

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 10

ОКТАБРЬ — 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 особенности моно- и полициклических 1,3,2-дигетерофосфоринанов. Обсуждены пути практического использования этих веществ.

Библиография 338 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

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

1. ВВЕДЕНИЕ

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

Первые представители ДФФ 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 ДФФ 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 ДФФ и выяснения, в частности, характера взаимодействия электронных пар и орбиталей триады $\text{—}\ddot{\text{X}}\text{—}\ddot{\text{P}}\text{—}\ddot{\text{Y}}\text{—}$, которая включена в шестичленный цикл различной степени жесткости. Наконец, развитие химии ДФФ стимулировалось появлением оригинальных синтетических работ, в том числе приводящих к решению важных прикладных задач. В конечном счете в исследовании ДФФ совпали интересы специалистов по фосфорорганическому синтезу, стереохимии, спектроскопии, комплексному катализу, биоорганической химии и химии высокомолекулярных соедине-

ний. Благодаря этому создано 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 Выхану [3] дан список публикаций по фосфорсодержащим гетероциклам, охватывающий литературу до 1969 года, в настоящем обзоре уделено основное внимание работам только последующего периода.

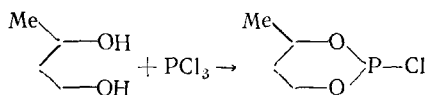
II. МОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ 1,3,2-ДИГЕТЕРОФОСФОРИНАНЫ

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 устраняет возможность повторений и позволяет связать проблему синтеза отдельных классов ДГФ с их общей химической характеристикой.

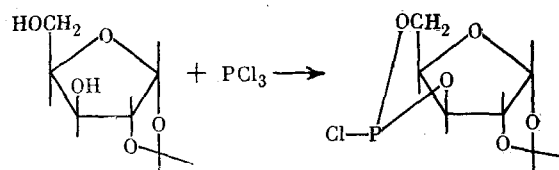
а) 1,3,2-Диоксафосфоринаны

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:

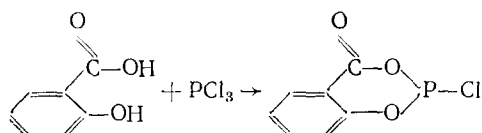


Реакцию обычно проводят в сухом растворителе, причем не всегда используют третичный амин для акцептирования выделяющегося хлористого водорода. В последнем случае хлористый водород удаляют из реакционной смеси путем барботирования сухим инертным газом. Это обстоятельство, связанное, по-видимому, с аномально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

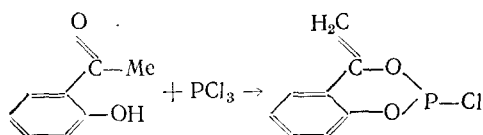
Конденсация с треххлористым фосфором исследована широко. В нее введены разнообразные галоидированные гликоли [9], соответствующие непредельные системы [10], простые эфиры [6, 11, 12] и нитросоединения [13]. В этом случае отмечена возможность частичной окислительно-восстановительной реакции, приводящей к нитрозогликолям и фосфорильным веществам [13]. Кроме этого, осуществлено циклофосфорилирование полифункциональной системы антибиотика синтомицина [14] и 1,2-изо-пропилиденксилофуранозы [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 β -гликолям с треххлористым фосфором взаимодействует и салициловая кислота [21]:

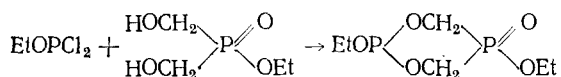


В химическом отношении очень интересно аналогичное фосфорилирование ацетилаcetона и О-ацетилфенола, приводящее к ненасыщенным ДОФ [22]:

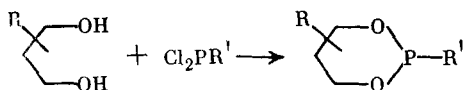


К сожалению, этот синтез еще не получил широкого развития. Из других тригалогенидов фосфора в реакции с диолами введен только трехбромистый фосфор, причем получены 2-бром-1,3,2-диоксафосфоринаны [18, 23].

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]:

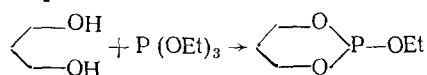


Заметим также, что конденсации с дихлорангидридами фосфонистых кислот имеют менее универсальное значение, чем соответствующие реакции с треххлористым фосфором, из-за побочных процессов [31].

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 алкоксигруппы является предпочтительным.

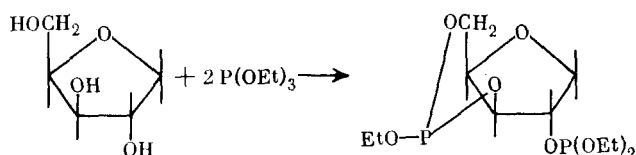
Рассмотренные выше реакции привлекают к себе внимание внешней простотой схемы и доступностью фосфорилирующих реагентов. Между тем они не всегда дают хорошие результаты из-за наличия хлористого водорода, не полностью связанного применяемыми акцепторами. Для

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:



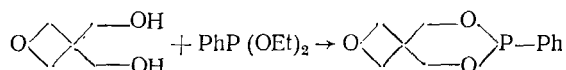
Показано, что разные виды гликолей [4, 9, 18, 33, 34] легко взаимодействуют с простейшими средними эфирами фосфористой кислоты. Эту реакцию предложено использовать для получения промышленных стабилизаторов полимеров [32].

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



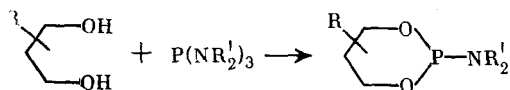
Подобная региоизбирательность отмечена и при фосфорилировании 2,4-метиленксилитана [35].

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



В переэтерификацию с различными β -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]:



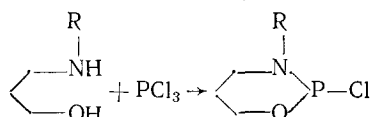
Реакция осуществляется просто и в мягких условиях при отсутствии агрессивных побочных продуктов и является очень результативной. Благодаря этому она нашла широкое препаративное применение, особенно в ряду сложных систем. Так, она применена в синтезе амидофосфоринаномонов [15, 25, 40] и нуклеозидов [47,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

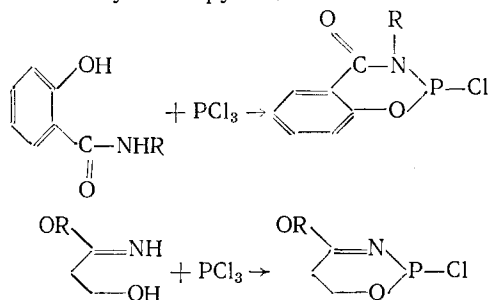
Диамиды алкилфосфористых [48, 53], арилфосфористых [53] и фосфонистых [54] кислот также являются хорошими фосфорилирующими средствами. На их основе получено много ДОФ, в частности, являющихся производными пространственнотрудненных фенолов [53], сахаров [25] и нуклеозидов [48].

б) 1,3,2-Оксаазафоринаны

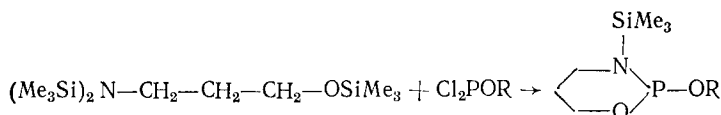
ОАФ активно исследуются последние десять лет, главным образом, в связи с потребностями развития биоорганической химии. Синтез этих соединений осуществляется на основе β-аминоспиртов, и происходит по-разному в зависимости от природы последних. N-Алкил- [55—59] и арил-пропаноламины [55] с треххлористым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



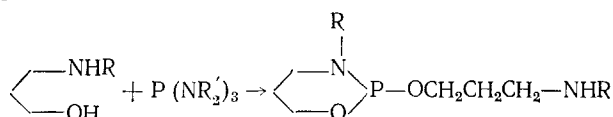
В аналогичную конденсацию с треххлористым фосфором введены амиды салициловой кислоты [60] и иминоэфиры β-оксипропионовой кислоты [61], причем получены функциональнозамещенные ОАФ:



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-трисилилированным пропаноламином [65]:



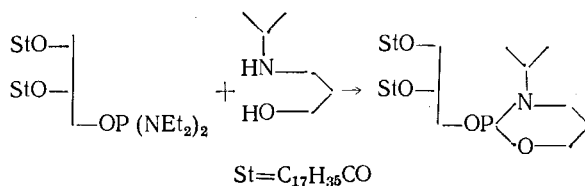
Наиболее часто используемым методом получения ОАФ является взаимодействие 1,3-аминоспиртов или их производных с амидами кислот трехвалентного фосфора, причем получены неожиданные результаты. Простейшим случаем циклизации является взаимодействие вторичных аминоспиртов с полными амидами фосфористой кислоты.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



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

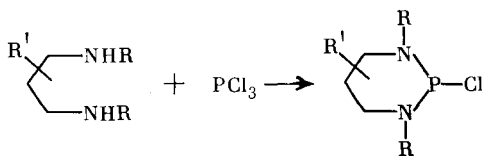
Полные амиды фосфористой кислоты легко фосфорилируют N-ацетилпропаноламин [67, 68]. Отсутствие вторичного фосфорилирования представляется вполне логичным, поскольку основность атома фосфора (важнейший фактор реакционной способности) в 2-амидо-3-ацетил-ОАФ существенно понижена.

