

УДК 547.26'118

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ,  
СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ МИГРАЦИЕЙ  
ФОСФОРИЛЬНЫХ ГРУПП МЕЖДУ ДВУМЯ  
НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ ЦЕНТРАМИ**

*Пудовик А. Н., Зимин М. Г.*

Обзор посвящен обобщению случаев обратимого и необратимого перемещения фосфорильных групп ( $\text{P}=\text{O}$ ,  $\text{P}=\text{S}$ ,  $\text{P}=\text{N}-$ ) между двумя гетероатомами (N, O, S, Se); этот тип перегруппировок характеризуется сохранением координационного числа атома фосфора. Рассматриваются перегруппировки фосфорилированных аминоспиртов, меркаль-спиртов, оксимов, продуктов присоединения неполных эфиров кислот тетракоординированного фосфора к циано содержащим соединениям, карбодиимидам, кетениминам, протекающие через стадию образования неустойчивых фосфоранов. Большое внимание уделено таутомерным процессам, в которых в качестве мигрантов выступают фосфорильная, тиофосфорильная и иминофосфорильная группы.

Библиография — 109 ссылок.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение . . . . .	1803
II. 1,3-S $\rightarrow$ O-Перемещения . . . . .	1804
III. Перегруппировки имидильных производных фосфорной и тиофосфорной кислот . . . . .	1805
IV. Фосфорилотропная таутомерия . . . . .	1813
V. 1,4-Перемещения и более далекие перемещения . . . . .	1823

**I. ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы большое развитие получило изучение перегруппировок, сопровождающихся перемещением фосфорильных и других групп с тетракоординированным атомом фосфора; движущей силой этих перегруппировок является наличие дефицита электронной плотности на атоме фосфора. В процессе изомеризации, в конечных или промежуточных продуктах дефицит электронной плотности на атоме фосфора уменьшается.

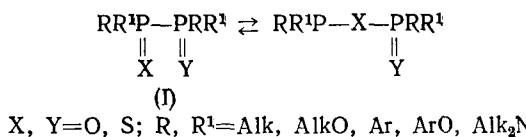
Исследование перегруппировок этого типа позволяет вскрыть причины и факторы, способствующие стабилизации или разрыву связей в группировках P—S—C, P—N—C, P—O—C и др., содержащихся в производных кислот P(IV), и проливает свет на особенности механизма нуклеофильного замещения у тетраэдрического атома фосфора. Реакции фосфорилирования и переноса фосфорильных групп обусловливают многие жизненно важные биохимические процессы.

Цель настоящего обзора — рассмотрение и (по возможности) систематизация исследований, посвященных таким перегруппировкам, которые протекают с перемещением фосфорильных групп между двумя нуклеофильными центрами, причем координационное число атома фосфора в конечном счете остается неизменным. В обзоре уделено внимание и препартивному аспекту, так как перемещение фосфорильных групп наблюдается при синтезе многих фосфорорганических соединений, а также при получении биологически активных производных фосфорной кислоты.

Ввиду многообразия и новизны рассматриваемых перегруппировок их механизмы изучены недостаточно, и их схемы носят предположитель-

ный, дискуссионный характер. Для фосфорильных и тиофосфорильных групп наиболее характерны 1,3- и 1,4-перемещения, которые могут происходить как по внутри, так и по межмолекулярному механизму, в зависимости от природы нуклеофильных центров и мигранта. Иногда 1,3-перемещение сопровождается отщеплением фосфорсодержащей группировки.

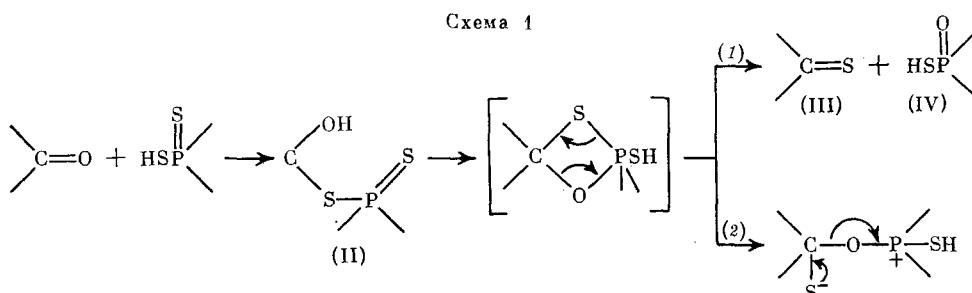
1,2-Миграции фосфорильных групп между двумя гетероатомами имеют место в случае производных Р(IV) с Р—Р-связями (I) и неизменно сопровождаются уменьшением координационного числа одного из атомов фосфора; такие реакции в значительной степени обобщены в работах [1, 2].



