 2-хлор-ДОФ реагируют не совсем обычным образом [134]<sup>3</sup>. Вероятно, процесс начинается с одноэлектронного пере-носа и включает стадию образования Р-металлизированных ДОФ. По-следние легко распадаются из-за согласованного донорно-акцепторного действия геминальных заместителей у фосфора. Полярный интермедиат претерпевает дальнейшее восстановление и фосфорилирование с обра-зованием дифосфитов:

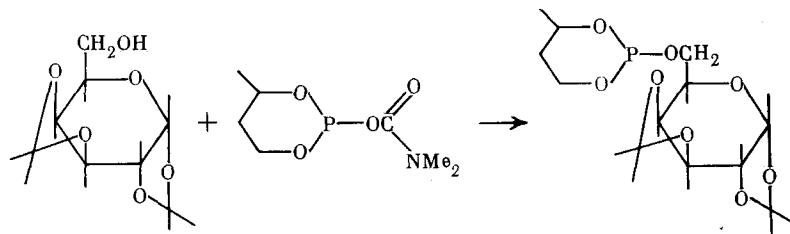


Если 2-хлор-ДОФ обрабатывать другими металлизирующими и даже си-лирующими реагентами, например трифениллитийсиланом, то также получается дифосфит [134].

Близкими к 2-хлор-ДОФ в отношении реакционной способности яв-ляются 2-ацилокси-ДОФ. Эти соединения нашли применение как фос-форилирующие реагенты и используются при получении некоторых цик-лических фосфитов [120, 121]. Их достоинством является то, что при ацилировании нуклеофилов выделяется не хлористый водород, как это упоминалось выше, а менее агрессивные — карбоновые, алкилугольные

<sup>3</sup> Ошибочные результаты приведены в работе [135].

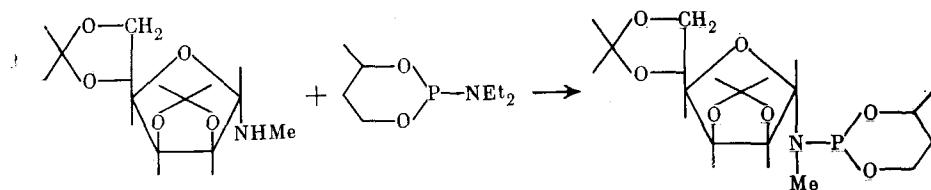
и карбаминовые кислоты. Для иллюстрации сказанного приведем пример [136]:



При гидролизе [128] и ацидолизе [137] рассматриваемые циклические ацилфосфиты дают гидрофосфорильные соединения. Тот же результат фиксирован при декарбоксилировании формилфосфитов [138].

Другими популярными реагентами, часто используемыми в целях тонкого фосфорорганического синтеза, являются амиды 1,3-алкиленфосфористых кислот. Эти соединения доступны, удобны в работе и проявляют оптимальную реакционную способность во многих превращениях. При их применении в фосфорилировании выделяется амин, который, как правило, не осложняет процесса и легко удаляется из реакционной смеси. 2-Амидо-ДОФ гладко фосфорилируют спирты [7, 40, 47, 115, 139—143] и фенолы [7, 140, 144], замещенные глицерины [106, 107] и сахара [15, 107, 108, 145]. Важным моментом представляется различие в легкости взаимодействия со спиртами двух геометрически изомерных амидов [139].

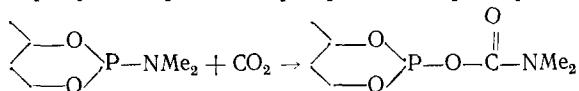
Серия работ посвящена фосфорилированию аминов путем переамидирования [141, 146]. В самое последнее время переамидирование было использовано для получения новых систем — фосфогликозиламинов [147].

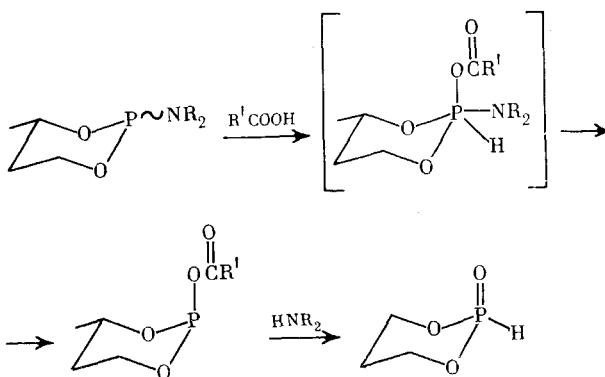


В литературе описано взаимодействие 2-амидо-ДОФ с карбоновыми кислотами. Если на моль фосфамида расходуется два моля кислоты, происходит замещение с образованием ацилфосфитов; вторым продуктом реакции является амин, который связывается избыточной кислотой [148]. Если использовать один моль кислоты, то замещение у атома фосфора дополняется расщеплением ацилфосфита амином и получается циклический кислый фосфит [38, 39, 40, 42, 44]. Существенным моментом синтеза является его стереонаправленность [38, 39, 44] — образование лабильного изомера с аксиальной фосфорильной группой. По-видимому, первоначально получается смесь циклических ацилоксамидофосфоранов, которые способны к легкому взаимопревращению за счет псевдовращения. Наиболее устойчивый конформер далее распадается с образованием уже только одного аксиального ацилфосфита. Процесс заканчивается дезацилированием, не затрагивающим конфигурацию фосфора. (см. стр. 1612).

Превращение 2-амидо-ДОФ в циклические кислые фосфиты возможно и за счет гидролиза, ускоряющегося кислыми катализаторами [7, 12, 114]. Подобно проходит и сульфидролиз [131].

2-Амидо-ДОФ способны и к реакциям внедрения. Так с двуокисью углерода они образуют карбамоилфосфиты, например [136]:

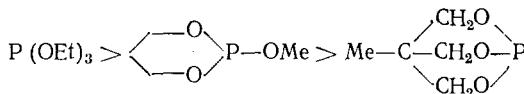




По объему меньше синтетических работ относится к превращениям среднефосфитных ДОФ в другие соединения этого класса. Они могут избирательно, за счет экзоциклического заместителя, вступать в гидролиз [148, 149] и алкоголиз [150]. 2-трит-Бутокси-ДОФ [151] и его тиоаналог [152] термически распадаются до соответствующих гидро- и тиогидрофосфорильных соединений и изобутилена. По данным ЯМР-спектрометрии экваториальный заместитель деструктируется с большей скоростью, чем аксиальный [151].

Кроме нуклеофильного замещения у атома фосфора в системе ДОФ, описано и радикальное. В этом случае превращение геометрических изомеров протекает с разными скоростями; процесс сопровождается инверсией у атома фосфора [153].

*Реакции присоединения.* Интересная черта химического поведения ДОФ заключается в том, что электронодонорная способность атома фосфора определяется циклической природой веществ и пространственной ориентацией неподеленной пары электронов фосфора. В начале главы мы сообщали об особенностях неподеленных пар гетероатомов в ДОФ, в связи с чем можно сделать вывод о понижении основности фосфитов в ряду:



Такой вывод получил экспериментальное подтверждение. Так, в этом ряду заметно возрастает потенциал ионизации верхнего уровня атома фосфора (8,99, 9,37, 9,95 эВ) [97, 98]. В то же время уменьшается основность, определенная как в газовой фазе методом ионного циклотронного резонанса [154], так и в жидкой фазе при  $-50^\circ\text{C}$  по константе  $^1J_{\text{p}-\text{H}}$  протонированных эфиров [155—156]<sup>4</sup>. Аналогично изменяется и льюисовская основность нециклическихmono- и бициклических фосфитов. Анализ этого вопроса проводился путем изучения устойчивости борановых [157, 158] и никелевых [160] комплексов и методом ИК-спектроскопии. Успехи в изучении электронного строения моноциклических ДОФ проявляются и в том, что удалось экспериментально подтвердить теоретический вывод о различии основности по-разному ориентированных неподеленных электронных пар фосфора: аксиальная пара более основная, чем экваториальная [154, 156, 157, 161]. Представляет интерес и то направление исследований, которое показывает сильное влияние на электронодонорные свойства атома фосфора экзоциклического заместителя. Так, амидогруппа существенно повышает электронодонорные свойства атома фосфора по сравнению с аллоксигруппой и атомом хлора [97, 98].

Изучение комплексообразования ДОФ с производными меди [1, 162], бора [158, 163], молибдена [158, 161, 164], никеля [160, 165], кобальта [166, 167] и палладия [168] показывает, что в этих реакциях сохраня-

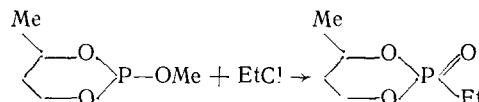
<sup>4</sup> Впервые полуколичественное сопоставление основности циклических и нециклических фосфатов дано в работе [159].

ется конфигурация атома фосфора (использовался метод рентгеноструктурного анализа [158, 160, 161, 163]). Получение комплексов производится с целью решения конкретных химических задач. Аддукты с солями одновалентной меди используются для идентификации ДОФ [1, 114, 162]. Аддукты с солями никеля [165] изомеризуют бутен-1 в смесь бутенов-2, а соответствующие производные родия [169, 170] и палладия [168, 171] применяются как катализаторы гидрирования. В последнем случае показано, что конфигурация фосфорного лиганда определяет активность и стереоселективность катализаторов. Имеется указание, что комплексообразование ДОФ приводит к повышению их реакционной способности в органическом синтезе [172]. Вероятно, это направление является очень перспективным и заслуживает энергичного развития.

Электронодонорные свойства атома фосфора ДОФ проявляются также и при их окислении. В препаративном отношении эта реакция исследована очень широко, в нее введены циклические гипофосфиты [133], фосфиты [7, 46, 48, 106, 145, 173—179], амидофосфиты [15, 48, 50, 158, 173, 180], иминофосфиты [119], цианфосфиты [123], изоцианфосфиты [126], хлорфосфиты [34], тиофосфиты [113], фосфониты [27, 132]. В литературе активно дискутируется вопрос о стереохимии окисления, причем высказываются противоречивые точки зрения. Вероятно, в условиях, исключающих взаимопревращение форм ДОФ, они большинством окислителей переводятся в фосфорильные формы стереоспецифично с сохранением конфигурации фосфора. Об этом свидетельствуют выводы исследований [34, 50, 127, 158, 173, 175, 178, 181]. В то же время в работах [113, 176] указывается на возможность нестереоспецифического окисления. Предполагается, что превращения двух геометрических изомеров могут иметь не полностью одинаковые механизмы [182].

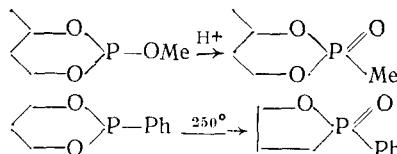
Подобно окислению осуществляются сульфуризация<sup>5</sup> [7, 25, 53, 106, 107, 113, 126, 127, 133, 145, 175, 179], селенизация [49, 113, 133, 176, 183, 184] и иминирование [48, 116, 133] ДОФ. И здесь нет полного единства в стереохимической трактовке результатов. Отмечается как полное сохранение конфигурации фосфора [127, 158, 179], так и наличие частичного ее обращения [113, 176].

*Алкилирование по Арбузову и родственные синтезы.* Среднефосфитные ДОФ обычным образом алкилируются по Арбузову [6, 24, 47, 143, 149, 162, 175, 187—189], например:



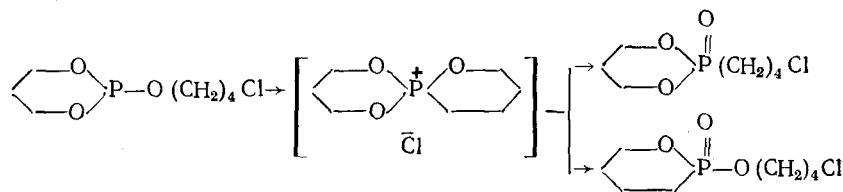
Вероятно, в большинстве случаев алкилирование приводит к сохранению конфигурации в фосфорном центре [158, 162, 175, 190], хотя может происходить и ее частичное обращение [176]. Не исключено, однако, что в процессе кватернизации ДОФ происходит частичное обращение конфигурации исходного вещества, что и сказывается на конечных результатах. Методом дифференциального термического анализа сопоставлена реакционная способность трипропилфосфита с соответствующим диоксафосфоринаном и фосфоланом. Показано, что реакционная способность уменьшается в названном ряду [191].

К обсуждаемому материалу относится фосфитная [192] и фосфонитная [193] изомеризации, приводящие к фосфорильным соединениям:

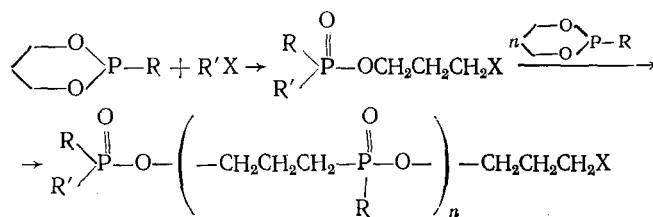


<sup>5</sup> Наряду с сульфуризацией при действии элементарной серы заслуживают внимания и другие реакции, связанные с процессом передачи серы. Так, средние циклофосфиты нуклеозидов сульфуризуются ди-трет-бутилдисульфидом [185], а 2-хлор-ДОФ — ацетилсульфенхлоридом [156].