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

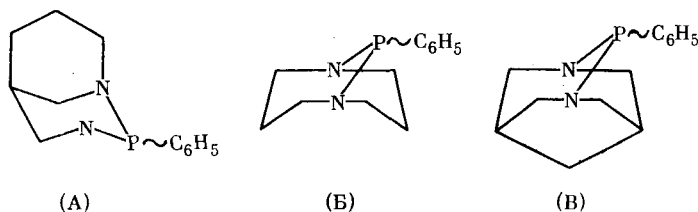
ДАФ стали исследоваться позднее, чем ОАФ, но изучены шире. Первоначально для их получения успешно использовали реакции вторичных 1,3-диаминов с галогенидами кислот трехвалентного фосфора. Большое число работ посвящено фосфорилированию треххлористым фосфором [73—78]:



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 β-алкиламинопропионовой [81] и N-алкилантрапиловых [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].

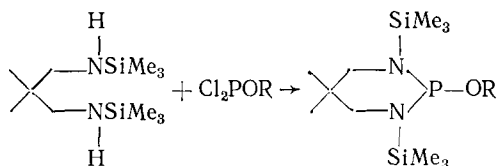
Дихлорангидриды алкилфосфористых [73, 78], амидофосфористых [73, 76, 78]¹ и фосфонистых [73, 76] кислот со вторичными 1,3-диаминами обычно позволяют получать различные ДАФ. Наряду с линейными диаминами в фосфорилировании начали изучаться и их циклические аналоги, что позволяет синтезировать «объемные»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



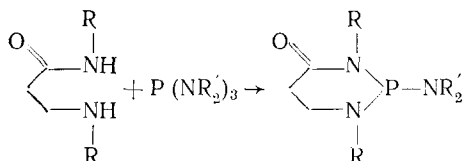
¹ Реакция не имеет общего значения и очень своеобразна в химическом отношении. Ее анализ будет дан в разделе по химическим свойствам ДГФ.

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

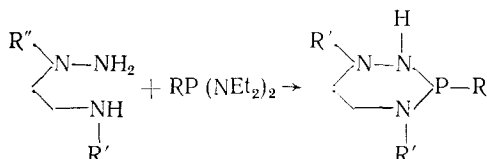


Второй метод создания диазафосфоринанового цикла основан на переамидировании амидов кислот трехвалентного фосфора. Этот метод экспериментально прост и имеет большое синтетическое значение. Так, полные амиды фосфористой кислоты весьма эффективно фосфорилируют вторичные диамины [77] и аминокамиды [81]:



Отметим, что реакция триамидов фосфористой кислоты со вторичными 1,3-диаминами не имеет ограничений, рассмотренного нами для случая с пропаноламинами. Это указывает на известное различие в фосфорилировании родственных диаминов и аминокспиртов, 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 аминокгидразинами. В результате конденсации синтезированы первые представители 1,2,4,3-триазафосфоринанов [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-Дитиафосфоринаны

Эта область синтеза ДГФ 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], амидофосфористых [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 оксатиафосфоринаны 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 позволят 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_x -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 π -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]. Ограниченность этих 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.

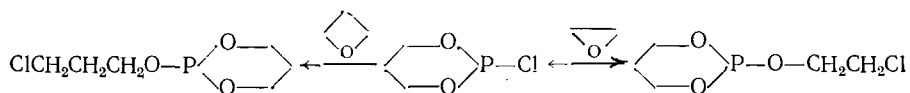
Внутри каждого раздела дается дальнейшая градация материала, определяемая главнейшими структурно-химическими признаками. Для обычных ДГФ последовательно рассматриваются: 1) реакции замещения, в процессе которых принимает участие экзоциклический заместитель у атома фосфора, 2) протонирование и окислительные 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 исследовано 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-

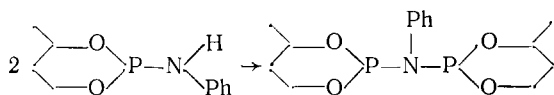
ганизации полученных циклических средних фосфитов рассмотрены в работах [101, 102, 107, 109, 110].

2-Хлор-ДОФ могут быть превращены в соответствующие средние фосфиты также при обработке α - и β -окисями [111, 112], например:

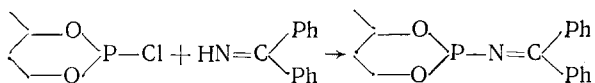


Шестичленные циклические хлорфосфиты реагируют в присутствии оснований с меркаптанами с образованием тиофосфитов, например [113].

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 изомеров² [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]:

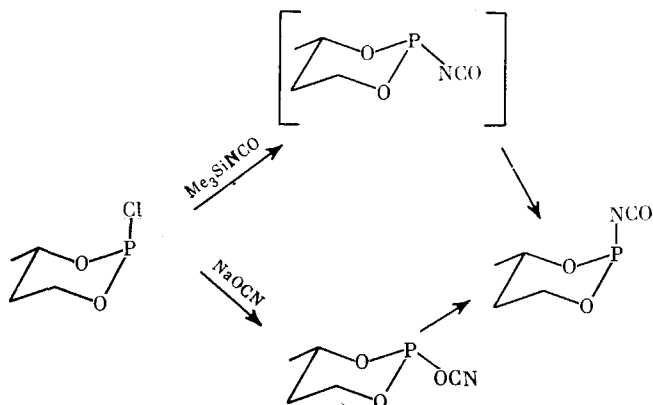


Имины в присутствии оснований также фосфорилируются 2-хлор-ДОФ по общей схеме, например [119]:



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

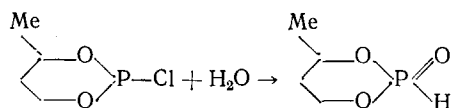
2-Хлор-ДОФ обменивают атом хлора на многие группы при взаимодействии с солями кислот либо их триметилсилильными производными. Так с фтористой сурьмой получают фториды [8], с солями карбоновых и алкилугольных кислот — ацилаты [120, 121], с циантриметилсианом [122], цианатом серебра [123] или с синильной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



² Ошибочная трактовка этого вопроса дана в работе [117].

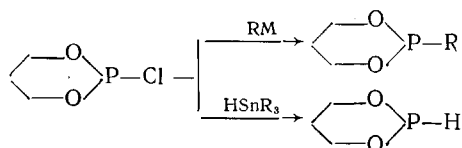
2-Хлор-ДОФ с диалкилфосфитами натрия дают несимметричные пирофосфиты (О-фосфорилирование амбидентного фосфит-аниона [128]), а с N-триметилсилацетамидом — циклические кислые фосфиты [129]. Последнее превращение, вероятно, включает О-фосфорилирование силильного производного с образованием фосфиминоацетата, который далее распадается с выбросом ацетамида.

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



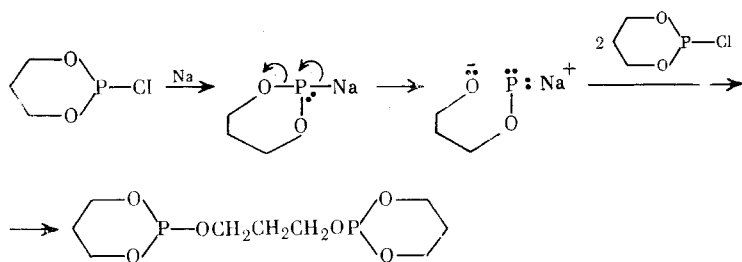
При гидролизе несимметричных хлорфосфитов образуется два изомера, из которых выкристаллизовывается стабильный, обладающий экваториальной фосфорильной группой [43, 117]. Сульфгидролиз 2-хлор-ДОФ приводит к циклическим тиогидрофосфорильным соединениям [130, 131]. Вопросам стереохимии этой реакции посвящена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

Рассмотрение замещения хлора в ряду ДОФ завершим реакциями с металлоорганическими соединениями и металлами. С реактивами Гриньяра и Нормана [132] и гидроидами олова [110, 133] происходят предполагаемые процессы:



Полученные циклические эфиры фосфорноватистой кислоты представляют определенный интерес как родоначальные члены ряда ДОФ. С использованием последних можно определять стереохимию фосфора в разных ДОФ методом сравнительной ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопии [110].