Изомеризация симметричных тиопирофосфатов в несимметричные [3] и S-fosфорилтиоцианатов в N-fosфорилизотиоцианаты [4] также подробно отражена в литературе и поэтому в данном обзоре не обсуждается.

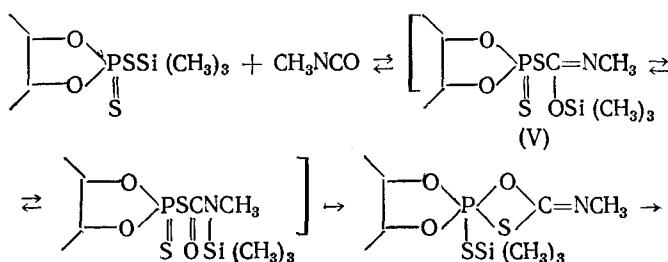
## II. 1.3-S $\rightarrow$ O-ПЕРЕМЕЩЕНИЯ

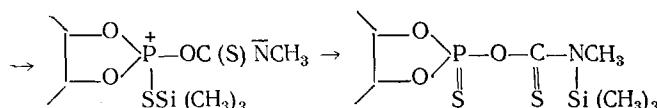
Примеры таких перегруппировок немногочисленны. Превращение неустойчивых гем-монотиокеталей (1-оксиалкилдитиофосфатов) (II) в тиокарбонильные соединения (III) и тиокислоты фосфора (IV) формально можно рассматривать как 1,3-O→S-перемещение тиофосфорильных групп [5] (схема 1). При этом предполагается одностадийный (путь 1), а не двухстадийный (путь 2) механизм с реализацией переходного состояния, аналогично таковому в реакции Виттига [6].



Такой или аналогичной схемой объяснено образование продуктов реакций дитиоfosфорных кислот с ароматическими альдегидами и кетонами [6], карбостирилом [7], эфирами и амидами карбоновых кислот [8, 9], изоцианатами [10, 11], трифенилфосфиноксидом [11], O,O-диалкил-S-триметилсилилдитиоfosфатов с бензальдегидом и ацетофеноном [12]. Данных, подтверждающих механизм этих реакций, названных «O,S-обменными», не имеется.

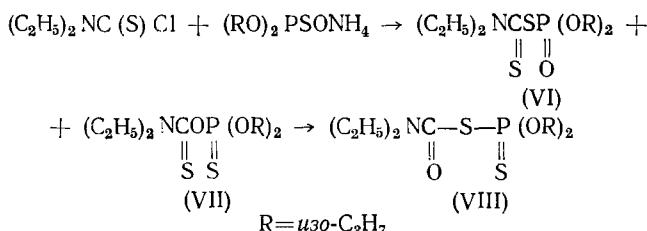
Недавно появилось сообщение [13] о перегруппировке соединений (V), в которой 1,3- $S\rightarrow O$ -сдвиг не сопровождается элиминированием фосфоросодержащего фрагмента, поэтому можно полагать, что она протекает постадийно.





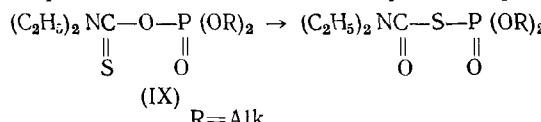
Тиофосфорильная группа, несущая ациклические заместители, в этой ситуации мигрирует не на атом кислорода, а на атом азота [13].