Есть данные, что реакция Арбузова может сопровождаться раскрытием диоксафосфоринановой системы. Это имеет место при взаимодействии 2-метокси-4,4,6,6-тетраметил-ДОФ с фторсульфоновой кислотой [194], 2-бутокси-4-метил-ДОФ с трифенилбромметаном [149] и внутримолекулярных реакциях типа [103, 112, 195]:

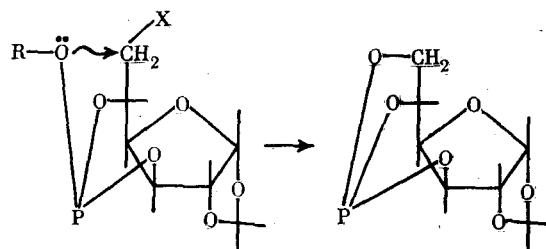


Конкуренция между эндо- и экзоциклическим направлениями распада квазифосфониевых интермедиатов исчезает при переходе от фосфитных производных к фосфонитным. В этом случае показан принципиально новый метод создания полифосфонатов, невозможный для нециклических систем. Метод заключается в обработке циклического фосфонита недостатком алкилирующего реагента. На первом этапе образуется  $\gamma$ -галоидпропилфосфинат, который по эстафетному механизму ведет цепной процесс алкилирования [27, 196]:



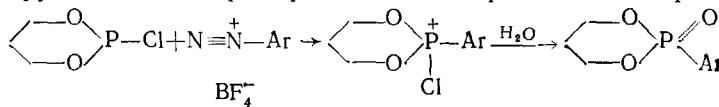
Об аналогичной полимеризации циклических фосфонитов, но в присутствии трехфтористого бора сообщено японскими авторами [29].

Недавно удалось показать, что можно осуществить внутримолекулярное алкилирование стереохимически жестких ДОФ, в которых пространственно сближены электрофильный атом углерода и атом кислорода экзоциклической алcoxильной группы. Такая пространственная диспозиция привела к реакции, альтернативной арбузовской, что показало возможность стерического регулирования в алкилировании средних фосфитов<sup>6</sup> [197]:

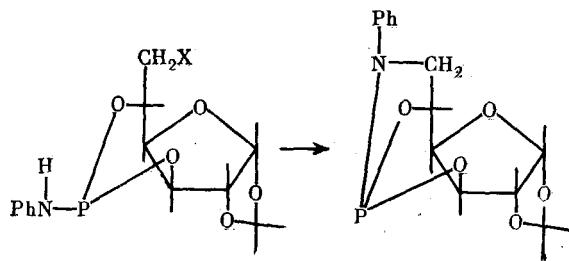


Аналогично происходит внутримолекулярная циклизация анилида соответствующей гликофосфористой кислоты. Этим впервые достоверно показана возможность алкилирования атома азота в амидах кислот трехвалентного фосфора [198] (см. стр. 1615).

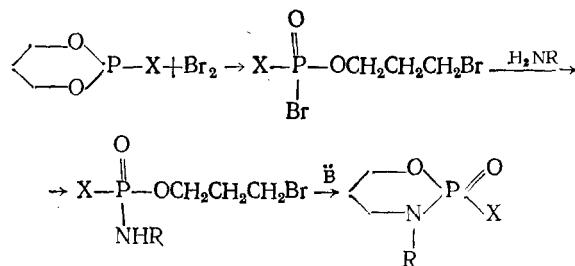
В литературе описано и арилирование некоторых ДОФ, например [199]:



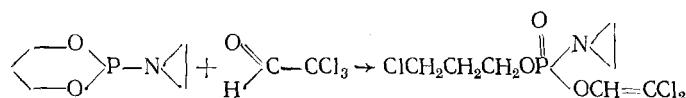
<sup>6</sup> Следует отметить также циклизацию 3,5-циклохлорофосфита 6-тозил-1,2-глюкофуранозы, которая осуществляется, по-видимому, за счет сближения атомов фосфора и O(6) [197].



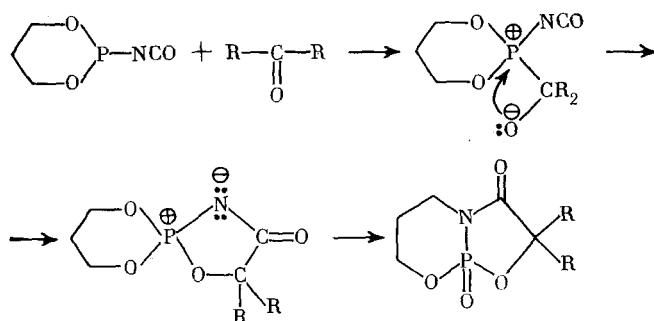
Алкилированию ДОФ родственна серия реакций: взаимодействие с гипохлоритами [200], сульфенхлоридами [188, 201], хлораминами [102]; при этом образуются циклические фосфаты, тиофосфаты и аминофосфаты. С учетом данных о стереорегулируемости этих реакций можно сделать вывод об их препаративной ценности. Недавно появились данные о превращениях ДОФ с галоидами [111, 202]. Установлено, что независимо от вида заместителей у фосфора реакция сопровождается раскрытием кольца, что является неожиданным результатом. Образующиеся галоидангидриды при обработке первичными аминами дают амиды, которые легко циклизуются. Таким образом, здесь осуществляется переход от ДОФ к ОАФ с повышением валентности атома фосфора [202]:



С ДОФ осуществлялась и реакция Перкова, например [203]:



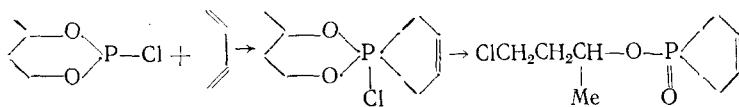
Заслуживает внимание взаимодействие 2-изоциано-ДОФ с электрофильными карбонильными соединениями [204—206]:



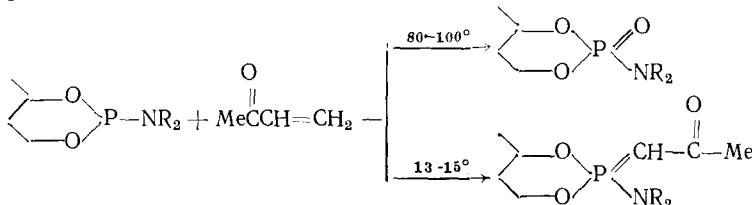
В то же время электрофильные карбонильные соединения с атомом галоида в  $\alpha$ -положении реагируют с 2-изоциано-ДОФ иначе, а именно по схеме Перкова, с раскрытием фосфоринанового кольца и сохранением изоциановой группы [207].

*Иные процессы.* Атом фосфора, входящий в диоксафосфоринановый цикл, является бифильным, благодаря чему возникает возможность присоединения к ДОФ биполярных или легко поляризуемых 1,3-гомо- и

-гетеродиеновых систем, например [208]:

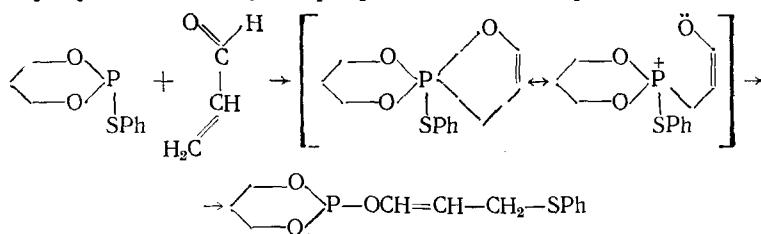


Заместитель у атома фосфора существенно влияет на реакцию. Так, амидогруппа препятствует присоединению алкадиенов. Однако 2-амидо-ДОФ могут присоединять полярные вещества, например,  $\alpha,\beta$ -непредельные кетоны. В этом случае в зависимости от температуры протекают разные реакции [209]:

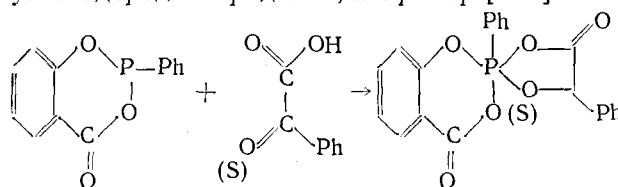


Далее циклический имид с избытком акролеина может превращаться по схеме Виттига в амид 1,3-бутиленфосфорной кислоты. Интересно отметить, что амиды 1,2-алкиленфосфористых кислот с метилвинилкетоном дают только спироизофосфолен.

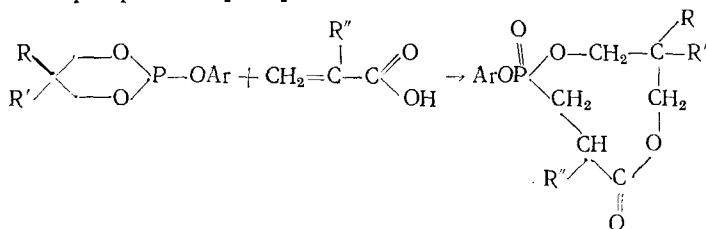
Если у атома фосфора в исходном ДОФ находится группа SR, то первично образующийся аддукт превращается своеобразно [210]:



Циклоприсоединение может не иметь дальнейшего химического развития при использовании ДОФ, содержащих у атома фосфора амидную группу<sup>7</sup> или углеводородный радикал, например [212]:



В то же время 2-арилокси-ДОФ с акриловыми кислотами дают макроциклические фосфонаты [214]:

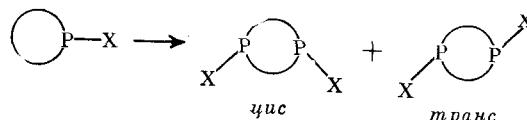


Эта внешне необычная реакция имеет рациональное объяснение. Процесс начинается с циклоприсоединения, затем происходит реорганизация интермедиата по арбузовской схеме. Далее, кислота расщепляет средний фосфит до гидрофосфорильного соединения ацилфосфитного типа.

<sup>7</sup> Подобный конечный результат отмечен при использовании двух эквивалентов электрофильных монокарбонильных соединений [213].

па, последний циклизуется по стандартному пути с образованием фосфор-углеродной связи.

Важной чертой химического поведения ДОФ является их способность к обратимому уплотнению при хранении. Этот процесс может приводить к ди-, три- и в общем случае олигомерам. Существенно, что уплотнение на каждом этапе приводит к появлению пар изомеров [215]:

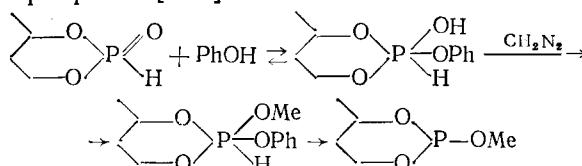


Исследование этого интересного превращения осуществлено с привлечением метода ЯМР. По мнению авторов работы, такое диспропорционирование является катализитическим процессом и ускоряется примесями кислых веществ, чаще всего хлоргидратами, обычно загрязняющими ДОФ. Если это так, то предупреждение диспропорционирования может быть достигнуто эффективной очисткой соединений.

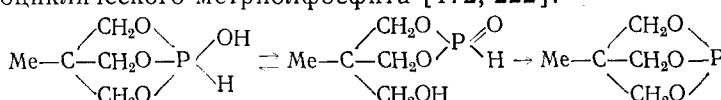
*Превращения гидрофосфорильных и тиогидрофосфорильных ДОФ.* ДОФ, содержащие прототропную функцию  $\text{P}^{\text{X}}\text{H}$ , активно изучаются, причем исследования сопровождаются острой дискуссией о влиянии цикла на химические свойства. В рамках этой дискуссии упомянутым веществам приписывалась особая повышенная кислотность [216—219]. Надежных экспериментов по этому поводу не сообщалось, тем не менее было показано, что гидрофосфорильные соединения в ряду ДОФ обладают некоторыми особенностями.

Остановимся сначала на основных свойствах циклических кислых фосфитов. Информация по этому вопросу получена при изучении *n*-фторфенольных комплексов. Показано, что аксиальная ориентация фосфорильной группы обеспечивает большую основность, чем экваториальная. Это согласуется с общим теоретическим анализом систем, рассмотренных в начале главы. В то же время установлено примерное соответствие по основности ДОФ и диалкилфосфитов. Тем не менее проведенные эксперименты продемонстрировали большое различие в циклических и открытых гидрофосфорильных соединениях. Первые, особенно обладающие экваториальной фосфорильной группой, существенно ассоциированы<sup>8</sup> в растворах, а вторые — нет [220].

Взаимодействие гидрофосфорильных ДОФ с протонодонорами, по-видимому, может заключаться не только в протонировании. Показано, что 1,3-бутиленфосфит после добавления фенола или воды начинает реагировать с диазометаном с образованием в конечном счете циклического среднего фосфита<sup>9</sup> [221]:



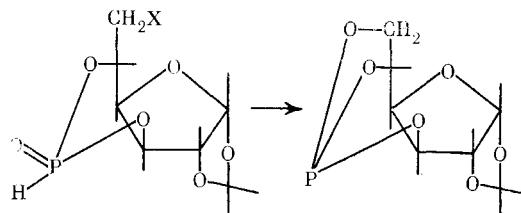
По-видимому, приведенная реакция родственна «аномальной» циклизации моноциклического метриолфосфита [172, 222]:



<sup>8</sup> Ассоциация может сопровождаться уплотнением этих веществ. Особенно легко олигомеризуются эфиры без заместителей в углеродной части кольца [42].

<sup>9</sup> Имеется указание, что *neo*-пентиленфосфит при 20—25° реагирует с дифенилдиазометаном, образуя дифенилметиленпентиленфосфит, который сразу же изомеризуется. Авторы работы [218] связывают это наблюдение с аномальной кислотностью исходного ДОФ. Альтернативным объяснением эксперимента служит схема, приведенная выше.