С щелочными металлами 2-хлор-ДОФ реагируют не совсем обычным образом [134]³. Вероятно, процесс начинается с одноэлектронного переноса и включает стадию образования Р-металлированных ДОФ. Последние легко распадаются из-за согласованного донорно-акцепторного действия геминальных заместителей у фосфора. Полярный интермедиат претерпевает дальнейшее восстановление и фосфорилирование с образованием дифосфитов:

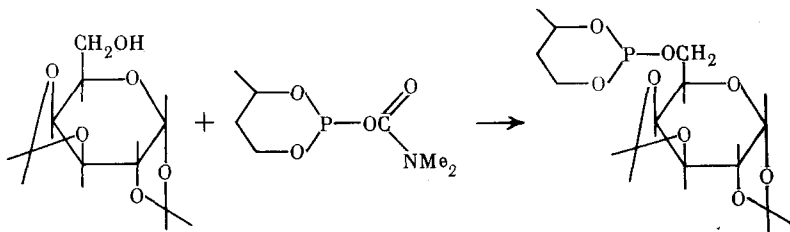


Если 2-хлор-ДОФ обрабатывать другими металлирующими и даже силирующими реагентами, например трифениллитийсианом, то также получается дифосфит [134].

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

³ Ошибочные результаты приведены в работе [135].

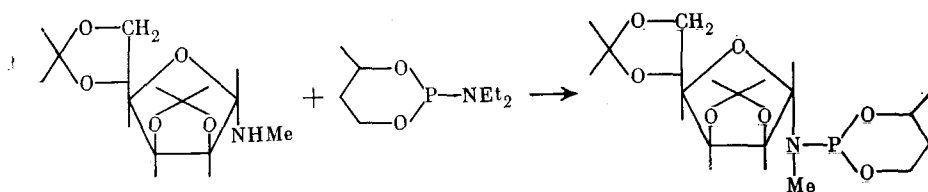
и карбаминные кислоты. Для иллюстрации сказанного приведем пример [136]:



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].

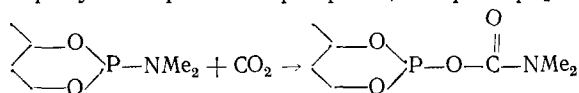
Серия работ посвящена фосфорилированию аминов путем переамидирования [141, 146]. В самое последнее время переамидирование было использовано для получения новых систем — фосфогликозиламинов [147].

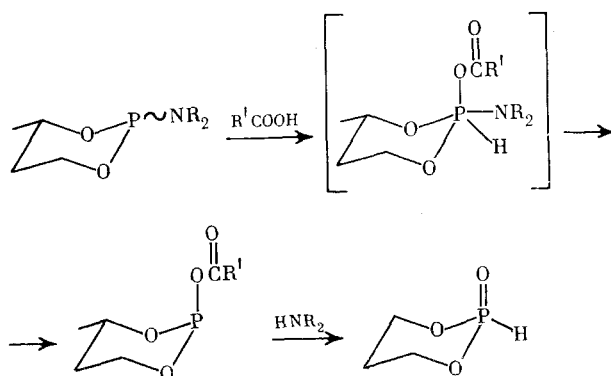


В литературе описано взаимодействие 2-амидо-ДОФ с карбоновыми кислотами. Если на моль фосфамида расходуется два моля кислоты, происходит замещение с образованием ацилфосфитов; вторым продуктом реакции является амин, который связывается избыточной кислотой [148]. Если использовать один моль кислоты, то 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 ацилоксиамидофосфоранов, 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 сульфгидролиз [131].

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

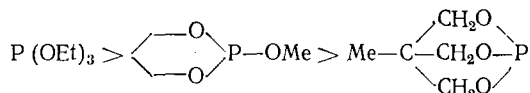




По объему меньше синтетических работ относится к превращениям среднефосфитных ДОФ в другие соединения этого класса. Они могут избирательно, за счет экзоциклического заместителя, вступать в гидролиз [148, 149] и алкоголиз [150]. 2-трет-Бутоксид-ДОФ [151] и его тиоаналог [152] термически распадаются до соответствующих гидро- и тиогидрофосфорильных соединений и изобутилена. По данным ЯМР-спектроскопии экваториальный заместитель разрушается 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 сообщили 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°C по константе $^1J_{\text{P-H}}$ протонированных эфиров [155—156]⁴. Аналогично изменяется и льюисовская основность нециклических моно- 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 алкоксигруппой 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-

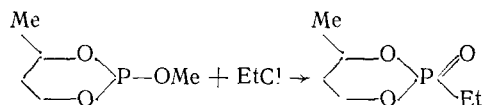
⁴ Впервые полуколичественное сопоставление основности циклических и нециклических фосфатов дано в работе [159].

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].

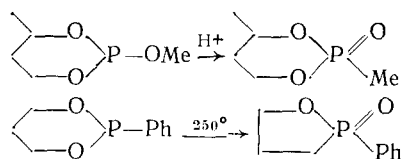
Подобно окислению осуществляются сульфуризация⁵ [7, 25, 53, 106, 107, 113, 126, 127, 133, 145, 175, 179], селенизация [49, 113, 133, 176, 183, 184] и иминирование [48, 116, 133] ДОФ. И здесь нет полного единства в стереохимической трактовке результатов. Отмечается как полное сохранение конфигурации фосфора [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:



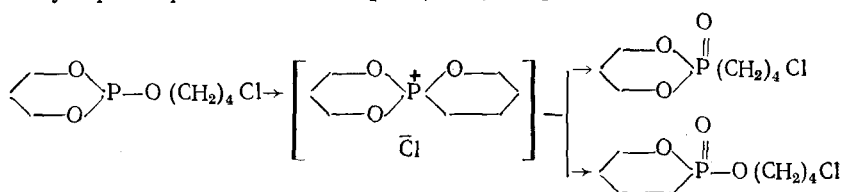
Вероятно, в большинстве случаев алкилирование приводит к сохранению конфигурации в фосфорном центре [158, 162, 175, 190], хотя может происходить и ее частичное обращение [176]. Не исключено, однако, что в процессе кватернизации ДОФ происходит частичное обращение конфигурации исходного вещества, что и 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] изомеризация, приводящие к фосфорильным соединениям:

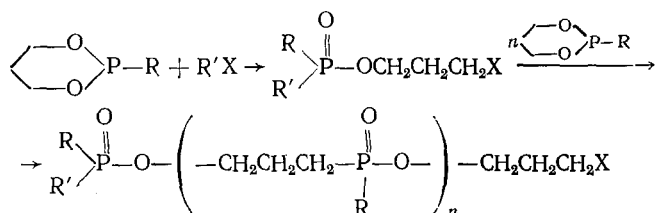


⁵ Наряду с сульфуризацией при действии элементарной серы заслуживают внимания и другие реакции, связанные с процессом передачи серы. Так, средние циклофосфиты нуклеозидов сульфуризируются ди-трет-бутилдисульфидом [185], а 2-хлор-ДОФ — ацетилсульфенхлоридом [156].

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-бутоксифосфонит-4-метил-ДОФ с трифенилбромметаном [149] и внутримолекулярных реакций типа [103, 112, 195]:

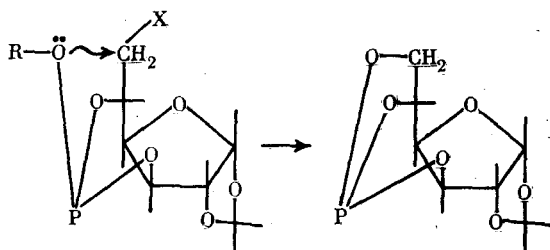


Конкуренция между эндо- и экзоциклическим направлениями распада квазифосфониевых интермедиатов исчезает при переходе от фосфитных производных к фосфонитным. В этом случае показан принципиально новый метод создания полифосфонатов, невозможный для нециклических систем. Метод заключается в обработке циклического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



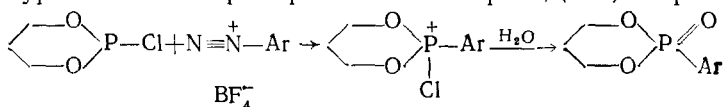
Об аналогичной полимеризации циклических фосфонитов, но в присутствии трехфтористого бора сообщено японскими авторами [29].