При взаимодействии  $N,N$ -диэтилтиокарбамоилхлорида с дизопропилтиофосфатом аммония в ацетоне образуется смесь продуктов *S*-ацилирования (VI) и *O*-ацилирования (VII) в соотношении 4 : 1; в диметилформамиде преобладает продукт *O*-ацилирования (VII) (соотношение 3 : 1) [14].



При нагревании и разгонке в вакууме смешанный ангидрид (VII) перегруппировывается в карбамат (VIII) [14].

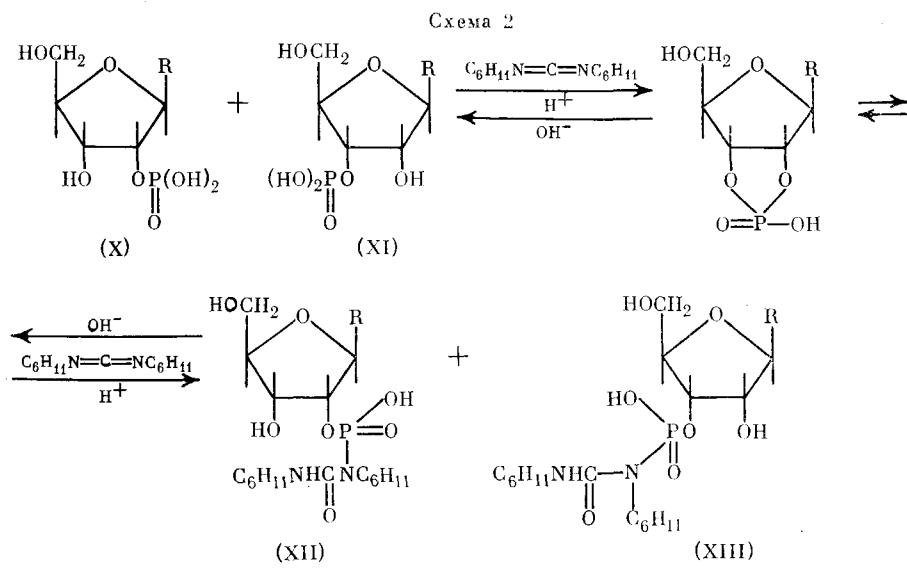
Аналогичная перегруппировка соединений (IX) с миграцией фосфорильной группы протекает намного легче, уже в процессе получения.



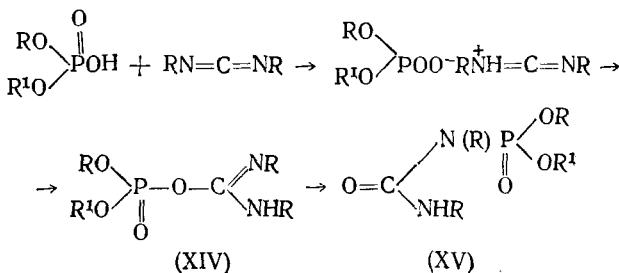
Показано, что эти перегруппировки необратимы как при комнатной температуре, так и при нагревании.

### III. ПЕРЕГРУППИРОВКИ ИМИДОИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФОРНОЙ И ТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТ

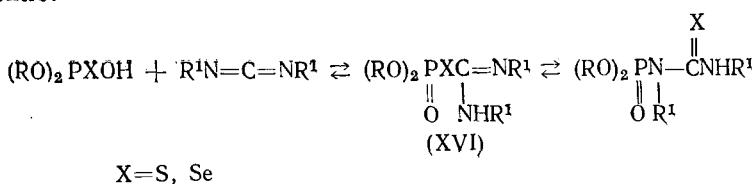
Первые сообщения о 1,3- $O\rightarrow N$ -перемещении фосфорильных групп в имидоилфосфатах связаны с развитием карбодиимидного метода фосфорилирования, нашедшего широкое применение для получения биологически важных эфиров фосфорной кислоты [15, 16]. При взаимодействииmonoэфиров фосфорной кислоты (X), (XI) с дициклогексилкарбодиимидом (схема 2) среди продуктов реакции были идентифицированы N-фосфорилированные мочевины (XII) и (XIII) [17].