Вероятно, в данном случае в качестве существенного фактора выступает пространственное сближение функциональных групп, так как бензиловый эфир метриолфосфита также претерпевает подобную циклизацию. Пространственный фактор, безусловно, проявляется в очень легких внутримолекулярных алкилированиях, альтернативных синтезу Михаэлиса — Беккера [197, 223]:



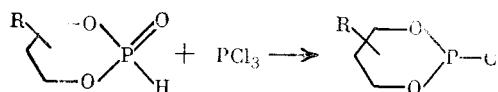
Реакция протекает легко либо в присутствии третичных аминов, либо при выдерживании вещества при несколько пониженном давлении. По своему химизму она напоминает внутримолекулярное алкилирование *бис*-( $\beta$ -хлорэтилфосфита) [224], но происходит значительно легче по причине пространственной предопределенности процесса из-за жесткости исходной системы.

Гидрофосфорильные ДОФ вступают в межмолекулярные процессы алкилирования ( $\alpha$ -окси-,  $\alpha$ -аминоалкилирования и др.), которые в значительной степени соответствуют аналогичным реакциям с открытыми системами. Поэтому мы ограничимся только цитированием некоторых типичных работ [225—227] и остановимся подробнее на стереохимии этих превращений. Впервые советские авторы [228] показали, что  $\alpha$ -оксиалкилирование проходит стереоизбирательно. Далее Мозбо дополнил это положение данными об особенностях реакции в присутствии кислот [226]. Наконец, совсем недавно [229] на основании структуры полученных веществ было показано, что реакции проходят с сохранением конфигурации фосфорного центра. Такой вывод открывает путь к стереонаправленному синтезу сложных фосфоринанов. Была исследована также кинетика взаимодействия изомерных форм фосфоринанов с различными карбонильными соединениями и установлена зависимость скоростей реакций от конфигурации фосфора в исходном веществе. Эта зависимость не является постоянной для всех альдегидов и кетонов [229].

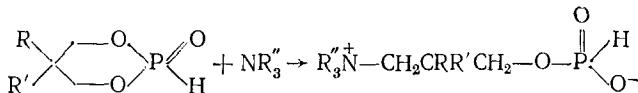
Гидрофосфорильные и тиогидрофосфорильные ДОФ, подобно нециклическим аналогам, окислительно модифицируются по Тодду — Аттертону и другими способами [5, 12, 40, 133, 230—234]. Однако для них характерны строгие стереохимические закономерности. Так они превращаются стереоизбирательно с сохранением конфигурации у атома фосфора [117, 228, 235]. Наиболее подробно этот вопрос обсужден в работе [229], где показано и различие в реакционной способности геометрически изомерных форм фосфитов, а также проанализированы возможные причины стереопомех в синтезе.

Представляет несомненный интерес сообщение о присоединении серы к 1,3-алкиленфосфитам [236], которое происходит легче, чем соответствующая реакция с диалкилфосфитами.

Необходимо указать еще на одну ценную химическую особенность гидрофосфорильных ДОФ. Известно, что диалкилфосфиты при взаимодействии с треххлористым фосфором дают хлорангидриды Меншуткина. В противоположность этому шестичленные алкиленфосфиты с треххлористым фосфором реагируют с сохранением основного скелета молекулы [237]:



Гидрофосфорильные ДОФ могут превращаться и за счет раскрытия шестичленного фосфитного цикла. Так при взаимодействии с третичными аминами они образуют бетаины [238]:



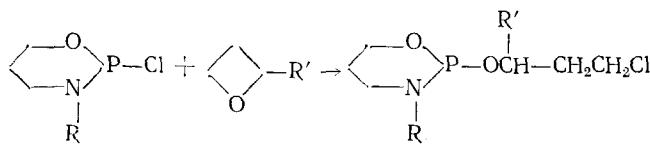
Отметим, что это алкилирование проходит в более жестких условиях, чем взаимодействие диалкилфосфитов с аминами.

Из других реакций, сопровождающихся изменением шестичленного цикла, назовем циклоолигомеризацию [42]. Наличие заместителей в углеродной части кольца препятствует этому процессу.

### б) 1,3,2-Оксаазафосфоринаны

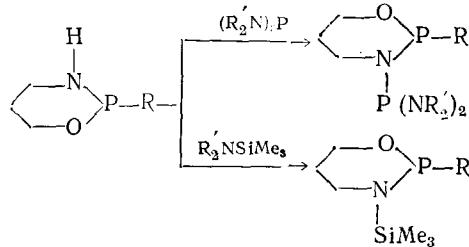
ОАФ исследованы меньше, но с ними осуществлены некоторые особые реакции, которые могут представить интерес для многих специалистов по химии фосфорорганических соединений.

Рассмотрим сначала обмен эзоциклических заместителей у атома фосфора. 2-Хлор-ОАФ при взаимодействии с вторичными аминами [57], солями карбоновых кислот [60], гидридом трибутилолова [64] и водой [239] обычным образом обменивают атом хлора на соответствующие группы. Аналогично осуществляется и реакция с эквимолярным количеством спирта [57, 60, 61, 71, 240]. Заметим, что использование избытка спирта недопустимо из-за возможности раскрытия цикла [62]. 2-Хлор-ОАФ превращаются в эфиры и при обработке оксетанами [240]:



В 2-Амидо-ОАФ стандартными методами обменивают амидогруппу на гидроксил [239] или алcoxил [57]. В реакции с о-аминофенолами замещение сопровождается присоединением [63].

Было показано, что ОАФ, обладающие внутрициклическим фрагментом  $-\text{NH}-\text{P}(\text{O})(\text{H})-$ , могут эффективно фосфорилироваться [241] и силицироваться [70] по азоту с использованием мягкодействующих реагентов:

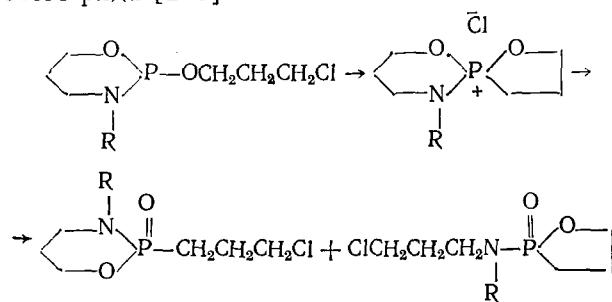


Легкость фосфорилирования сильно зависит от химической природы фосфамида: наличие у атома фосфора электроноакцепторных групп затрудняет, а донорных — облегчает процесс [241].

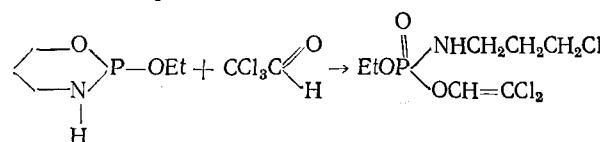
ОАФ образуют комплексы с переходными металлами, например платиной; полученные комплексы представляют интерес для онкологии [59]. ОАФ обычным образом окисляются [72, 242] и сульфуризуются [67]. Комбинация окисления глициеринсодержащих ОАФ с последующим раскрытием цикла открывает оригинальный путь получения важных для мембраниологии фосфолипидов [72].

Мало исследовано алкилирование ОАФ и подобные реакции. Сообщено о внутримолекулярном арбузовском взаимодействии  $\gamma$ -хлоралкиль-

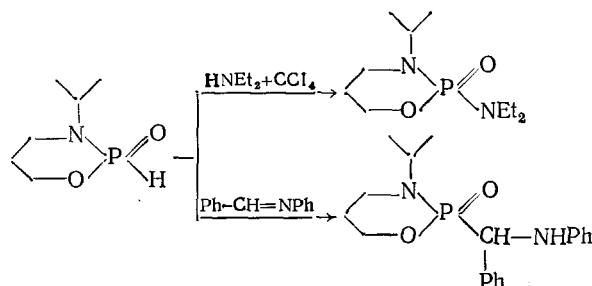
ных эфиров этого ряда [240]:



В цитируемой работе показана возможность двух направлений расщепления фосфоэфирных связей квазифосфониевого интермедиата. В другом сообщении [69], посвященном использованию реакции Перкова в ряду ОАФ, отмечен только один вариант деструктивной стадии, который представляется менее вероятным:



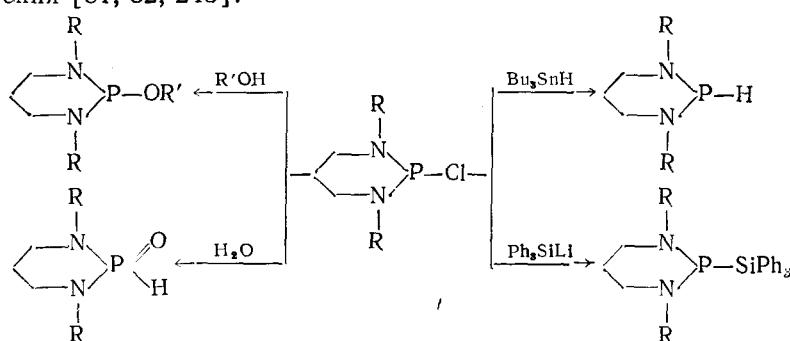
Гидрофосфорильные ОАФ вступают в обычные реакции окислительного фосфорилирования и аминоалкилирования [239]:



### г) 1,3,2-Диазафосфоринаны

Превращения ДАФ, как и ОАФ изучены еще мало, однако объем исследований в этом направлении растет, равно как и увеличивается научная значимость полученных результатов.

Серия исследований посвящена замене экзоциклических заместителей у атома фосфора. 2-Хлор-ДАФ разных типов при взаимодействии со спиртами в присутствии оснований образуют циклические эфироамиды [73, 75—78, 81] с солями карбоновых кислот — смешанные ангидриды [76, 77], с гидридом трибутилолова — циклические амиды фосфорноватистой кислоты [79, 110, 243], с трифенилсилиллитием — амидофосфосилициды [134], с водой — соответствующие гидрофосфорильные соединения [81, 82, 243]:

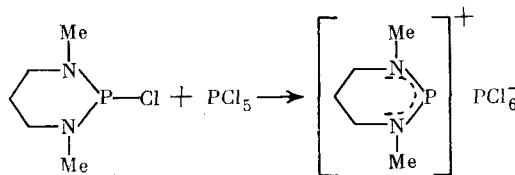


Более сложной оказалась реакция с вторичными аминами, которая с другими ДГФ всегда приводит к обычному результату. 2-Хлор-1,3-дифенил-ДАФ [78] и 2-хлор-1,3-диметил-4-оксо-ДАФ [81] со вторичными аминами с высокими выходами образуют циклические полные амиды фосфористой кислоты. В то же время 2-хлор-1,3-диалкил-ДАФ ведут себя в этой реакции иначе [75—77, 141]. Так, при фосфорилировании этиленимина и диметиламина наблюдается ожидаемое нуклеофильное замещение, но уже при фосфорилировании несколько более основного диэтиламина положительный результат не получен. Более того, попытка синтезировать искомый циклический триамид другим хлорангидридным методом дала совсем неожиданный результат [76, 77]<sup>10</sup>.

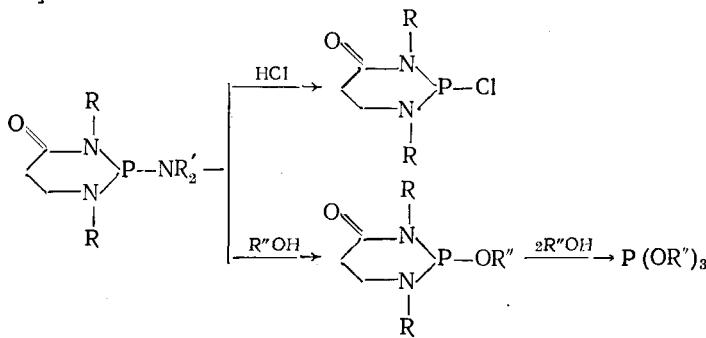
Отмеченное различие в фосфорилировании, по нашему мнению, связано с различной основностью ожидаемых продуктов реакции. N,N'-Дифенильные и особенно соединения, содержащие карбонильную группу, являются относительно слабыми основаниями по сравнению с N,N'-диалкильными производными:



Поэтому соединения последнего типа проявляют относительно более основные свойства чем триэтиламин и акцептируют хлористый водород с расщеплением эндоциклической P—N-связи и образованием 2-хлор-ДАФ. Если эта точка зрения верна, то мы можем констатировать, что в диазафосфоринановом цикле проявляется большее электронодонорное действие на атом фосфора, чем в открытых тетраалкилфосфодиамидных системах. Известным подтверждением гипотезы являются результаты масс-спектроскопического изучения 2-хлор-ДАФ и данные по взаимодействию их с пятихлористым фосфором [244]:



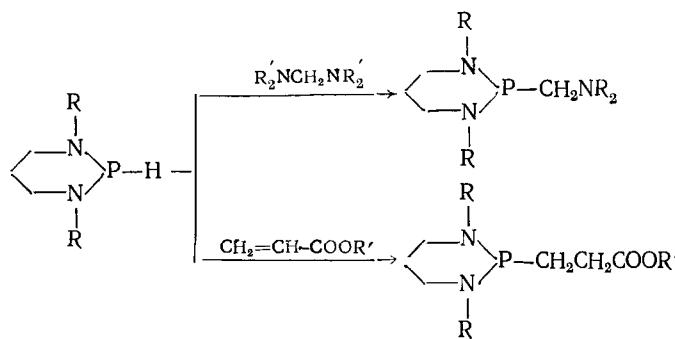
2-Амино-ДАФ использованы и в других реакциях замещения, например [78, 81]:



Заметим, что используемые агенты должны быть строго дозированы, так как при их избытке наблюдается деструкция и эндоциклических фосфамидных связей.

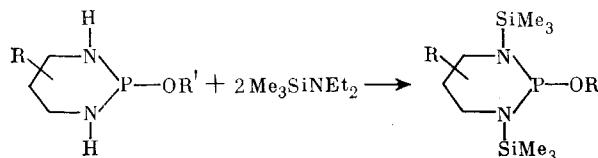
Реакция замещений и близкие к ним процессы описаны для 2-гидро-ДАФ [245]:

<sup>10</sup> Искомые триамиды успешно получаются не хлорангидридными методами [77].