Недавно удалось показать, что можно осуществить внутримолекулярное алкилирование стереохимически жестких ДОФ, в которых пространственно сближены электрофильный атом углерода и атом кислорода экзоциклической алкоксильной группы. Такая пространственная диспозиция привела к реакции, альтернативной арбузовской, что показало возможность стерического регулирования в алкилировании средних фосфитов⁶ [197]:

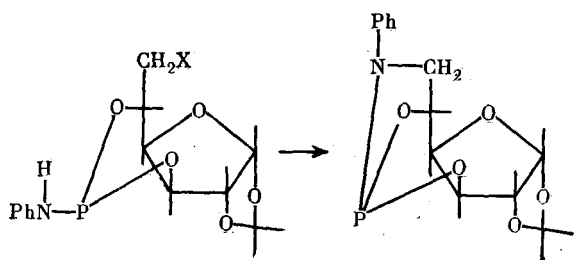


Аналогично происходит внутримолекулярная циклизация анилада соответствующей гликофосфористой кислоты. Этим впервые достоверно показана возможность алкилирования атома азота в амидах кислот трехвалентного фосфора [198] (см. стр. 1615).

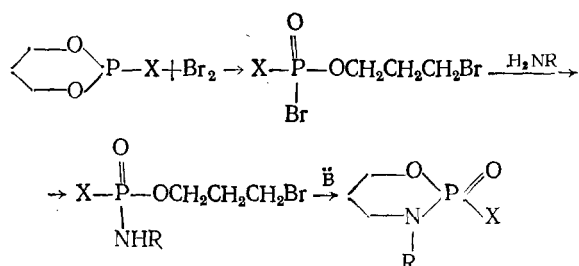
В литературе описано и арилирование некоторых ДОФ, например [199]:



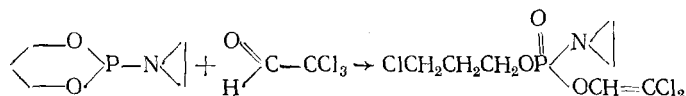
⁶ Следует отметить также циклизацию 3,5-циклохлорофосфита 6-тозил-1,2-глюкофуранозы, которая осуществляется, по-видимому, за счет сближения атомов фосфора и O(6) [197].



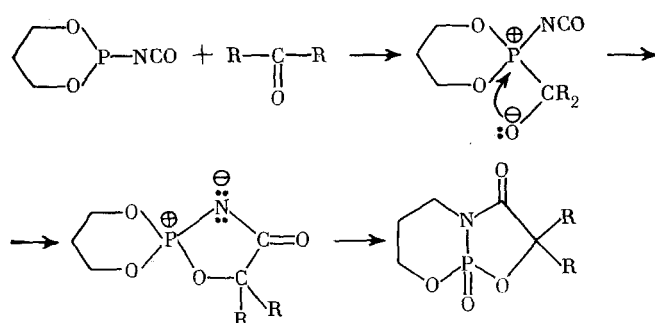
Алкилированию ДОФ родственна серия реакций: взаимодействие с гипохлоритами [200], сульфенхлоридами [188, 201], хлораминами [102]; при этом образуются циклические фосфаты, тиофосфаты и амидофосфаты. С учетом данных о стереорегулируемости этих реакций можно сделать вывод об их препаративной ценности. Недавно 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]:



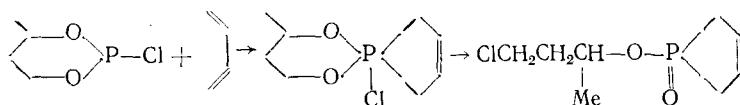
Заслуживает внимание взаимодействие 2-изоциано-ДОФ с электрофильными карбонильными соединениями [204—206]:



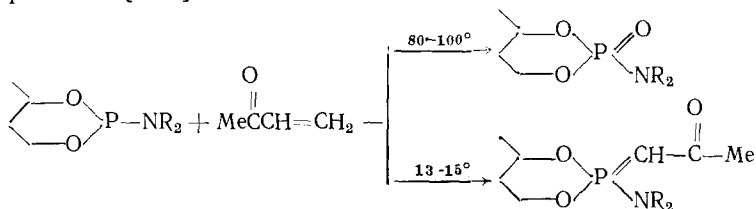
В то же время электрофильные карбонильные соединения с атомом галоида в α -положении реагируют с 2-изоциано-ДОФ иначе, а именно по схеме Перкова, с раскрытием фосфоринанового кольца и сохранением изоциановой группы [207].

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]:

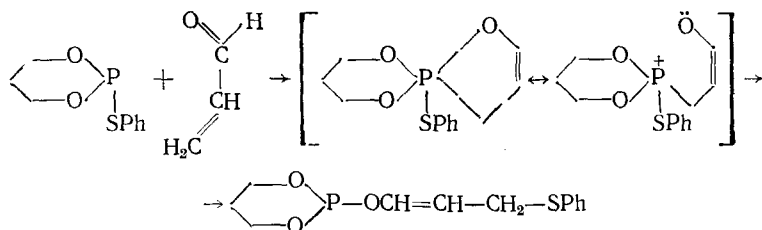


Заместитель у атома фосфора существенно влияет на реакцию. Так, амидогруппа препятствует присоединению алкадиенов. Однако 2-амидо-ДОФ могут присоединять полярные вещества, например, α, β -непредельные кетоны. В этом случае в зависимости от температуры протекают разные реакции [209]:

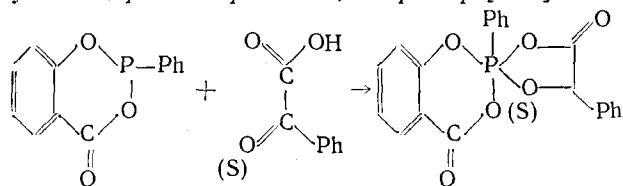


Далее циклический имид с избытком акролеина может превращаться по схеме Виттига в амид 1,3-бутиленфосфорной кислоты. Интересно отметить, что амиды 1,2-алкиленфосфористых кислот с метилвинилкетонem дают только спироизофосфолен.

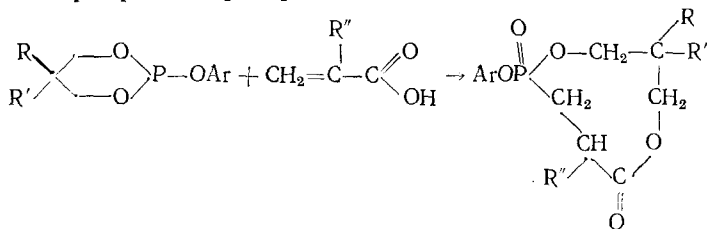
Если у атома фосфора в исходном ДОФ находится группа SR, то первично образующийся аддукт превращается своеобразно [210]:



Циклоприсоединение может не иметь дальнейшего химического развития при использовании ДОФ, содержащих у атома фосфора амидную группу⁷ или углеводородный радикал, например [212]:



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

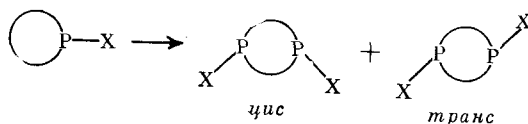


Эта внешне необычная реакция имеет рациональное объяснение. Процесс начинается с циклоприсоединения, затем происходит реорганизация интермедиата по арбузовской схеме. Далее, кислота расщепляет средний фосфит до гидрофосфорильного соединения ацилфосфитного ти-

⁷ 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 каталитическим процессом и ускоряется примесями кислотных веществ, чаще всего хлоргидратами, обычно загрязняющими ДОФ. Если это так, то предупреждение диспропорционирования может быть достигнуто эффективной очисткой соединений.

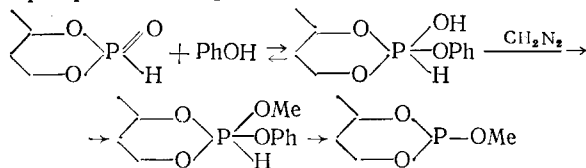
Превращения гидрофосфорильных и тиогидрофосфорильных ДОФ.

ДОФ, содержащие прототропную функцию $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{X} \\ \text{H} \end{array}$, активно изучают-

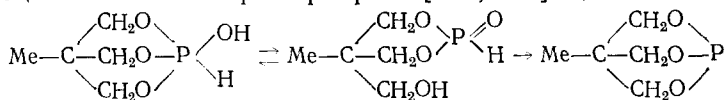
ся, причем исследования сопровождаются острой дискуссией о влиянии цикла на химические свойства. В рамках этой дискуссии упомянутым веществам приписывалась особая повышенная кислотность [216—219]. Надежных экспериментов по этому поводу не сообщалось, тем не менее было показано, что гидрофторильные соединения 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, рассмотренном 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 ассоциированы⁸ 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 диазومتаном с образованием в конечном счете циклического среднего фосфита⁹ [221]:



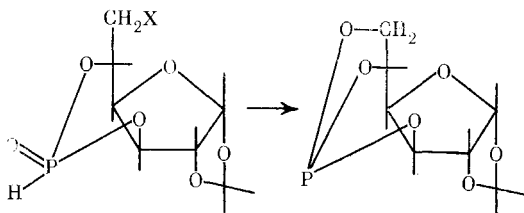
По-видимому, приведенная реакция родственна «аномальной» циклизации моноциклического метриолфосфита [172, 222]:



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

⁹ Имеется указание, что *нео*-пентилеиофосфит при 20—25° реагирует с дифенилдиазометаном, образуя дифенилметилнеопентилеиофосфит, 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 бензильный эфир метриолфосфита также претерпевает подобную циклизацию. Пространственный фактор, безусловно, проявляется в очень легких внутримолекулярных алкилированиях, альтернативных синтезу Михаэлиса — Беккера [197, 223]:



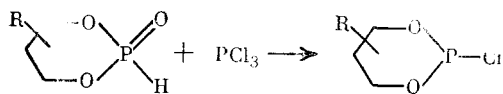
Реакция протекает легко либо в присутствии третичных аминов, либо при выдерживании вещества при несколько пониженном давлении. По своему химизму она напоминает внутримолекулярное алкилирование бис-(β -хлорэтилфосфита) [224], но происходит значительно легче по причине пространственной предопределяемости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

Гидрофосфорильные ДОФ вступают в межмолекулярные процессы алкилирования (α -окси-, α -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 α -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].