В дальнейшем образование N-fosфорилированных мочевин при карбодиимидном методе фосфорилирования подтверждено неоднократно [18, 19, 20, 21, 22]. Во всех случаях постулируется первоначальное образование интермедиатов (XIV), которые перегруппировываются в мочевины (XV). Недавно «имидоилы» (XIV) удалось выделить [23].



О перегруппировке аналогичных S- или Se-фосфорилированных изотио- или изоселеномочевин сообщается в работе, посвященной исследованию реакций диалкилтио-, диалкилселено- и диалкилдитиофосфорных кислот с карбодиимидами [24]. Диалкилтио- и диакилселенофосфорные кислоты присоединяются к группе  $\text{C}=\overset{+}{\text{N}}$  атомом серы или селена соответственно.



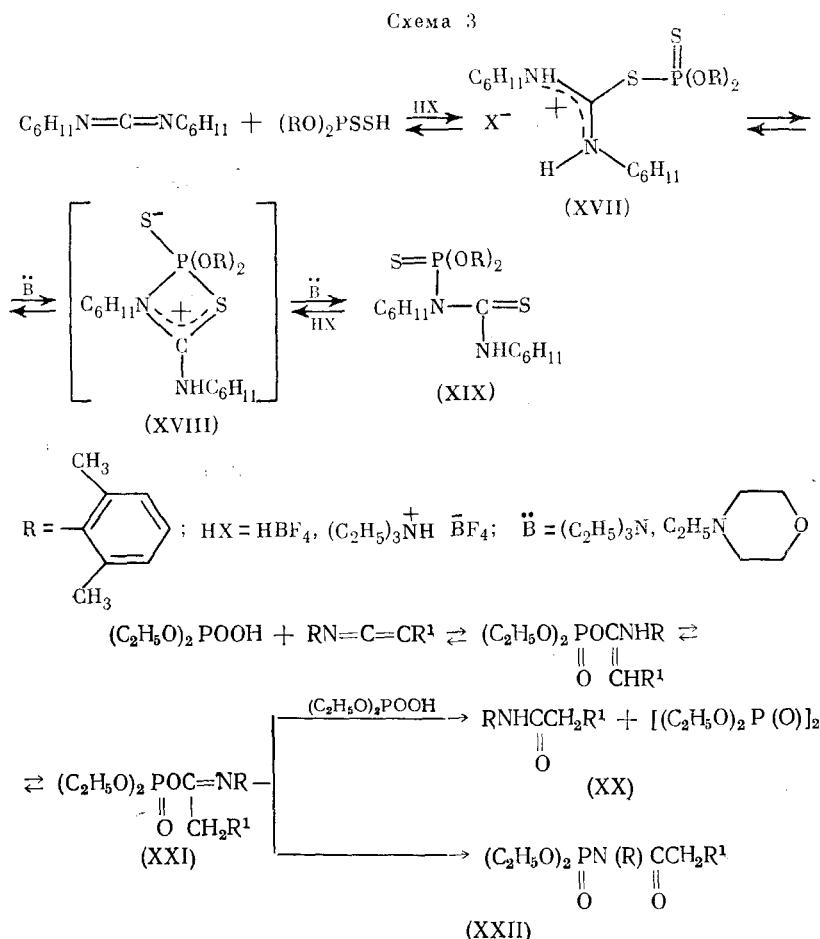
Продукты присоединения (XVI) могут быть обнаружены методом ЯМР  $^{31}\text{P}$  [25]. Их перегруппировка обратима [24]; при обычных условиях равновесие практически полностью сдвинуто вправо. В реакциях дициклогексилкарбодиимида со стерически нагруженными диалкилдитиофосфатами интермедиат выделен в виде соли с  $\text{HBF}_4$  (XVII) [23], тогда как с соответствующими диалкилфосфатами этого сделать не удается. По данным рентгеноструктурного анализа, расстояние между атомами азота и фосфора в молекуле (XVII) составляет 3,49 Å. Для кислородного аналога при том же угле связи расстояние между атомами азота и фосфора оценено как 2,34 Å, что равно сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов азота и фосфора; по мнению авторов [23], это является причиной более быстрой перегруппировки О-фосфорилизомочевин.