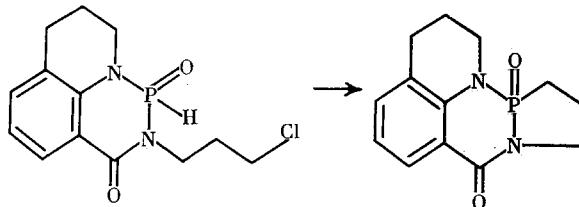
Эти реакции представляют большой интерес при получении сложных ДАФ и, по-видимому, имеют хорошую синтетическую перспективу.

Заканчивая рассмотрение реакций замещения, укажем на силирирование по азоту 1,3-дигидро-ДАФ [84]:



ДАФ склонны вступать в реакции, связанные с повышением валентности фосфора: окисление [75, 77], сульфуризация [77, 78] кватернизация [244]. К сожалению, еще не исследовалось комплексообразование ДАФ, что обедняет область химии комплексов переходных металлов с фосфорорганическими лигандами.

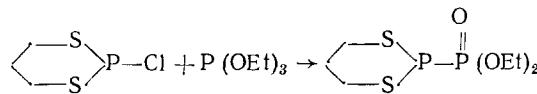
Гидрофосфорильные ДАФ исследованы относительно широко. Простейшие из них введены в окислительное фосфорилирование по Тодду-Аттертону [77, 81, 243] и аминоалкилирование [77, 81]. Недавно показаны оригинальные возможности алкилирования по Михаэлису — Беккеру (в том числе внутримолекулярного) би- и трициклических ДАФ с образованием довольно сложных систем [83]:



д) 1,3,2-Дитиафосфорианы

Меньше других ДГФ исследованы ДТФ, что, однако, не говорит о малом химическом значении этих соединений.

Реакции замещения у фосфора изучены, главным образом, на примерах 2-хлор-ДТФ. Хорошие результаты отмечены во взаимодействии со спиртами [86, 87]<sup>11</sup>, аминами [87, 246], меркаптанами [88], водой [247]. Осуществлены реакции Арбузова и Михаэлиса — Беккера [248, 249]:



2-Амидо-ДТФ хорошо реагируют с диалкилдитиофосфорными кислотами с образованием смешанных ангидридов [250]. Однако они обычным образом не фосфорилируют спирты, взятые в эквимолекулярных ко-

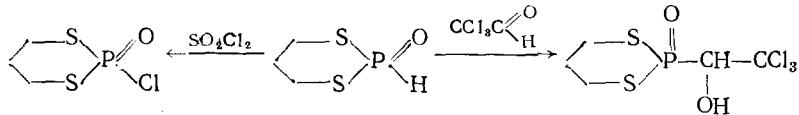
<sup>11</sup> С трет-бутиловым спиртом получается гидрофосфорильное соединение и изобутилен [87].

личествах. В этих случаях выделяется небольшое количество вторичного амина и получается триалкилфосфит [87].

ДТФ в отличие от других ДГФ плохо окисляются и сульфуризуются [87, 88, 91, 92, 250]. Их комплексообразование не изучалось.

Заслуживает специального рассмотрения поведение гидрофосфорильных ДТФ [247]. Их физические и химические свойства резко отличаются от свойств, присущих другим гидрофосфорильным ДГФ. В обычных условиях они представляют собой кристаллические вещества, очень плохо растворимые в большинстве растворителей. Это связано, по-видимому, с их димеризацией из-за повышенной кислотности.

Удалось осуществить хлорирование и некоторые другие превращения этих необычных гидрофосфорильных соединений, например [247]:

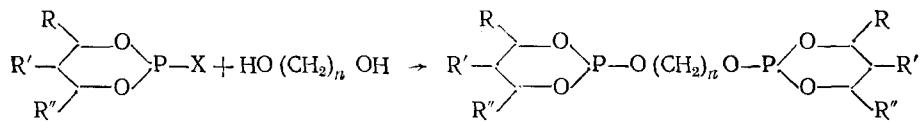


### III. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИГЕТЕРОФОСФОРИНАНЫ

По структурным признакам можно разделить все полициклические ДГФ на три самостоятельных класса: системы с изолированными кольцами, спираны и конденсированные полициклы. В химическом отношении эти классы соединений различаются между собой. Первые два из них по основным признакам напоминают моноциклические ДГФ, поэтому мы осветим вопросы химии этих веществ конспективно. В то же время конденсированные полициклы являются своеобразными системами и в связи с этим их синтез и химические свойства в настоящем обзоре анализируются подробнее.

#### 1. Полидигетерофосфоринаны с изолированными кольцами

Изучение этого класса соединений проведено только на уровне диоксафосфоринанов. Шестичленные циклические дифосфиты интересны уже тем, что они более устойчивы, чем их ациклические аналоги. Алкилен-бис-ДОФ получены путем фосфорилирования диолов 1,3-алкиленхлорфосфитами [251], -ацилфосфитами [252], -амидофосфитами [253] или фторэтилфосфитами [150]:



Наряду с обычными гликолями в реакцию вводились двухосновные фенолы [253], а также функционально замещенные системы, например, диангидросорбит [251].

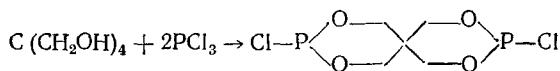
Из перечисленных фосфорилирующих средств наиболее удобными в экспериментальном отношении являются амиды. Эти реагенты использованы при фосфорилировании новолачных смол [254] и целлюлозы [255], благодаря чему были получены высокомолекулярные поли-ДОФ.

Ди- и поли-ДОФ по своей реакционной способности очень близки к обычным моноциклическим соединениям. Они без труда окисляются и присоединяют серу [251, 255], а также алкилируются по Арбузову и Перкову [255].

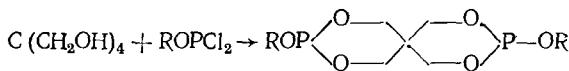
#### 2. Спиранные бис-дигетерофосфоринаны

До настоящего времени в литературе описаны только диоксафосфоринановые представители рассматриваемого класса соединений. Несмотря на структурные ограничения, объем проведенных работ достаточно велик. Это связано с практической важностью спиранных бис-ДОФ, среди которых найдены стабилизаторы [256—260] и модификаторы [261] полимеров, пластификаторы и смазочные масла [262], антипирены [111], пестициды [263].

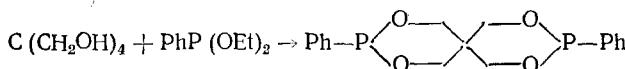
В основе получения спиранных *бис*-ДОФ лежит использование пентаэритрита. Этот доступный тетраол был введен во взаимодействие с треххлористым фосфором [264, 265]:



К сожалению, опубликованные методики очень лаконично излагают препаративное содержание опытов, и по-видимому, реально позволяют получать не совсем чистый дихлорангидрид. В литературе описано фосфорилирование пентаэритрита с хлорангидридами Меншуткина; в этом случае для связывания хлористого водорода необходимо применять третичный амин [266]:



Второй метод синтеза спиродифосфитной системы заключается в перэтерификации средних эфиров (чаще всего трифенилфосфита) пентаэритритом при молекулярном соотношении реагентов 2 : 1 [18, 256, 257, 266]. Аналогично взаимодействует диэтилфенилфосфонит с пентаэритритом [37]:



В ряде лабораторий начато исследование пространственной организации *спиро*-ди-ДОФ. Путем измерения дипольных моментов и констант Керра [37, 267, 268], спектров ЯМР [18] и методом рентгеноструктурного анализа [269] показано, что молекулы этих соединений имеют в своей основе два кресловидных цикла, по отношению к которым аллоксильная группа расположена аксиально, а амидогруппа — экваториально.

По линии химических превращений наиболее подробно исследован хлорангидрид пентаэритритдифосфористой кислоты. Это соединение при обработке спиртами [258, 266], меркаптанами [265],  $\alpha$ -окисями [111], изоцианатом натрия [270], аминами [268], обменивают атомы хлора на соответствующие нуклеофильные группы. При взаимодействии с муревиной кислотой [138] или *трет*-бутиловым спиртом [271] образуется *бис*-гидрофосфорильное соединение, а соответствующее *бис*-тиогидрофосфорильное соединение синтезировано при сульфидолизе соответствующего дихлорангидрида [272].

Среднефосфитные *спиро*-*бис*-ДОФ и некоторые родственные им вещества исследованы в реакциях окисления [266], сульфуризации [266, 270], алкилирования по Арбузову [262, 266]. Последнюю реакцию недавно предложено использовать для вулканизации фторкаучуков [261].

### 3. Конденсированные полидигетерофосфоринаны

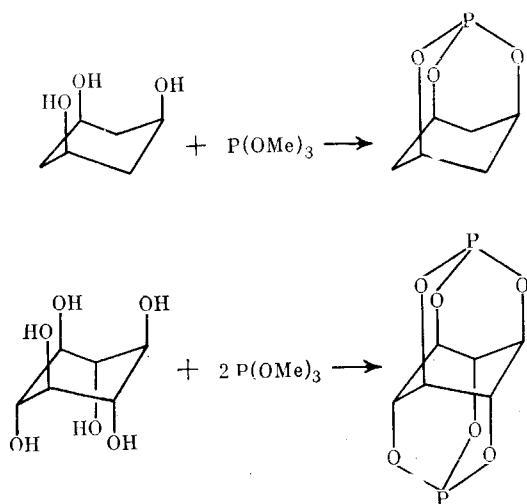
В настоящее время исследовано большое число конденсированных поли-ДГФ, имеющих наряду с одинаковыми и различные структурные элементы. Их целесообразно разделить на четыре группы: 1-фосфа-2,8,9-триоксаадамантаны, 1-фосфа-2,6,7-тригетеробицикло-[2,2,2]-октаны, 1-фосфа-2,7,8-гетеробицикло-[3,2,1]-октаны; четвертая группа формально объединяет другие еще мало исследованные системы.

#### а) 1-Фосфа-2,8,9-триоксаадамантаны

В настоящее время известны два соединения этой группы: флороглюцитфосфит и сциллитдифосфит. Молекулы этих веществ представля-

ют собой системы, ограниченные диоксафторинановыми кольцами, находящимися в конформации кресла. Это обстоятельство определяет большую устойчивость веществ и ряд других особенностей [273, 274].

Для получения фтороглюцитфосфита и сциллитдифосфита предложено использовать метод переэтерификации:



В первом случае выход составляет 93% [275], а во втором — только несколько процентов [276]. По-видимому, низкий выход сциллитдифосфита определяется плохой совместимостью реагентов при фосфорилировании.

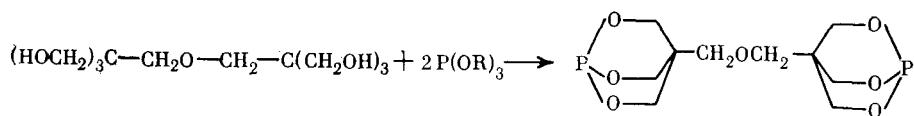
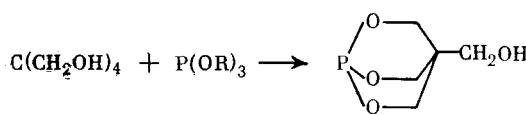
Химические свойства рассматриваемых эфиров исследованы мало. Показано, что фтороглюцитфосфит протонируется в газовой фазе [154], образует комплексы с палладием, платиной и никелем, медью и серебром [277], вступает в реакцию Арбузова (можно выделить промежуточно образующееся квазифосфониевое соединение) [275] и окисляется перекисью бензоила до соответствующего фосфата [278]. Изучена также реакция этого фосфита с озоном [274]. Наконец, в литературе рассмотрен гидролиз 1-фосфа-2,8,9-триоксаадамантина, заключающийся в расщеплении одной из эфирных связей с образованием бициклического гидрофосфорильного соединения, которое образует металлические комплексы, активирующие фосфорный центр в нуклеофильных превращениях [172].

### б) 1-Фосфа-2,6,7-тригетеробицикло-[2,2,2]-октаны

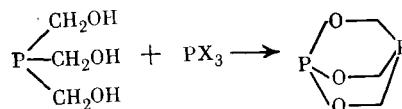
Эта группа соединений является наиболее многочисленной и изученной среди всех конденсированных поли-ДГФ. Она включает фосфитные, тиофосфитные и амидофосфитные системы, обладающие рядом особенностей. К сожалению, степень изученности названных видов бициклов различна и поэтому пока еще трудно провести обстоятельные сопоставления их свойств.

Для получения 1-фосфа-2,6,7-триоксабицикло-[2,2,2]-октанов используют фосфорилирование 1,1,1-триметилолалканов и родственных соединений. В качестве фосфорилирующих средств применяют треххлористый фосфор [279, 280], простейшие средние фосфиты [281—283], триамиды фосфористой кислоты [284] и ацилфосфиты [252]. Простота методов синтеза этих соединений, а также доступность исходных триолов, объясняют интерес химиков-технологов к 1-фосфа-2,6,7-триоксабицикло-[2,2,2]-октанам, в частности, к возможности использования их как стабилизаторов материалов [281].

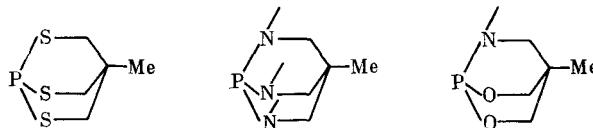
Аналогично фосфорилируется пентаэритрит [266, 285] и бис-пентаэритрит [285], образуя каркасные системы:



В последние годы рассматриваемые реакции распространены на фосфорилирование триметилолфосфина, причем получен фосфинофосфит-1,4-дифосфа-2,6,7-триоксицикло-[2,2,2]-октан [286]:



Кроме этого, подобные конденсации осуществлены с тритиометилолэтаном [287], три(метиламинометил)этаном [183, 288, 289] и диметилолметиламинометилэтаном [289]. Таким образом, синтезированы бициклические фосфоринаны, содержащие серу и азот.