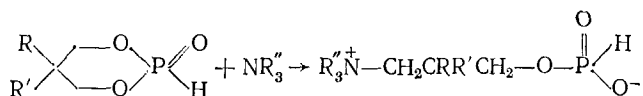
Гидрофосфорильные и тиогидрофосфорильные ДОФ, подобно нециклическим аналогам, окислительно модифицируются по Тодду — Аттертону и другими способами [5, 12, 40, 133, 230—234]. Однако для них характерны строгие стереохимические закономерности. Так они превращаются стереоизбирательно с сохранением конфигурации 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]:



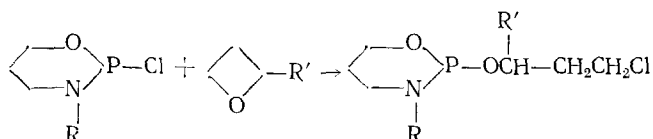
Отметим, что это алкилирование проходит в более жестких условиях, чем взаимодействие диалкилфосфитов с аминами.

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

б) 1,3,2-Оксаазафосфоринаны

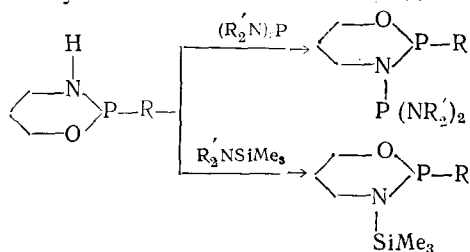
ОАФ исследованы меньше, но с ними осуществлены некоторые особые реакции, которые могут представить интерес для многих специалистов по химии фосфорорганических соединений.

Рассмотрим сначала обмен экзоциклических 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 эквимольным 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 алкоксил [57]. В реакции с о-аминофенолами замещение сопровождается присоединением [63].

Было показано, что ОАФ, обладающие внутрициклическим фрагментом ---NH---P< , могут эффективно фосфорилироваться [241] и силилироваться [70] по азоту с использованием мягкодействующих реагентов:

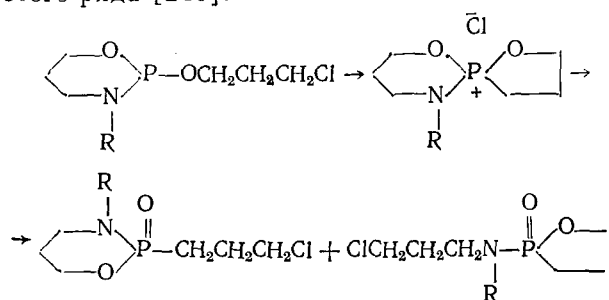


Легкость фосфорилирования сильно зависит от химической природы фосфамида: наличие у атома фосфора электроноакцепторных групп затрудняет, а донорных — облегчает процесс [241].

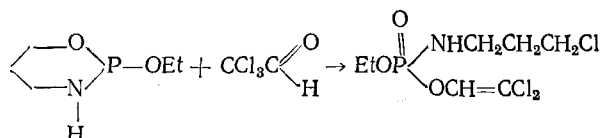
ОАФ образуют комплексы с переходными металлами, например платиной; полученные комплексы представляют интерес для онкологии [59]. ОАФ обычным образом окисляются [72, 242] и сульфуризируются [67]. Комбинация окисления глицеринсодержащих ОАФ с последующим раскрытием цикла открывает оригинальный путь получения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

Мало исследовано алкилирование ОАФ и подобные реакции. Сообщено о внутримолекулярном арбузовском взаимодействии γ-хлоралкиль-

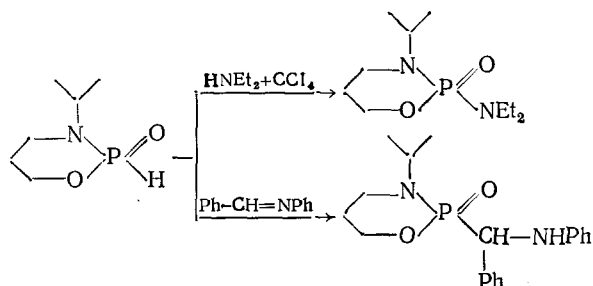
ных эфиров этого ряда [240]:



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



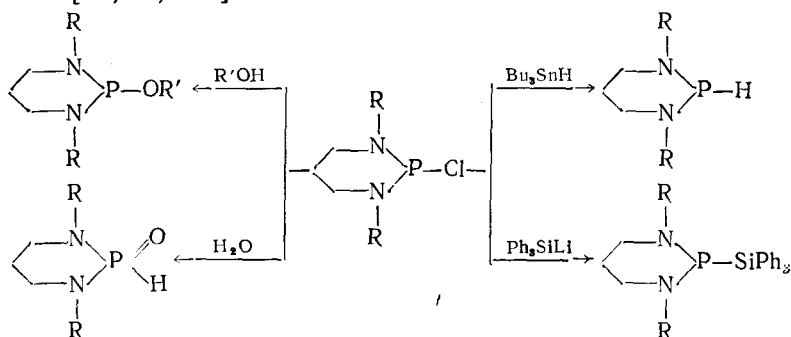
Гидрофосфорильные ОАФ вступают в обычные реакции окислительного фосфорилирования и аминоалкилирования [239]:



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 эфирамины [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]:

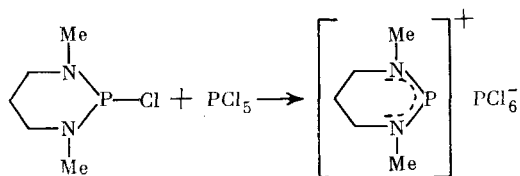


Более сложной оказалась реакция с вторичными аминами, которая с другими ДГФ всегда приводит к обычному результату. 2-Хлор-1,3-дифенил-ДАФ [78] и 2-хлор-1,3-диметил-4-оксо-ДАФ [81] со вторичными аминами с высокими выходами образуют циклические полные амиды фосфористой кислоты. В то же время 2-хлор-1,3-диалкил-ДАФ 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]¹⁰.

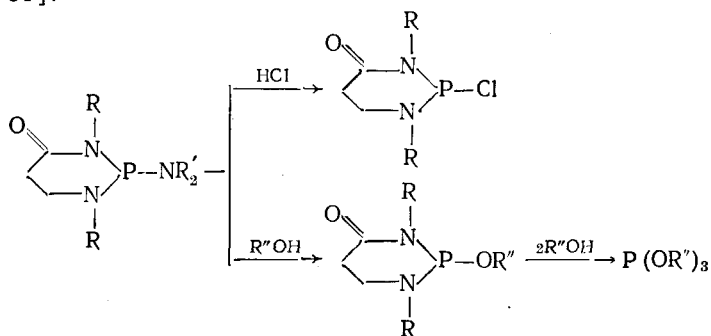
Отмеченное различие в фосфорилировании, по нашему мнению, связано с различной основностью ожидаемых продуктов реакции. N,N'-Дифенильные и особенно соединения, содержащие карбонильную группу, являются относительно слабыми основаниями по сравнению с N,N'-диалкильными производными:



Поэтому соединения последнего типа проявляют относительно более основные свойства чем триэтиламин и акцептируют хлористый водород с расщеплением экзоциклической 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]:



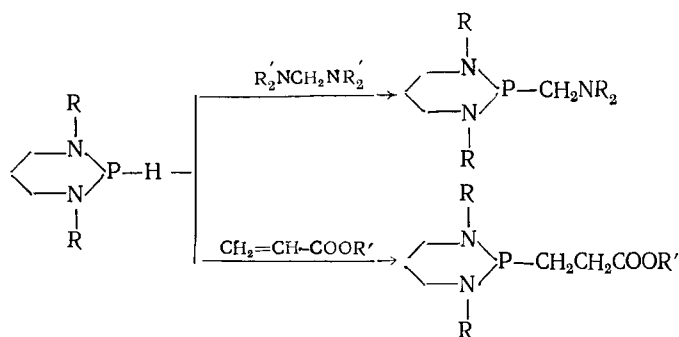
2-Амидо-ДАФ использованы и в других реакциях замещения, например [78, 81]:



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

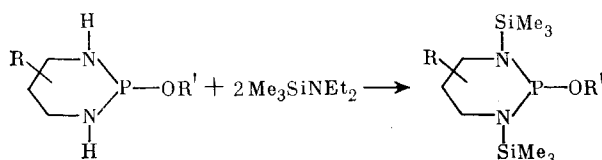
Реакция замещений и близкие к ним процессы описаны для 2-гидро-ДАФ [245]:

¹⁰ Искомые триамиды успешно получают не хлорангидридными методами [77].