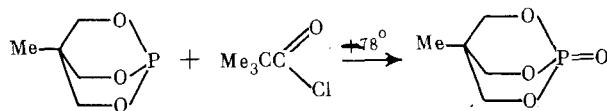
Наконец, на основе 1,2-диметилгидразина получен 2,3,5,6,7,8-гексаазабицикло-[2,2,2]-октан, имеющий в своей основе неорганический скелет [288].

В структурном отношении фосфатригетеробициклооктаны во многом аналогичны рассмотренным выше фосфатриоксаадамантанам — в каждом отдельном случае объемные молекулы веществ ограничены 1,3,2-дигетерофосфоринановыми циклами, отличающимися между собой. Так, в фосфатригетеробициклооктанах проявляется существенная заслоненность связей и, как следствие этого, в молекулах веществ по разному реализуется взаимная ориентация связей вицинальной системы  $P—O—C—H$  [273]. Сопоставление спектральных свойств комплексов рассматриваемых соединений проведено в работе [273]. Обратимся к химическому поведению 1-фосфа-2,6,7-тригетеробицикло-[2,2,2]-октанов. Наиболее подробно исследованы соответствующие 2,6,7-триокса-производные. Они являются заметно более слабыми основаниями, чем моноциклические ДОФ и фосфатриоксаадамантан. Такой вывод основывается на изучении потенциалов ионизации методом фотоэлектронной спектроскопии [97, 99, 290] и сродства к протону в газовой фазе (ион-циклотронный резонанс) [154], а также на основании изучения устойчивости комплексов с фенолом [291] и спектральных свойств продуктов протонирования [156, 158, 292], а также боратных [155] и никелевых [160] комплексов. Все эти данные свидетельствуют об относительно высоком  $s$ -характере неподеленной пары электронов атома фосфора в 1-фосфа-2,6,7-триокса-бицикло-[2,2,2]-октанах. Тем не менее эти фосфиты легко образуют комплексы со многими металлами: медью и серебром [277, 293], молибденом [164], марганцем [294], рением [295], кобальтом [166, 167, 296, 297], никелем [165, 296, 298], железом [296, 299, 300], платиной и палладием [277, 301].

Некоторые из перечисленных комплексов имеют техническое значение как стабилизаторы олефинов [164] или катализаторы изомеризации и олигомеризации непредельных соединений [165, 302—304].

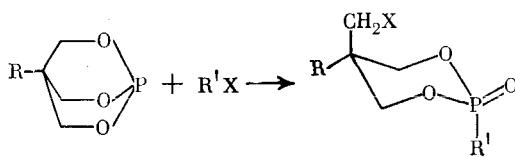
1-Фосфа-2,6,7-триоксабицикло-[2,2,2]-октаны обычным образом окис-

ляются до фосфатов [266, 278, 279, 305]. В этой хорошо изученной в ряду средних фосфитов реакции есть несколько новых наблюдений: обнаружена возможность использовать в качестве окислителя перекись водорода [279] и хлорангидрид пивалоиновой кислоты [306]:

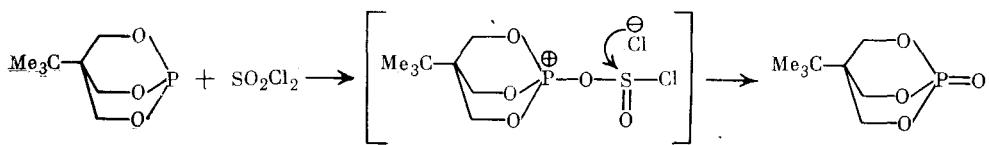


Установлено, что метриол и этиолфосфиты с озоном образуют устойчивые озониды, распадающиеся при нагревании до соответствующих бициклических фосфатов и синглетного кислорода [274, 305]. Сделан вывод о препартивной перспективности таких озонидов [305]. Наряду с окислением исследованы сульфуризация [266, 307, 308], селенизация [308] и иминирование [286].

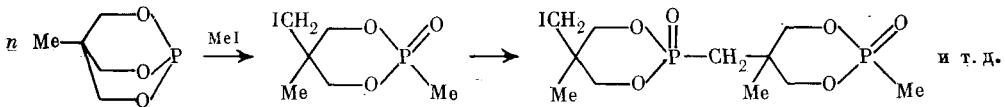
В реакции алкилирования по Арбузову рассматриваемые средние фосфиты проявляют стереоизбирательность [275]:



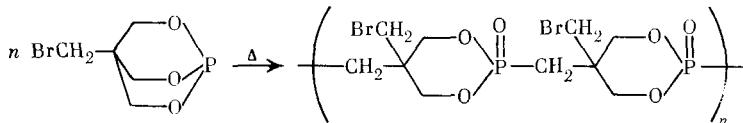
Аналогично протекает реакция с сульфенхлоридами [309], хлорами-нами [309, 310], бромом [172], хлором и хлористым сульфурилом [172, 309, 310]. В последнем случае отмечена возможность иного направления реакций, если использовать бициклофосфит с третичным бутильным радикалом в положении С(4). Этот объемный радикал препятствует традиционной атаке аниона по ключевому атому углерода и поэтому реализуется его атака по сульфоксидной группе и в конечном счете образуется средний фосфат, т. е. происходит окисление [311]:



Реакция Арбузова и родственные ей процессы предложено использовать для получения негорючих фосфорсодержащих полимеров. Так при взаимодействии метриолфосфита с катализитическим количеством иодистого метила образуется полифосфонат [312]:

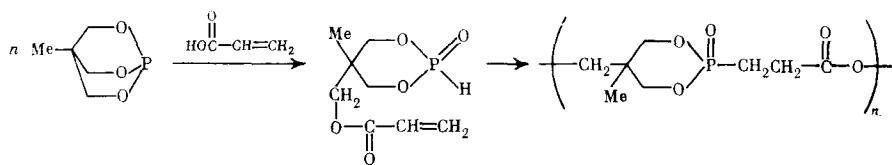


Другой полифосфонат получен при автоалкилировании бромметриолфосфита [280]:



Подобно полимеризуется пентаэритритфосфит, и полученный полифосфонат при гидролизе дает  $\beta,\beta,\beta$ - trimетилолэтилфосфоновую кислоту [313].

Интересна сополимеризация метриолфосфита с акриловой кислотой [314]:



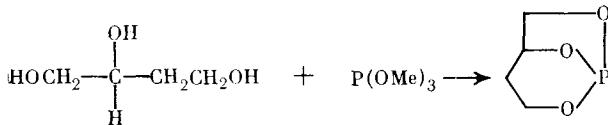
В литературе уделено большое внимание гидролизу 1-фосфа-2,6,7-триоксабицикло[2,2,2]-октанов и показано, что эти вещества более устойчивы к гидролизу и ацидолизу, чем обычные средние фосфиты [41]. Однако удалось осуществить гидролиз на примере метриолфосфита [172] и пентаэритрифосфита [315]. В первом случае выделение продуктов гидролиза связано с большими трудностями, поэтому предложено реакционную смесь подвергать полному силилированию с получением двух силилфосфитов [172]. По-видимому, бициклические фосфиты гидролизуются не по традиционной арбузовской схеме, что еще раз подчеркивает их химическое своеобразие.

Фосфабициклооктаны, содержащие в своем составе не кислород, а азот исследованы еще мало и данные, необходимые для аргументированного сопоставления их природы с природой родственных систем, еще только накапливаются. Все же укажем, что в литературе описаны результаты рентгеноструктурного исследования [288], дипольные моменты и спектры ЯМР [316], данные фотоэлектронной спектроскопии [317]. Осуществлены окислительные реакции [183], иминирование [318], комплексообразование [319].

### в) 1-Фосфа-2,7,8-тригетеробицикло-[3,2,1]-октаны

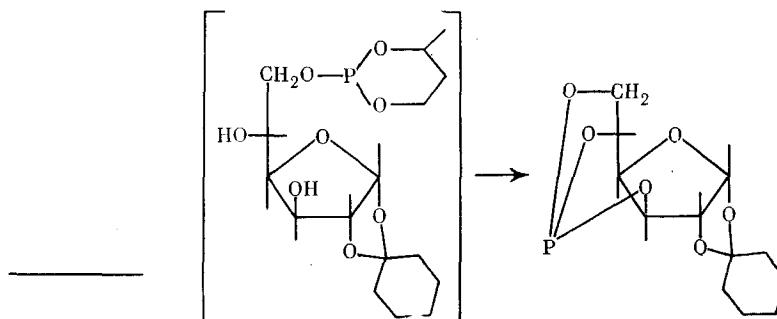
Изучение этого ряда соединений начато с простейших фосфитов, а далее распространено на сложные фосфорилированные углеводы.

1,2,4-Триоксибутан и его 2,2-диметильное производное легко фосфорилируется треххлористым фосфором [320], trimетилфосфитом [320, 321] или гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты [284, 320] с образованием 1-фосфа-2,7,8-триоксабицикло-[3,2,1]-октанов, например:



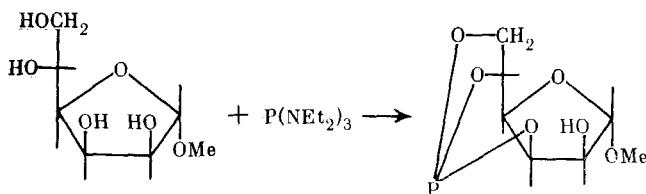
Структура и конформация фосфитов исследованы методом ПМР [18, 322].

В более поздних работах показано, что 1,2-алкилиденглюкофуранозы, молекулы которых включают фрагмент 1,2,4-триола, фосфорилируются аналогично триамидами [284, 323] и трифениловым эфиром [324] фосфористой кислоты. Очень оригинальным синтезом является внутримолекулярная переэтерификация легко осуществляемая при 20°C [325]:



Строение таких соединений доказано методами рентгеноструктурного анализа [326] ПМР и ЯМР  $^{13}\text{C}$  [234]. Важным выводом этого исследования является установление существенного уменьшения по сравнению с обычными значениями валентных углов ОРО.

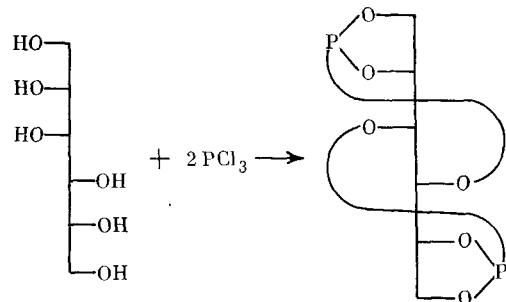
Кроме упомянутых углеводных триолов в реакцию с гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты введена серия соответствующих тетраолов. При этом показано, что если в молекуле гексафуранозы имеются гидроксилы в положении C(3), C(5), C(6) с «глюкозной конфигурацией», то именно они (а не четвертый гидроксил) вступают в реакцию [327]. Сказанное можно иллюстрировать следующим синтезом:



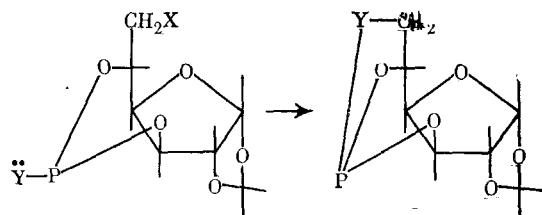
Из приведенного материала можно сделать вывод, что адаптированная к структуре гексафураноз системе 1-фосфа-2,7,8-триоксабицикло-[3,2,1]-октана обладает особой устойчивостью.

Аналогично упомянутым сахарам фосфорилируются и 6-алкил(арил)-амино-6-дезокси-1,2-изопропилиденглюкофуранозы, 3-бензоиламино-3-дезокси-1,2-изопропилиденглюкофуранозы [328], а также соответствующие меркаптоизопропиловые [329, 330]. При этом синтезирована серия амидо- и тиобициклофосфитов ряда 1,2-изопропилиденглюкофураноз.

Более сложный случай фосфорилирования отмечен при взаимодействии гексаола сорбита с треххлористым фосфором. В качестве одного из продуктов реакции выделен бис-бициклофосфит, молекулы которого содержат два 1-фосфа-2,7,8-триокса-[3,2,1]-октановых фрагмента [331]:



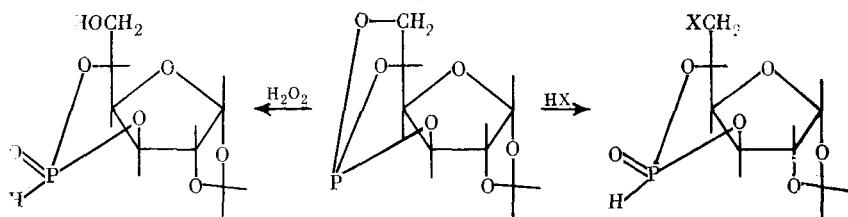
Вторым способом получения бициклофосфитов, амидо- и тиофосфитов 1,2-алкилиденглюкофураноз являются стереоконтролируемые конденсации [197, 198, 330]:



В плане химических превращений рассматриваемые 1-фосфа-2,3,7-триоксабицикло-[3,2,1]-октаны характеризуются важными особенностями, которые определяются геометрией молекул, а именно снижением против обычного размеров валентных углов ОРО. Как следствие такого уменьшения, значительно повышается *s*-характер неподеленной пары электронов атома фосфора, что в свою очередь понижает основность и циклофильность этого атома. Сказанное подтверждается эксперимен-

тально путем сопоставления льюисовской основности [160] и протонирования в газовой и жидкой фазах [154, 156] различных средних фосфитов. Следует отметить, что 1-фосфа-2,3,7-триоксабицикло-[3,2,1]-октаны не окисляются сильными окислителями [320, 323, 325], не присоединяют серу [323], с большим трудом алкилируются по Арбузову [320, 324, 325]. В то же время они очень легко окислительно галогенируются хлором и бромом [323]. Реакция протекает через стадию образования аддукта с пентаковалентным атомом фосфора [323]. По-видимому, так же происходит и очень мягкое взаимодействие с хлораминами [320].