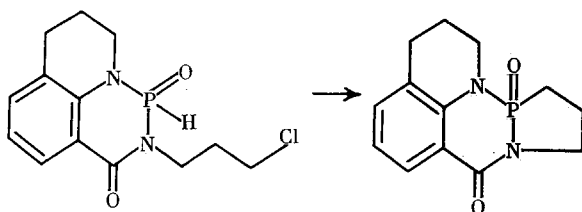
Эти реакции представляют большой интерес при получении сложных ДАФ и, по-видимому, имеют хорошую синтетическую перспективу.

Заканчивая рассмотрение реакций замещения, укажем на силилирование 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.

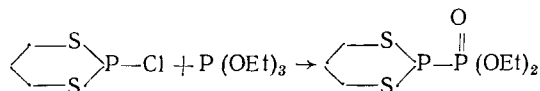
Гидрофосфорильные ДАФ исследованы относительно широко. Простейшие из них введены в окислительное фосфорилирование по Тодду-Аттертону [77, 81, 243] и аминоалкилирование [77, 81]. Недавно показаны оригинальные возможности алкилирования по Михаэлису — Беккеру (в том числе внутримолекулярного) би- и трициклических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



д) 1,3,2-Дитиафосфоринаны

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]¹¹, 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-

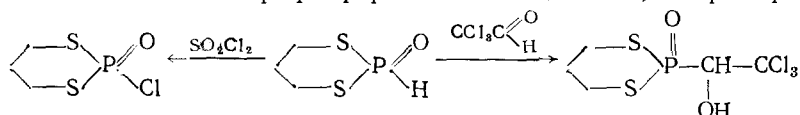
¹¹ С *трет*-бутиловым спиртом получается гидрофосфорильное соединение и изобутилен [87].

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

ДТФ в отличие от других ДГФ плохо окисляются и сульфуризируются [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]:

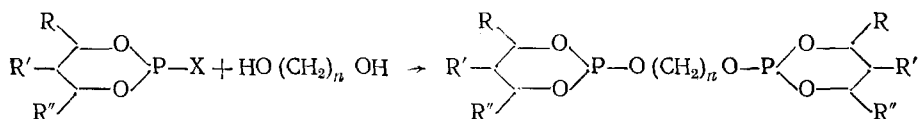


III. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИТЕРОФОСФОРИНАНЫ

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].

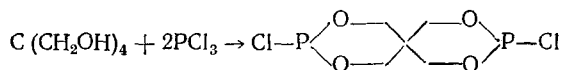
Из перечисленных фосфорилирующих средств наиболее удобными в экспериментальном отношении являются амиды. Эти реагенты использованы при фосфорилировании новолачных смол [254] и целлюлозы [255], благодаря чему были получены высокомолекулярные поли-ДОФ.

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].

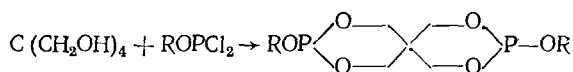
2. Спирановые бис-дигетерофосфоринаны

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 спирановых бис-ДОФ, среди которых найдены стабилизаторы [256—260] и модификаторы [261] полимеров, пластификаторы и смазочные масла [262], антипирены [111], пестициды [263].

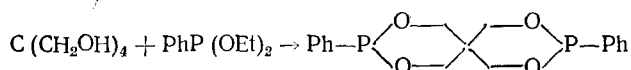
В основе получения спиранных бис-ДОФ лежит использование пентаэритрита. Этот доступный тетраол был введен во взаимодействие с треххлористым фосфором [264, 265]:



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 спирофосфитной 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 алкоксильная 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], α -окисями [111], изоцианатом натрия [270], аминами [268], обменивают атомы хлора на соответствующие нуклеофильные группы. При взаимодействии с муравьиной кислотой [138] или *трет*-бутиловым спиртом [271] образуется бис-гидрофосфорильное соединение, а соответствующее бис-тиогидрофосфорильное соединение синтезировано при сульфгидролизе 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

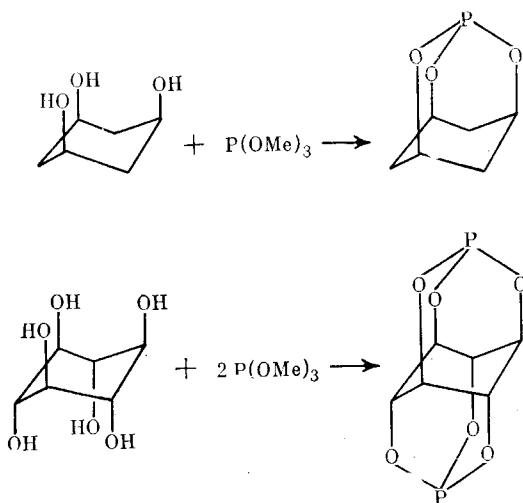
В настоящее время исследовано большое число конденсированных поли-ДГФ, имеющих наряду с одинаковыми и различные структурные элементы. Их целесообразно разделить на четыре группы: 1-фосфа-2,8,9-триоксаадамантаны, 1-фосфа-2,6,7-тригетеробицикло-[2,2,2]-октаны, 1-фосфа-2,7,8-гетеробицикло-[3,2,1]-октаны; 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 сцилитдифосфит. Молекулы этих веществ представля-

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

Для получения флороглюцитфосфита и сцилитдифосфита предложено использовать метод перэтерификации:



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

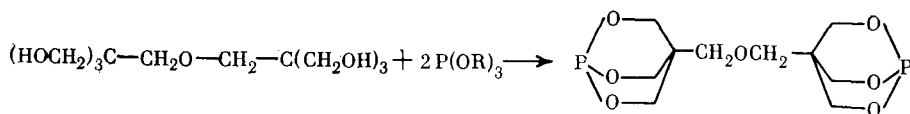
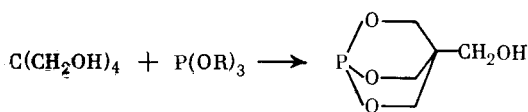
Химические свойства рассматриваемых эфиров исследованы мало. Показано, что флороглюцитфосфит протонируется в газовой фазе [154], образует комплексы с палладием, платиной и никелем, медью и серебром [277], вступает в реакцию Арбузова (можно выделить промежуточно образующееся квазифосфониевое соединение) [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-триоксаадамантана, 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

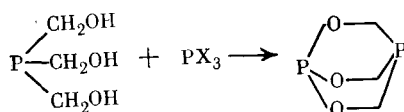
Эта группа соединений является наиболее многочисленной и изученной среди всех конденсированных поли-ДГФ. Она включает фосфитные, тиофосфитные и амидофосфитные системы, обладающие рядом особенностей. К сожалению, степень изученности названных видов бициклов различна и поэтому пока еще трудно провести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

Для получения 1-фосфа-2,6,7-триоксабицикло-[2,2,2]-октанов используют фосфорилирование 1,1,1-триметилалканов 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].

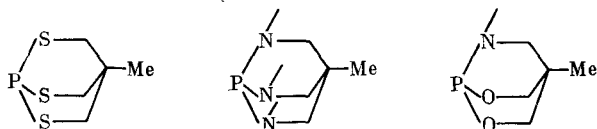
Аналогично фосфорилируется пентаэритрит [266, 285] и бис-пентаэритрит [285], образуя каркасные системы:



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



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



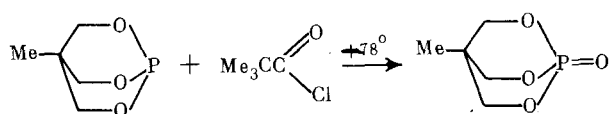
Наконец, на основе 1,2-диметилгидразина получен 2,3,5,6,7,8-гексаазабицикло-[2,2,2]-октан, имеющий в своей основе неорганический скелет [288].

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 $\text{P}-\text{O}-\text{C}-\text{N}$ [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-триоксапроизводные. 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-триоксабицикло-[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].

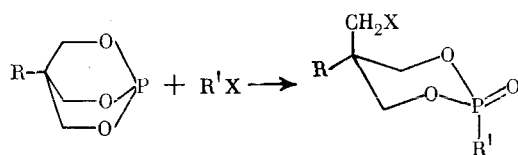
1-Фосфа-2,6,7-триоксабицикло-[2,2,2]-октаны обычным образом окис-

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]:

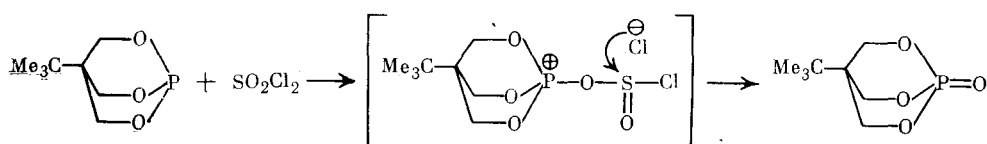


Установлено, что метриол и этриолфосфиты с озоном образуют устойчивые озониды, распадающиеся при нагревании до соответствующих бициклических фосфатов и синглетного кислорода [274, 305]. Сделан вывод о препаративной перспективности таких озонидов [305]. Наряду с окислением исследованы сульфуризация [266,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

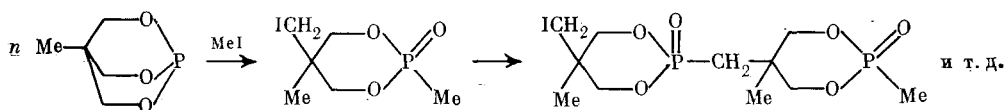
В реакции алкилирования по Арбузову рассматриваемые средние фосфиты проявляют стереонизбирательность [275]:



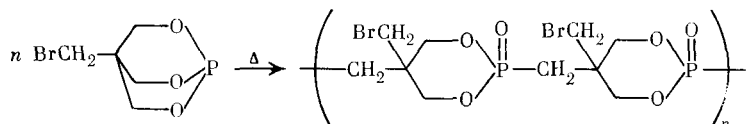
Аналогично протекает реакция с сульфенхлоридами [309], хлораминами [309, 310], бромом [172], хлором и хлористым сульфурилом [172, 309, 310]. В последнем случае отмечена возможность иного направления реакций, если использовать бициклофосфит с третичным бутильным радикалом в положении С(4). Этот объемный 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 каталитическим количеством иодистого метила образуется полифосфонат [312]:

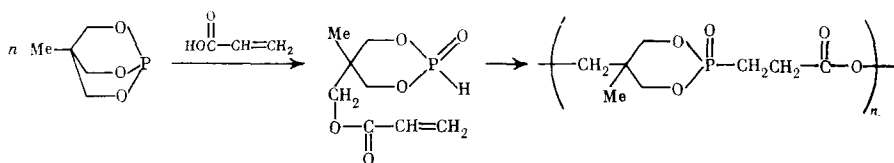


Другой полифосфонат получен при автоалкилировании бромметриолфосфита [280]:



Подобно полимеризуется пентаэритритфосфит, и полученный полифосфонат при гидролизе дает β,β -триметилэтилфосоновую кислоту [313].

Интересна сополимеризация метриолфосфита с акриловой кислотой [314]:



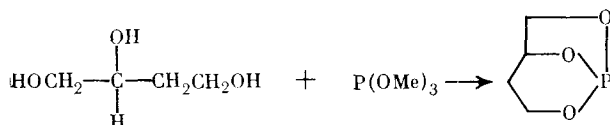
В литературе уделено большое внимание гидролизу 1-фосфа-2,6,7-триоксабицикло [2,2,2]-октанов и показано, что эти вещества более устойчивы к гидролизу и ацидозу, чем обычные средние фосфиты [41]. Однако удалось осуществить гидролиз на примере метриолфосфита [172] и пентаэритритфосфита [315]. В первом случае выделение продуктов гидролиза связано с большими трудностями, поэтому предложено реакцию 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], комплексобразование [319].

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

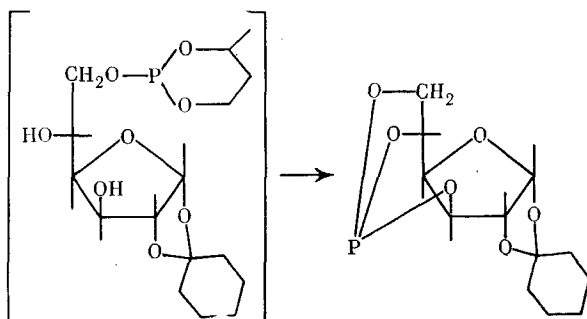
Изучение этого ряда соединений начато с простейших фосфитов, а далее распространено на сложные фосфорилированные углеводы.

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



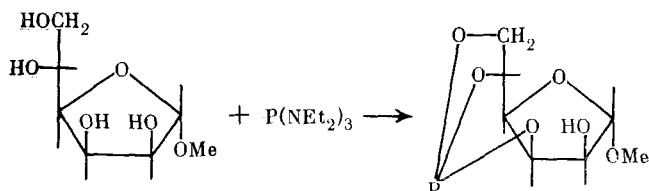
Структура и конформация фосфитов исследованы методом ПМР [18, 322].

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



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

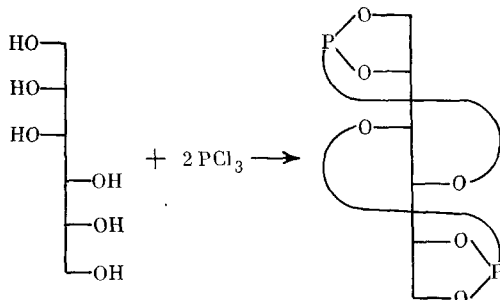
Кроме упомянутых углеводных триолов в реакцию с гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты введена серия соответствующих тетраолов. При этом показано, что если в молекуле гексафуранозы имеются гидроксилы в положении $\text{C}(3)$, $\text{C}(5)$, $\text{C}(6)$ с «глюкозной конфигурацией», то именно они (а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



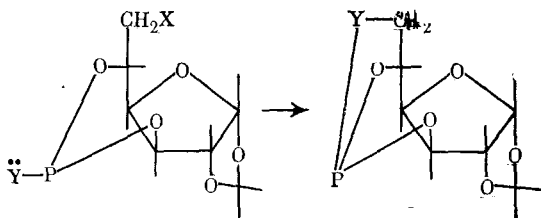
Из приведенного материала можно сделать вывод, что адаптированная к структуре гексафураноз система 1-фосфа-2,7,8-триоксабицикло-[3,2,1]-октана обладает особой устойчивостью.

Аналогично упомянутым сахарам фосфорилируются и 6-алкил(арил)-амино-6-дезоксид-1,2-изопропилиденглюкофуранозы, 3-бензоиламино-3-дезоксид-1,2-изопропилиденглюкофуранозы [328], а также соответствующие меркаптопроизводные [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]:



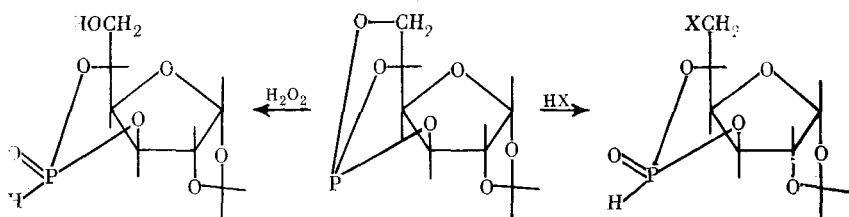
Вторым способом получения бициклофосфитов, амидо- и тиофосфитов 1,2-алкилиденглюкофураноз являются стереоконтролируемые конденсации [197, 198, 330]:



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 OPO . Как следствие такого уменьшения, значительно повышается s -характер неподеленной пары электронов атома фосфора, что в свою очередь понижает основность и нуклеофильность 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 пентавалентным 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]:

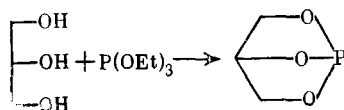


Укажем, что другие виды ДГФ с перекисью водорода окисляются без раскрытия циклов, т. е. мы можем отметить случай существенного влияния геометрии фосфита на его реакционную способность.