Рассматриваемые бициклофосфиты не реагируют с обычными сильными кислотами, но легко раскрывают циклы при действии хлористого и особенно бромистого водорода в неполярной среде, а также при действии перекиси водорода [197]:

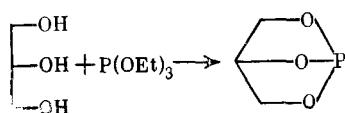


Укажем, что другие виды ДГФ с перекисью водорода окисляются без раскрытия циклов, т. е. мы можем отметить случай существенного влияния геометрии фосфита на его реакционную способность.

Амино- и тиоциклофосфиты 1,2-алкилidenглюкофураноз исследованы мало. Показано, что они легко подвергаются метанолизу с образованием триметилфосфита и соответствующего сахара [328, 329, 330]. Представляет интерес хлорирование тиофосфитов [329, 330].

### г) Другие конденсированные полидигетерофосфоринаны

Выше было показано, что переход от 1-фосфа-2,6,7-триоксабицикло-[2,2,2]-октанов к 1-фосфа-2,7,8-триоксабицикло-[3,2,1]-октанам связан с уменьшением валентных углов ОРО и, как следствие этого, с существенным изменением химических свойств веществ. Еще большая деформация фосфитных валентных углов должна быть у 1-фосфа-2,6,7-триоксабицикло-[2,2,1]-гептанов. Простейшее соединение этого ряда синтезировано фосфорилированием глицерина триэтилфосфитом [332]:

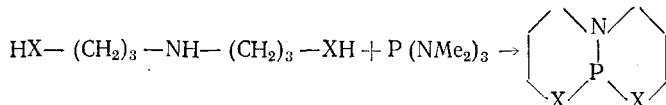


Строение вещества было недавно подтверждено методом электронографии, при этом показано, что в мостиковой структуре связи С—О и Р—О длиннее, чем в фосфоринановой [333]. Из этого следует вывод о большей химической лабильности мостикового фрагмента в реакциях, связанных с раскрытием циклической системы. Однако такое заключение противоречит данным работы [334], которая сообщает о противоположном раскрытии бицикла в реакции с треххлористым фосфором.

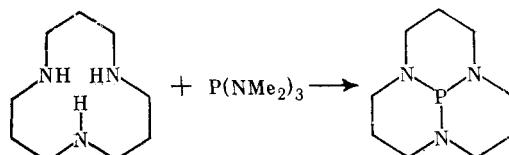
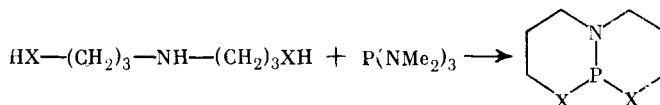
В бициклическом фосфите глицерина валентные углы ОРО сжаты по сравнению с углами выше рассмотренных бициклов [333]. Вследствие этого бициклофосфит глицерина является очень слабым нуклеофилом [278].

Особые структурные мотивы могут проявиться при создании конденсированных ДГФ, в молекулах которых содержатся атомы трехвалентного азота. Линейные вторичные аминодиолы [335] и триамины [336] при взаимодействии с триамидаами фосфористой кислоты дают ориги-

нальные бициклические ДГФ.



Аналогично фосфорилируется *трист-(1,3-пропилен)-триамин* [337]:



Эта реакция распространена и на циклические триамиды [336, 338].

\* \* \*

Подводя общий итог отметим два основных вывода. Первый касается доступности рассматриваемых веществ и заключается в том, что к настоящему времени предложены простые методы получения различных типов и классов ДГФ. Благодаря этому существенно расширились синтетико-структурные возможности химии трехвалентного фосфора и создалась прочная база для решения важных практических задач.

Второй вывод относится к области реакционной способности ДГФ. Показана высокая синтетическая ценность ДГФ и установлены принципиальные различия между ними и соответствующими ациклическими производными. Известно, что диалкилхлорфосфиты, амидофосфиты и соединения подобного типа склонны к диспропорционированию и поэтому не во всех превращениях получены хорошие результаты. Отмеченное обстоятельство, а также конформационное своеобразие ДГФ способствуют более перспективным количественным исследованиям реакционной способности этих соединений по сравнению с их нециклическими аналогами. По-видимому, ДГФ более корректно использовать при изучении электронного влияния заместителей, связанных с атомом трехвалентного фосфора и при рассмотрении других актуальных проблем физической фосфорорганической химии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Арбузов А. Е., Зороастрова В. М., Ризположенский Н. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1948, № 2, с. 208.
2. Lucas H. J., Mitchell F. W., Scully C. N. J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 5491.
3. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. 630 с.
4. Oswald A. A. Canad. J. Chem., 1959, v. 37, p. 1498.
5. Edmundson R. S. Chem. and Ind., 1965, p. 1220.
6. Богатский А. В., Колесник А. А., Самитов Ю. Д. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 1105.
7. Ницантьев Э. Е., Миллиареси Е. Е., Ручкина Н. Г. Там же, 1981, т. 51, с. 1528.
8. Разумова Н. А., Евтихов Ж. Л., Петров А. А. Там же, 1968, т. 38, с. 1117.
9. Арбузов Б. А., Катаев В. Е., Аришинова Р. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2450.
10. Costisella B., Cross H. J. Prakt. Chem., 1972, v. 314, p. 532.
11. Богатский А. В., Бутова Т. Д., Колесник А. А., Сабирова Р. А. Химия гетероциклических соедин., 1965, с. 474.
12. Предводителев Д. А., Чукбар Т. Г., Зеленева Т. П., Ницантьев Э. Е. Ж. орган. химии, 1981, т. 17, с. 1305.
13. Neda J., Vilceanu R. Rev. Chim., 1980, v. 31, p. 1053.
14. Taylor E. P. J. Pharm. and Pharmacol., 1953, v. 5, p. 254.
15. Ницантьев Э. Е., Коротеев М. П., Пугашова Н. М. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 1900.

16. Bodkin C. L., Simpson P. J. Chem. Soc., B, 1971, p. 1136.
17. Зарипова Н. М., Наумов В. А. Ж. структ. химии, 1973, т. 14, с. 588.
18. White D. W., Bertrand R. D., McEwen G. K., Verkade J. G. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 7125.
19. Нифантьев Э. Е., Борисенко А. А., Сергеев Н. М. Докл. АН СССР, 1973, т. 208, № 3, с. 651.
20. Arbusov B. A., Arshinova R. P., Vulfson S. G. Phosphorus, 1974, p. 626.
21. Сабирова Р. А., Несторов Л. В. Ж. общ. химии, 1961, т. 31, с. 897.
22. Cragg G., Davidowitz B., Giles R., Haines R. Chem. Commun., 1977, p. 569.
23. Вознесенская А. Х., Разумова Н. А. Ж. общ. химии, 1969, т. 39, с. 387.
24. Арбузов Б. А., Аршинова Р. П., Гусеева Т. А. Там же, 1975, т. 45, с. 1432.
25. Нифантьев Э. Б., Коротеев М. П., Пугашиова Н. М. Там же, 1977, т. 47, с. 2633.
26. Нифантьев Э. Е., Легин Г. Я., Сорокина С. Ф., Борисенко А. А. Там же, 1979, т. 49, с. 2627.
27. Петров К. А., Нифантьев З. Е., Сопикова И. И. Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 685.
28. Bentruide W., Han-Wan Tan, Yee K. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 573.
29. Makaijame T., Fujisawa T., Tamura Y., Yokota Y. J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 2572.
30. Bentruide W., Yee K., Bertrand R., Grant D. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 797.
31. Cragg G. M., Davidowitz B., Fazakerley G. V., Nassimbeni L. R. Chem. Commun., 1978, p. 510.
32. Пат. США 3205250 (1965); РЖХим., 1967, 12Н93.
33. Mikolajczyk M. Chem. Commun., 1969, p. 1221.
34. Mosbo J. A., Verkade J. G. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, № 14, p. 4659.
35. Макарова Н. А., Мукменев Э. Т., Арбузов Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, № 8, с. 1849.
36. Аршинова Р. П., Губайдуллин Р. Н., Мукменев Э. Т. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 2661.
37. Аршинова Р. П., Губайдуллин Р. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 7, с. 1518.
38. Нифантьев Э. Е., Борисенко А. А., Насоновский И. С., Докл. АН СССР, 1971, т. 196, с. 121.
39. Нифантьев Э. Е., Насоновский И. С., Борисенко А. А. Ж. общ. химии, 1971, т. 41, с. 2368.
40. Nifant'ev E. E., Elepina L. T., Borisenko A. A., Koroteev M. P., Aslanov L. A. Phosphorus, 1979, v. 5, p. 315.
41. Петрова И. М., Зык Н. В., Нифантьев Э. Е. Вестн. Моск. ун-та, Сер. хим., 1971, № 4, с. 433.
42. Нифантьев Э. Е., Насоновский И. С. Ж. орган. химии, 1975, т. 11, с. 2206.
43. Saenger W., Mikolajczyk M. Chem. Ber., 1973, B. 106, S. 3519.
44. Насоновский И. С., Крючков А. А., Нифантьев Э. Е. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 724.
45. Bentruide W. G., Han-Wan Tan. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 8222.
46. Предводителев Д. А., Чукбар Т. Г., Нифантьев Э. Е. Ж. орган. химии, 1981, т. 17, с. 1547.
47. Bajwa G. S., Bentruide W. G. Tetrahedron Letters, 1978, p. 421.
48. Baschung G., Kvita V. Angew. Chem., 1973, B. 85, S. 44.
49. Bartczak T. J., Christensen A., Kinias R., Stec W. J. Tetrahedron Letters, 1975, p. 3243.
50. Stec W., Okruszek A. J. Chem. Soc., Perkin I, 1975, p. 1828.
51. Cogne A., Guimaraes A., Martin J. Org. Magn. Res., 1974, v. 6, p. 629.
52. Нифантьев Э. Е., Борисенко А. А. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 482.
53. Нифантьев Э. Е., Предводителев Д. А., Тусеев А. П., Грачев М. К., Золотов М. А. Там же, 1980, т. 50, с. 1702.
54. Андрианова И. П., Нифантьев Э. Е. Авт. свид. СССР 483397 (1975); Бюл. изобр., 1975, № 33, с. 50.
55. Пат. США 3175250 (1965); РЖХим., 1966, 15Н521.
56. Нифантьев Э. Е., Предводителев Д. А., Грачев М. К. Авт. свид. СССР 469710 (1973); Бюл. изобр., 1975, № 17, с. 69.
57. Нифантьев Э. Е., Предводителев Д. А., Грачев М. К. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 477.
58. Нуретдинов И. А., Нуретдинова О. Н., Сафин И. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 4, с. 950.
59. Okruszek A., Verkade J. G. Phosphorus, 1979, v. 7, p. 235.
60. Сабирова Р. А., Несторов Л. В. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 732.
61. Шишкин В. Е., Сиганова Г. В., Юхно Ю. М. Там же, 1977, т. 47, с. 225.
62. Пудовик М. А., Шульгинина О. С., Иванова Л. К. Там же, 1974, т. 44, с. 501.
63. Minoz A., Garriques B., Wolf R. Phosphorus, 1978, v. 4, p. 47.
64. Нифантьев Э. Е., Борисенко А. А., Сорокина С. Ф., Грачев М. К. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 2474.
65. Курочкин В. В., Завалишина А. И., Сорокина С. Ф., Нифантьев Э. Е. Там же, 1979, т. 49, с. 711.
66. Гречкин Н. П., Шагудиллин Р. Р., Губанова Г. С. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1968, № 8, с. 1797.
67. Мизрах Л. И., Полонская Л. Ю., Козлова Л. Н. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 1469.
68. Пудовик М. А., Терентьева С. А., Медведева М. Д., Пудовик А. Н. Там же, 1973, т. 43, с. 679.
69. Пудовик А. Н., Пудовик М. А., Иванова Л. К. Там же, 1971, т. 41, с. 2180.
70. Пудовик М. А., Морозова Н. П., Медведева М. Д., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1978, № 7, с. 1637.

71. Грачев М. К., Предводителев Д. А., Нифантьев Э. Е. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 1677.

72. Нифантьев Э. Е., Предводителев Д. А., Грачев М. К. Биоорган. химия, 1977, т. 3, с. 68.

73. Hutchins R. O., Marjanoff B. E., Albran J. P. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 9151.

74. Комлев И. В., Завалишина А. И., Черникович И. П. Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 802.

75. Mosbo J. A. Tetrahedron Letters, 1976, p. 4789.

76. Нифантьев Э. Е., Завалишина А. И., Сорокина С. Ф. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 1960.

77. Нифантьев Э. Е., Завалишина А. И., Борисенко А. А., Смирнова Е. И. Там же, 1979, т. 49, с. 64.

78. Смирнова Е. И., Завалишина А. И., Борисенко А. А. Там же, 1981, т. 51, с. 1956.

79. Нифантьев Э. Е., Борисенко А. А., Завалишина А. И., Сорокина С. Ф. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, с. 881.

80. Белов Н. В., Илюхин В. В., Калинин В. Р., Завалишина А. И. Там же, 1981, т. 258, с. 344.

81. Nifantiev E. E., Zavalishina A. I., Smirnova E. I. Phosphorus, 1981, v. 10, p. 261.

82. Coppola G. M., Mansukhani R. L. J. Heterocycl. Chem., 1978, v. 15, p. 1169.

83. Coppola G. M. Ibid., 1979, v. 16, p. 897.

84. Нифантьев Э. Е., Завалишина А. И., Курочкин В. В. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 474.