Амидо- и тиоциклофосфиты 1,2-алкилиденглиукофураноз 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 OPO 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]:

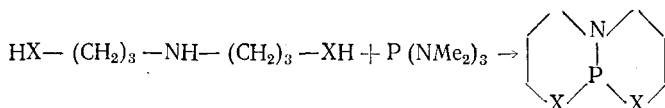


Строение вещества было недавно подтверждено методом электронографии, при этом показано, что в мостиковой структуре связи C—O и P—O длиннее, чем в фосфоринановой [333]. Из этого следует вывод о большей химической лабильности мостикового фрагмента в реакциях, связанных с раскрытием циклической системы.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

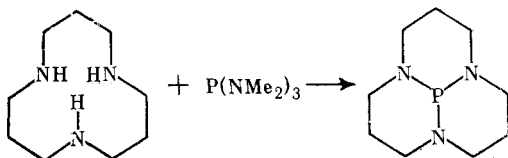
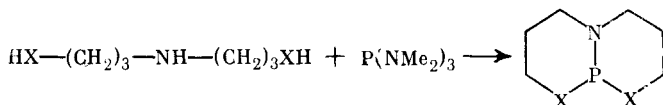
В бициклическом фосфите глицерина валентные углы OPO сжаты по сравнению с углами выше рассмотренных бициклов [333]. Вследствие этого бициклофосфит глицерина является очень слабым нуклеофилом [278].

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

нальные бициклические ДГФ.



Аналогично фосфорилируется *трис*-(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 создавалась 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., Вилчану 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. Нифантьев 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., Аршинова 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 гетероцикл. соедин., 1965, с. 474.
12. Предводителев Д. А., Чукбар Т. Г., Зеленца Т. П., Нифантьев 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. Нифантьев 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., Нестеров 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., Аришинова Р. П., Гусеева Т. А. Там же, 1975, т. 45, с. 1432.
25. Нифантьев Э. Б., Коротеев М. П., Пугашова 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 Э. Е., Сопикова И. И. Высокомолекул. соед., 1960, т. 2, с. 685.
28. Bentrude 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. Bentrude 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. Аришинова Р. П., Губайдуллин Р. Н., Мукменев Э. Т. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 2661.
37. Аришинова 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., Koroleev 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. Bentrude W. G., Han-Wan Tan. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 8222.
46. Предводителей Д. А., Чукбар Т. Г., Нифантьев Э. Е. Ж. орган. химии, 1981, т. 17, с. 1547.
47. Bajwa G. S., Bentrude 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., Kinas R., Stec W. I. 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. А., Борисенко А. А. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 482.
53. Нифантьев Э. Е., Предводителей 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., Предводителей Д. А., Грачев М. К. Авт. свид. СССР 469710 (1973); Бюл. изобр., 1975, № 17, с. 69.
57. Нифантьев Э. Е., Предводителей 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., Нестеров Л. В. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 732.
61. Шишкин В. Е., Ситанова Г. В., Южно Ю. М. Там же, 1977, т. 47, с. 225.
62. Пудовик М. А., Шулындина 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., Теректеева 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., Предводителей Д. А., Нифантьев Э. Е. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 1677.
72. Нифантьев Э. Е., Предводителей Д. А., Грачев М. К. Биооргани. химия, 1977, т. 3, с. 68.
73. Hutchins R. O., Marjanoff B. E., Albrand J. P. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 9151.
74. Комлев И. В., Завалишина А. И., Черников 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. Гольдин 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, 210362.
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. Dulasta 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. Аршинова 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., Аршинова Р. П. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, с. 1412.
99. Аршинова Р. П., Зверев В. В., Виллем Я. Я., Виллем Н. В. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 1757.
100. Аршинова 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. Арбузов Б. А., Аршинова 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., Предводителей Д. А., Аларкон Х. Х. Ж. орган. химии, 1978, т. 14, с. 63.
107. Предводителей Д. А., Грачев М. К., Галахов М. В., Нифантьев Э. Е. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 285.
108. Нифантьев Э. Е., Предводителей 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. Арбузов 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. Арбузов А. Е., Зороастрова В. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1952, № 5, с. 789.
115. Нифантьев Э. Е., Иванова Н. Л., Предводителей Д. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 228, с. 357.
116. Гиляров 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., Сопикова 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. Communs, 1975, p. 467.
124. *Uznansu 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., Кабардин 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. *Предводителей 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., Uznansu B., Michalski J.* Phosphorus, 1973, v. 2, p. 239.
134. *Нифантьев Э. Е., Завалишина А. И., 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, 5Т68.
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. *Sopchik A. E., Bentrude W. G.* Tetrahedron Letters, 1980, p. 4679.
144. *Евдаков В. П., Бекетов В. П., Брянецв 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., Сокурено 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., Клоккова Р. С., Протасова Л. Д.* Авт. свид. СССР 578315 (1977); Бюл. изобр., 1977, № 40, с. 73.
153. *Bentrude 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. Communs, 1971, p. 1257.
160. *Albright J. O., Tanzella F. L., Verkade J. G.* J. Coord. Chem., 1976, v. 6, p. 225.
161. *Iacobson R. A., Karcher B. A., Montag R. A.* Phosphorus, 1981, v. 11, p. 27.
162. *Арбузов Б. А., Аршинова 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., Клубуновский 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. *Bentrude W. G., Yee K. C.* Tetrahedron Letters, 1970, p. 3999.
175. *Арбузов Б. А., Аршинова 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. *Bentrude 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. Phosph. Sulf., 1981, v. 12, p. 27.
181. Nakanishi A., Nishikida K., Bentrude W. G. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 6398.
182. Denney D. B., Denney D. Z., Schutezbank S. G. Phosphorus, 1980, v. 8, p. 369.
183. Krachefsky 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., Bentrude W. G. Tetrahedron Letters, 1981, p. 307.
186. Mikolajczyk M., Krzywanski I., Liemnicka B. Ibid., 1975, p. 1607.
187. Bentrude W. G., Hargis J. H. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 7136.
188. Близнюк Н. К., Кваша Э. Н., Чистова Г. И. Авт. свид. СССР 433156 (1974); Бюл. изобр., 1975, № 23, с. 64.
189. Bajwa G. S., Bentrude 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. Нуретдинова 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., Нифантьев Э. Е. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, с. 1395.
198. Нифантьев 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 J., Ziemnicka B. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 190.
202. Brault J. E., Savignac P. J. Organomet. Chem., 1974, v. 66, p. 71.
203. Гречкин 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. Ленсовета, 1971.
209. Вознесенская А. Х., Разумова Н. А. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 1235.
210. Рагулин В. В., Разумова Н. А., Захаров В. И., Петров А. А. Там же, т. 50, с. 462.
211. Ramirez F., Nagabmesanam 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., Юдана 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., Нифантьев Э. Е., Кабачник М. И. Там же, 1976, № 3, с. 530.
221. Нифантьев Э. Е., Насоновский И. С., Матросов Е. И. Ж. общ. химии, 1969, т. 39, с. 1891.
222. Нифантьев Э. Е., Петрова И. М. Там же, 1968, т. 38, с. 2341.
223. Nifantiev E. E., Koroteev M. P., Lisenko S. A., Rumjancheva 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., Афанасьева Д. Н., Нифантьев Э. Е. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 1697.
228. Нифантьев Э. Е., Насоновский И. С. Докл. АН СССР, 1972, т. 203, с. 841.
229. Нифантьев Э. Е., Крючков А. А. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 2428.
230. Zwierzak A. Tetrahedron, 1969, v. 25, p. 5177.
231. Предводителев Д. А., Афанасьева Д. Н., Нифантьев Э. Е. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 748.
232. Предводителев Д. А., Афанасьева Д. Н., Нифантьев Э. Е. Там же, 1974, т. 44, с. 2629.
233. Гречкин Н. П., Гришина Л. Н., Неклесова И. Д. Авт. свид. СССР, 433152 (1974); Бюл. изобр., 1974, № 23, с. 64.
234. Предводителев Д. А., Афанасьева Д. Н., Нифантьев 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., Предводителей 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., Герентьева С. А., Пудовик А. Н. Там же, 1975, т. 45, с. 518.
242. Грачев М. К., Суханов В. А., Предводителей 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., Воробьева 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. Предводителей Д. А., Нифантьев Э. Е., Роговин З. А. Cell. Chem. Technol., 1967, v. 1, p. 179.
256. Губайдуллин Р. Н., Еганов В. Ф., Аршинова 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., Огдель А. М., Тусеев А. П., Нифантьев Э. Е. Высокомолекуляр. 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., Аршинова Р. П., Вульфсон С. Г., Мукменев Э. Т. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1973, № 11, с. 2426.
268. Арбузов Б. А., Аршинова 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. Pivaar P., Bliss A., Paht 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. Bentrand 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., Huttemann 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., Schutezbank 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., Петов 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., Horten H. L. Ibid., v. 38, p. 256.
310. Wadsworth W. S., Horten 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. Mosbo 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. Kochetov 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. Нифантьев Э. 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. Нифантьев Э. Е., Коротеев М. П., Ермишкина С. А. Там же, 1978, т. 48, с. 1904.
330. Нифантьев Э. Е., Коротеев М. П., Лысенко С. А., Кочетков Н. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 6, с. 1441.
331. Гурарий Л. И., Плямоватый А. Х., Аршинова Р. П., Мукменев Э. 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.