85. Голубин Г. С., Федоров С. Г., Никитина Г. С., Смирнова Н. А. Там же, 1974, т. 44, с. 2668.

86. Пат. США 4140514 (1979); РЖХим., 1979, 21О362.

87. Нифантьев Э. Е., Завалишина А. И., Сорокина С. Ф., Благовещенский В. С. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 1694.

88. Благовещенский В. С., Нифантьев Э. Е., Яковлева О. П. Вестн. Моск. ун-та. Сер. хим., 1975, № 2, с. 227.

89. Hutchins R. O., Marjanoff B. E. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 3266.

90. Bergesen K. Acta Chem. Scand., A, 1975, v. 29, p. 567.

91. Dutasta J. P., Martin J., Robert J. B. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 1662.

92. Marjanoff B. E., Hutchins R. O. Ibid., 1977, v. 42, p. 1022.

93. Marjanoff B. E., McPhail A. T., Hutchins R. O. J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 4432.

94. Martin J., Robert J. B. Org. Magn. Res., 1975, v. 7, p. 76.

95. Борисенко А. А., Сорокина С. Ф., Завалишина А. И. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 1251.

96. Аришнова Р. П. Там же, 1981, т. 51, с. 1007.

97. Hudson R. F., Verkade J. G. Tetrahedron Letters, 1975, p. 3231.

98. Зверев В. В., Виллем Я. Я., Аришнова Р. П. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, с. 1412.

99. Аришнова Р. П., Зверев В. В., Виллем Я. Я., Виллем Н. В. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 1757.

100. Аришнова Р. П. Докл. АН СССР, 1978, т. 238, с. 859.

101. Aksnes G., Eriksen R., Mellingen K. Acta Chem. Scand., 1967, v. 21, p. 1028.

102. Chang L. L., Denney D. Z. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 782.

103. Нуретдинова О. Н., Аношина Н. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 10, с. 2382.

104. Арубузов Б. А., Аришнова Р. П., Сорокина Т. Д., Резимов А. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 9, с. 2006.

105. Пат. США 4195016 (1980); РЖХим., 1981, 1Н135.

106. Нифантьев Э. Е., Предводителев Д. А., Аларкон Х. Х. Ж. орган. химии, 1978, т. 14, с. 63.

107. Предводителев Д. А., Грачев М. К., Галахов М. В., Нифантьев Э. Е. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 285.

108. Нифантьев Э. Е., Предводителев Д. А., Грачев М. К., Шин В. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 595.

109. Denney D. Z., Denney D. B. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 1830.

110. Nifantiev E. E., Sorokina S. F., Borisenko A. A., Zavalishina A. I., Vorobjeva L. A. Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 3183.

111. Яп. пат. 549178 (1979); РЖХим., 1980, 8Н83.

112. Арубузов Б. А., Никонова Л. З., Нуретдинова О. Н., Аношина Н. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 2, с. 473.

113. Okruszek A., Stec W. Z. Naturforsch., B, 30, S. 430.

114. Арубузов А. Е., Зорбастро娃 В. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1952, № 5, с. 789.

115. Нифантьев Э. Е., Иванова Н. Л., Предводителев Д. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 228, с. 357.

116. Гилляров В. А., Тихонова М. А., Щербак Т. М., Кабачник М. И. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 1438.

117. Bodkin C. L., Simpson P. J. Chem. Soc., Perkin II, 1973, № 5, p. 676.

118. Нифантьев Э. Е., Бебих Г. Ф., Сакодынская Т. П. Ж. общ. химии, 1971, т. 41, с. 2011.

119. Борисов Е. В., Ахлебинин А. К., Нифантьев Э. Е. Там же, 1981, т. 51, с. 473.

120. Петров К. А., Нифантьев Э. Е., Сопникова И. И. Докл. АН СССР, 1963, т. 151, с. 859.

121. Нифантьев Э. Е., Фурсенко И. В. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 1134.

122. Пудовик А. Н., Романов Г. В., Офицеров Е. Н., Кухарь В. П. Авт. свид. СССР 771107 (1980); Бюл. изобр., 1980, № 38, с. 140.

123. Stec W., Sudol T. *Chem. Communns*, 1975, p. 467.

124. Uznanus B., Stec W. *Synthesis*, 1975, p. 735.

125. Офицеров Е. Н., Зябликова Т. А., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1976, № 6, с. 1380.

126. Иванова Ж. М., Стукало Е. А., Тицишина Н. С., Деркач Г. И. *Ж. общ. химии*, 1970, т. 40, с. 1942.

127. Ишмаева Э. А., Офицеров Е. Н., Фасхутдинова Т. А. *Там же*, 1980, т. 50, с. 30.

128. Арбузов Б. А., Никоноров К. В., Федорова О. Н., Винокурова Г. М., Шишова З. Г. *Докл. АН СССР*, 1953, т. 93, с. 817.

129. Пудовик А. Н., Пудовик М. А., Карадин Л. К., Пестева Т. А. *Авт. свид. СССР*, 585169 (1977); *Бюл. изобр.*, 1977, № 47, с. 82.

130. Zwierzak A. *Canad. J. Chem.*, 1967, v. 45, p. 2501.

131. Предводителев Д. А., Афанасьева Д. Н., Филиппович Ю. Б., Нифантьев Э. Е. *Ж. общ. химии*, 1973, т. 43, с. 73.

132. Chodkiewicz W. *Cuillerm D. C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 1979, v. 289, p. 61.

133. Stec W. I., Uznanus B., Michalski J. *Phosphorus*, 1973, v. 2, p. 239.

134. Нифантьев Э. Е., Сорокина С. Ф., Борисенко А. А., Воробьева Л. А. *Докл. АН СССР*, 1982, т. 262, с. 900.

135. Нифантьев Э. Е., Завалишина А. И., Комлев И. В. *Ж. общ. химии*, 1971, т. 41, с. 1451.

136. Кочетков Н. К., Нифантьев Э. Е., Гудкова И. П., Коротеев М. П. *Там же*, 1970, т. 40, с. 2199.

137. Нифантьев Э. Е., Фурсенко И. В. *Там же*, 1967, т. 37, с. 511.

138. Пат. США 408605 (1978); РЖХим., 1979, 5T68.

139. Нифантьев Э. Е., Иванова Н. Л., Борисенко А. А. *Ж. общ. химии*, 1970, т. 40, с. 1420.

140. Нифантьев Э. Е., Иванова Н. Л. *Там же*, 1971, т. 41, с. 2192.

141. Mosbo J. A. *Phosphorus*, 1978, v. 4, p. 273.

142. Борисов Е. В., Иванова Н. Л., Нифантьев Э. Е. *Ж. физич. химии*, 1979, т. 53, с. 2803.

143. Sorkchik A. E., Bentruide W. G. *Tetrahedron Letters*, 1980, p. 4679.

144. Евдаков В. П., Бекетов В. П., Брянцев Б. И. *Ж. общ. химии*, 1977, т. 47, с. 1726.

145. Гудкова И. П., Головникова И. К., Нифантьев Э. Е. *Там же*, 1968, т. 38, с. 1340.

146. Нифантьев Э. Е., Завалишина А. И., Тер-Ованесян М. Р. *Там же*, 1969, т. 39, с. 360.

147. Нифантьев Э. Е., Румянцева С. А., Коротеев М. П., Сиснейрос К., Кочетков Н. К. *Ж. общ. химии*, 1981, т. 51, с. 2806.

148. Нифантьев Э. Е., Сокуренко А. М., Фурсенко И. В. *Там же*, 1968, т. 38, с. 1909.

149. Арбузов А. Е., Зороастрова В. М. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1952, № 5, с. 779.

150. Нифантьев Э. Е., Фурсенко И. В. *Ж. общ. химии*, 1965, т. 35, с. 1882.

151. Борисенко А. А., Нифантьев Э. Е. *Там же*, 1970, т. 40, с. 2765.

152. Близнюк Н. К., Клокова Р. С., Протасова Л. Д. *Авт. свид. СССР* 578315 (1977); *Бюл. изобр.*, 1977, № 40, с. 73.

153. Bentruide W. G., Khan W. A., Murakami M., Han-Wan Tan. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 5566.

154. Hodges R. N., Houle F. A., Beauchamp J. L., Montag R. A., Verkade J. G. *Ibid.*, 1980, v. 102, p. 932.

155. White D. W., Verkade J. G. *Phosphorus*, 1973, v. 3, p. 9.

156. Griend L. J., Verkade J. G., Pennings J. F., Buck H. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 2459.

157. White D. W., Verkade J. G. *Phosphorus*, 1973, v. 3, p. 15.

158. Verkade J. G. *Ibid.* 1976, v. 2, p. 251.

159. Mikolajczyk M., Michalski J., Zwierzak A. *Chem. Communns*, 1971, p. 1257.

160. Albricht J. O., Tanzella F. L., Verkade J. G. *J. Coord. Chem.*, 1976, v. 6, p. 225.

161. Jacobson R. A., Karcher B. A., Montag R. A. *Phosphorus*, 1981, v. 11, p. 27.

162. Арбузов Б. А., Аришнова Р. П., Мареев Ю. М., Виноградов В. С. *Докл. АН СССР*, 1973, т. 208, с. 849.

163. Rodgers J., White D. W., Verkade J. G. *J. Chem. Soc., A*, 1971, p. 77.

164. Пат. США 4012399 (1977); РЖХим., 1977, 23Н78.

165. Rix C. L., Verkade J. G. *Coord. Chem. Revs*, 1975, v. 16, p. 129.

166. Weiss R., Verkade J. G. *Inorg. Chem.*, 1979, v. 18, p. 529.

167. Yasufuku K., Hamada A., Aoki K., Yamazaki H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 4363.

168. Кухарева Т. С., Медова И. В., Нифантьев Э. Е. *Докл. АН СССР*, 1977, т. 233, с. 870.

169. Гришина Г. М., Телешев А. Т., Нифантьев Э. Е. *Ж. общ. химии*, 1982, т. 52, с. 1307.

170. Телешев А. Т., Гришина Г. М., Нифантьев Э. Е. *Там же*, 1982, т. 52, с. 583.

171. Нифантьев Э. Е., Кухарева Т. С., Клабуновский Е. И. *Докл. АН СССР*, т. 253, с. 1389.

172. Bertrand R. D., Berwin H. J., McEwen G. K., Verkade J. G. *Phosphorus*, 1974, v. 4, p. 81.

173. Mosbo J. A., Verkade J. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 8224.

174. Bentruide W. G., Yee K. C. *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 3999.

175. Арбузов Б. А., Аришнова Р. П. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1974, № 3, с. 665.

176. Stec W. I., Lesiak K., Mielczarek D., Stec B. Z. *Naturforsch.*, 1975, B, 30, S. 710.

177. Bentruide W. G., Hargis H. J., Johnson N. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 5348.

178. Mikolajczyk M., Luczak J. J. *Org. Chem.*, 1978, v. 43, p. 2132.

179. Аршинова Р. П., Сорокина Г. Д., Ремизов А. Б., Королев Г. Е., Арбузов Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 10, с. 2242.

180. Nifantiev E. E., Rumyantseva S. A., Koroteev M. P., Abbasov E. H. Phosp. Salf., 1981, v. 12, p. 27.

181. Nakanishi A., Nishikida K., Bentruide W. G. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 6398.

182. Denney D. B., Denney D. Z., Schultezebank S. G. Phosphorus, 1980, v. 8, p. 369.

183. Krachevsky R. D., Weiss R., Verkade J. G. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 469.

184. Пат. США 3180793 (1965); РЖХим., 1966, 18Н485.

185. Sopchik A. E., Bentruide W. G. Tetrahedron Letters, 1981, p. 307.

186. Mikolajczyk M., Krzywanski I., Liemnicka B. Ibid., 1975, p. 1607.

187. Bentruide W. G., Hargis J. H. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 7136.

188. Близнюк Н. К., Кваша З. Н., Чистова Г. И. Авт. свид. СССР 433156 (1974); Бюл. изобр., 1975, № 23, с. 64.

189. BaJwa G. S., Bentruide W. G. Tetrahedron Letters, 1980, p. 4683.

190. Drew M. G., Roggess J., White D. W. Chem. Commun., 1971, p. 227.

191. Овчинников В. В., Валитова В. М., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 2434.

192. Альфонсов В. А., Гирфанова Ю. Н., Замалетдинова Г. У., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, с. 105.

193. Matheg F., Thavard D. J. Organometal. Chem., 1976, v. 117, p. 377.

194. Weiss R., Griend Vande L., Verkade J. G. J. Org. Chem., v. 44, p. 1860.

195. Нуреддинова О. Н., Арбузов Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, № 6, с. 1364.

196. Singh G. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 1060.

197. Коротеев М. П., Ницантьев Э. Е. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, с. 1395.

198. Ницантьев Э. Е., Коротеев М. П., Васильев А. В. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1691.

199. Golubski Z. E., Skrowaczewska Z. Synthesis, 1979, p. 21.

200. Finley J., Denney D. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 362.

201. Mikolajczyk M., Krzywanski I., Ziernicka B. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 190.

202. Brault J. E., Savignac P. J. Organomet. Chem., 1974, v. 66, p. 71.

203. Гречин Н. П., Шагидуллин Р. Р., Гришина Л. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, № 4, с. 854.

204. Пудовик А. Н., Коновалова И. В., Какурина В. П., Бурнаева Л. А. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 553.

205. Коновалова И. В., Бурнаева Л. А., Пудовик А. Н. Там же, 1974, т. 44, с. 261.

206. Коновалова И. В., Фасхутдинова Т. А., Бурнаева Л. А. Там же, 1979, т. 49, с. 739.

207. Коновалова И. В., Бурнаева Л. А., Новикова Н. К. Там же, 1978, т. 48, с. 746.

208. Разумова Н. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук, Л.: ЛТИ им. Ленисовета, 1971.

209. Вознесенская А. Х., Разумова Н. А. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 1235.

210. Рагузин В. В., Разумова Н. А., Захаров В. И., Петров А. А. Там же, т. 50, с. 462.

211. Ramirez F., Nagabmetsham M., Smith C. P. Tetrahedron, 1968, v. 24, p. 1785.

212. Kobayashi S., Kobayashi T., Saegusa T. Chem. Letters, 1979, v. 4, p. 393; Chem. inform., 1980, № 6, p. 141.

213. Коновалова И. В., Офицерова Э. Х., Юдина Т. В., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 476.

214. Пат. США 3812219 (1974); РЖХим., 1975, 7Н132.

215. Albrand J. P., Dutasta J. P., Robert J. B. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 4584.

216. Овчинников В. В., Галкин В. И., Яркова Э. Г., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 118.

217. Овчинников В. В., Черкасова О. А., Яркова Э. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 3, с. 689.

218. Овчинников В. В., Галкин В. И., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, с. 128.

219. Овчинников В. В., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР, 1980, № 4, с. 934.

220. Матросов Е. И., Ницантьев Э. Е., Кабачник М. И. Там же, 1976, № 3, с. 530.

221. Ницантьев Э. Е., Насоновский И. С., Матросов Е. И. Ж. общ. химии, 1969, т. 39, с. 1891.

222. Ницантьев Э. Е., Петрова И. М. Там же, 1968, т. 38, с. 2341.

223. Nifantiev E. E., Koroteev M. P., Lisenko S. A., Rumyantseva S. A., Koshetkov N. K. Carb. Res., 1982, v. 101, p. 125.

224. Песин В. Г., Халецкий А. М. Ж. общ. химии, 1961, т. 31, с. 2515.

225. Пудовик А. Н., Голицына Г. А. Там же, 1964, т. 34, с. 876.

226. Mosbo J., Verkade J. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 204.

227. Предводителев Д. А., Афанасьев Д. Н., Ницантьев Э. Е. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 1697.

228. Ницантьев Э. Е., Насоновский И. С. Докл. АН СССР, 1972, т. 203, с. 841.

229. Ницантьев Э. Е., Крюков А. А. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 2428.

230. Zwierzak A. Tetrahedron, 1969, v. 25, p. 5177.

231. Предводителев Д. А., Афанасьев Д. Н., Ницантьев Э. Е. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 748.

232. Предводителев Д. А., Афанасьев Д. Н., Ницантьев Э. Е. Там же, 1974, т. 44, с. 2629.

233. Гречин Н. П., Гришина Л. Н., Неклесова И. Д. Авт. свид. СССР, 433152 (1974); Бюл. изобр., 1974, № 23, с. 64.

234. Предводителев Д. А., Афанасьев Д. Н., Ницантьев Э. Е. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 40.

235. Stec W., Mikolajczyk M. Tetrahedron, 1973, v. 29, p. 535.

236. Овчинников В. В., Галкин В. И., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 290.

237. Нуретдинова О. Н., Никонова Л. З. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 3, с. 694.

238. Швейц. пат. 573440 (1976); РЖХим., 1976, 22Н111.

239. Нифантьев Э. Е., Предводителев Д. А., Грачев М. К. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 2779.

240. Нуретдинова О. Н., Никонова Л. З. Там же, 1980, т. 50, с. 533.

241. Пудовик М. А., Терентьевна С. А., Пудовик А. Н. Там же, 1975, т. 45, с. 518.

242. Грачев М. К., Суханов В. А., Предводителев Д. А. Ж. орган. химии, 1977, т. 13, с. 1830.

243. Нифантьев Э. Е., Завалишина А. И., Сорокина С. Ф. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 1419.

244. Marjanoff B. E., Hutchins R. O. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 3475.

245. Нифантьев Э. Е., Завалишина А. И., Сорокина С. Ф., Борисенко А. А., Воробьевна Л. А. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 1184.

246. Martin J., Robert J. B., Taieb C. J. Phys. Chem., 1976, v. 80, p. 2417.

247. Нифантьев Э. Е., Завалишина А. И., Сорокина С. Ф. Докл. АН СССР, 1972, т. 203, с. 593.

248. Благовещенский В. С., Яковлева О. П., Борисенко А. А. Там же, 1976, т. 230, с. 845.

249. Эрмансан Л. В., Благовещенский В. С., Годовиков Н. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 12, с. 2788.

250. Яковлева О. П., Благовещенский В. С., Борисенко А. А. Там же, 1975, № 9, с. 2060.

251. Нифантьев Э. Е., Коротеев М. П., Лысенко С. А. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 937.

252. Фурсенко И. В., Бахвалов Г. Т., Нифантьев Э. Е. Там же, 1968, т. 38, с. 2528.

253. Кодолов В. И., Дольник Н. Р., Нифантьев Э. Е. Авт. свид. 504779 (1975); Бюл. изобр., 1976, № 8, с. 45.

254. Федоров С. Г., Нифантьев Э. Е. Ж. прикладн. химии, 1966, т. 39, с. 1881.

255. Предводителев Д. А., Нифантьев Э. Е., Роговин З. А. Cell. Chem. Technol., 1967, v. 1, p. 179.

256. Губайдуллин Р. Н., Еганов В. Ф., Аришнова Р. П., Мукменев Э. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 5, с. 1116.

257. Пат. США 4096114 (1978); РЖХим., 1979, 4Н172.

258. Англ. пат. 1505049 (1978); РЖХим., 1978, 20Н120.

259. Яп. пат. 5387381 (1978); РЖХим., 1979, 10Н106.

260. Пат. США 4180498 (1979); РЖХим., 1980, 20Н166.

261. Карасев Л. П., Букалов В. П., Огурец А. М., Тусеев А. П., Нифантьев Э. Е. Высокомол. соед., 1970, т. 22, А, с. 1404.

262. Пат. США 3141032 (1964); РЖХим., 1966, 21Н125.

263. Пат. США 3355523 (1967); РЖХим., 1969, 16Н708.

264. Пат. США 3192243 (1965); РЖХим., 1966, 18Н162.

265. Близнюк Н. К., Кваша З. М., Маджара Г. А. Авт. свид. СССР 374324 (1973); Бюл. изобр., 1973, № 15, с. 52.

266. Мукменев Э. Т., Камай Г. Докл. АН СССР, 1963, т. 153, с. 605.

267. Арбузов Б. А., Аришнова Р. П., Вульфсон С. Г., Мукменев Э. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 11, с. 2426.

268. Арбузов Б. А., Аришнова Р. П., Мукменев Э. Т. Там же, 1974, № 11, с. 2485.

269. Carpenter L. E., Jacobson R. A., Verkade J. G. Phosphorus, 1979, v. 6, p. 475.

270. Pivawer P., Bliss A., Pahl R. J. Heterocycl. Chem., 1967, v. 4, p. 599.

271. Близнюк Н. К., Протасова Л. Д., Клопкова Р. С. Авт. свид. СССР 476267 (1976); Бюл. изобр., 1975, № 25, с. 74.

272. Rotz R., Bliss A. J. Heterocycl. Chem., 1966, v. 3, p. 14.

273. Bentrard R. D., Campton R. D., Verkade J. G. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 2702.

274. Schaap A. P., Kees K., Thayer A. L. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 1185.

275. Verkade J. G., Hutmenn T. J., Fung M. K., Ring R. W. Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 83.

276. Vogl O., Anderson B. C., Simons A. M. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 204.

277. Keiter R., Verkade J. G. Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 404.

278. Denney D. B., Denney D. Z., Schutzebank S., Varga S. L. Phosphorus, 1973, v. 3, p. 99.

279. Verkade J. G., Reynolds L. T. J. Org. Chem., 1960, v. 25, p. 663.

280. Франц. пат. 2387239 (1978); РЖХим., 1980, 6Н110.

281. Пат. США 3155703 (1964); РЖХим., 1966, 20Н92.

282. Пат. США 3845168 (1974); РЖХим., 1975, 20Н91.

283. Овчинникова Н. К., Верзилина М. К., Нифантьев Э. Е. Ж. орган. химии, 1975, т. 11, с. 1839.

284. Нифантьев Э. Е., Петрова И. М. Ж. общ. химии, 1970, т. 40, с. 2196.

285. Пат. США 3310609 (1967); РЖХим., 1968, 17Н135.

286. Козлов Э. С. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 2425.

287. Матросов Е. И., Петров Г. М., Кабачник М. И. Ж. структ. химии, 1974, т. 15, с. 250.

288. Clardy J. C., Kolpa R. L., Verkade J. G. Phosphorus, 1974, v. 4, с. 133.

289. Cooper G., Lanwston J., Richard R., Inch T. J. Med. Chem., 1978, v. 13, p. 207.

290. Iarbrough L. W., Hall M. B. Chem. Commun., 1978, p. 161.

291. Griend L. J., White D. W., Verkade J. G. Phosphorus, 1973, v. 3, p. 5.

292. Griend L. J., Verkade J. G. Ibid., 1973, v. 3, p. 13.

293. Verkade J. G., Piper T. S. Inorg. Chem., 1962, v. 1, p. 453.

294. Green M., Hancock R. J., Wodd D. C. J. Chem. Soc., A, 1968, p. 2718.

295. Johnson N. P., Pickford M. E. Ibid., Dalton Trans., 1976, p. 950.

296. Tolman C. A., Jarbrough L. W., Verkade J. G. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 479.

297. Albright J. O., Clardy J. C., Verkade J. G. Ibid., 1977, v. 16, p. 1575.

298. Meiners J. H., Rix C. J., Clardy J. C., Verkade J. G. Ibid., 1975, v. 14, p. 705.

299. Aime S., Gervazio G., Stanghellini P. X. Inorg. Chem. Acta, 1980, v. 40, p. 131.

300. Rosenblum M., Waterman P. J. Organomet. Chem., 1981, v. 206, p. 197.

301. Jenkins J. M., Verkade J. G. Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 2250.

302. Яп. пат. 539745 (1978); РЖХим., 1979, 3Н128.

303. Яп. пат. 5331144 (1978); РЖХим., 1979, 17Н99.

304. Яп. пат. 5331145 (1978); РЖХим., 1979, 21Н134.

305. Brennan M. E. Chem. Commun., 1970, p. 956.

306. Denney D. B., Hanifin J. Tetrahedron Letters, 1963, p. 2177.

307. Пат. США 3038001 (1962); РЖХим., 1964, 1Н291.

308. Wen-Hsuan C. J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 3711.

309. Wadsworth W. S., Laren S., Herten H. L. Ibid., v. 38, p. 256.

310. Wadsworth W. S., Herten H. L. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 3785.

311. Edmundson R. S., Forth C. L. Phosphorus, 1980, v. 8, p. 315.

312. Яп. пат. 6273 (1967); РЖХим., 1969, 11С304.

313. Пат. США 4089893 (1978); РЖХим., 1979, 3Н119.

314. Пат. США 3755270 (1973); РЖХим., 1974, 11С300.

315. Франц. пат. 2380287 (1978); РЖХим., 1979, 23Н21.

316. Mossbo J. A., Pipal I. R., Verkade J. G. J. Magh. Res., 1972, v. 8, p. 243.

317. Cowley A. H., Goodman D. W., Kuebler N. A., Sanchez M., Verkade J. G. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 854.

318. Kroshefsky R. D., Verkade J. G. Ibid., 1975, v. 14, p. 3090.

319. Kroshefsky R. D., Verkade J. G., Pipal I. R. Phosphorus, 1979, v. 6, p. 377.

320. Edmundson R. S., Mitchell E. W. J. Chem. Soc., C, 1971, p. 3179.

321. Edmundson R. S., Mitchell E. W. Chem. Commun., 1966, p. 482.

322. Kainosho M., Nakamura A. Tetrahedron, 1969, v. 25, p. 4071.

323. Kochetkov N. K., Nifantiev E. E., Koroteev M. P., Zhane Z. K., Borisenko A. A. Carb. Res., 1976, v. 47, p. 221.

324. Tuokava S., See K., Yashida H., Ogata T. Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, v. 41, p. 143.

325. Ницантьев З. Г., Гудкова И. П., Чан динь Дат. Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 506.

326. Асланов Л. А., Сотман С. С., Рыбаков В. Б. Ж. структурн. химии, 1979, т. 20, с. 1125.

327. Nifantiev E. E., Koroteev M. P., Zhane Z. K., Borisenko A. A., Kochetkov N. K. Tetrahedron Letters, 1977, p. 4125.

328. Румянцева С. А., Коротеев М. П., Лысенко С. А. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 418.

329. Ницантьев Э. Е., Коротеев М. П., Ермишина С. А. Там же, 1978, т. 48, с. 1904.

330. Ницантьев Э. Е., Коротеев М. П., Лысенко С. А., Кочетков Н. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 6, с. 1441.

331. Гураш Л. И., Плямоватый А. Х., Аршинова Р. П., Мукменев З. Т., Арбузов Б. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, с. 1304.

332. Denney D. B., Varga S. L. Phosphorus, 1973, v. 2, p. 245.

333. Шайдулин С. А., Наумов В. А., Макарова Н. А. Ж. структ. химии, 1978, т. 19, с. 942.

334. Макарова Н. А., Мукменев Э. Т., Арбузов Б. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 213, с. 1331.

335. Denney D. B., Denney D. Z., Hammond P. J., Haung C. J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 5073.

336. Denney D. B., Denney D. Z., Hammond P. J. Ibid., 1981, v. 103, p. 2054.

337. Atkins T. J. Tetrahedron Letters, 1978, p. 4331.

338. Atkins T. J., Richman J. E. Ibid., 1978, p. 5149.

Химический факультет  
МГПИ им. В. И. Ленина