Перегруппировка S-тиофосфорилизотиомочевин (XVII) и обратная перегруппировка контролируются кислотностью среды [26]. Основания способствуют  $S \rightarrow N$ , а кислоты —  $N \rightarrow S$ -миграции. Перегруппировка соединений (XVII) и (XIX) проходит через интермедиат (XVIII); превращение (XIX)  $\rightarrow$  (XVII) происходит путем протонирования азота  $P-N$ -связи (схема 3). Кислотно-катализируемые превращения (XVII) и (XIX) в исходные соединения показывают общую равновесность реакционной системы.

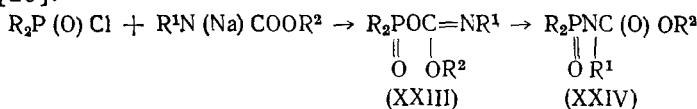
Кинетическое исследование перегруппировки соединений, содержащих фрагмент C—S—P, в N-фосфорилтиомочевины показало [26], что реакция имеет первый порядок и протекает без образования других кинетически значимых интермедиатов.

Изучение стереохимии превращения  $S(Se)$ -фосфорилизотио(сeleno)мочевин в  $N$ -фосфорилтио(сeleno)мочевины [27] показало полное сохранение конфигурации у атома фосфора. Полученные данные свидетельствуют в пользу внутримолекулярного механизма изомеризации.

Продуктами реакции диэтилфосфорной кислоты с кетениминами [28] наряду с тетраэтилпирофосфатом и амидом (XX) являются N-fosфорилированные амиды (XXI), образующиеся в результате перегруппировки O-fosфорилированных производных (XXI).

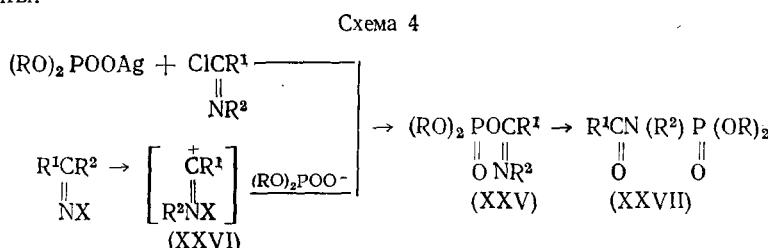


Кинетически контролируемыми продуктами фосфорилирования натриевых производных алкилкарбаматов являются имидоилфосфаты (XXIII), которые обнаружены в реакционной смеси с помощью ИК-спектров [29].



Соединения (XXIII) легко изомеризуются в N-фосфорилированные карбаматы (XXIV).

Высокая фосфорилирующая способность имидоилфосфатов побудила исследователей к разработке удобных путей их синтеза. Взаимодействием иминохлоридов с серебряными солями диалкилфосфорных кислот и методом, включающим перегруппировку Бекмана [30], синтезированы (по схеме 4) имидоилфосфаты (XXV), которые в чистом виде не были выделены.

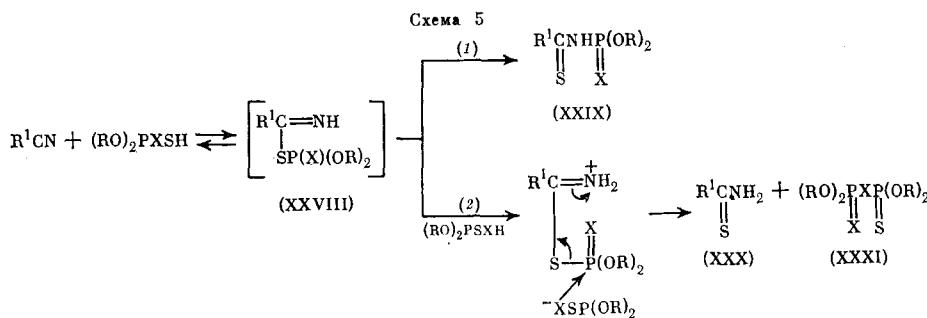


R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>1</sup>=Alk, Ar; R<sup>2</sup>=Ar, CH<sub>3</sub>; X=n-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>

Образование их показано реакциями гидролиза, аминолиза. Отмечено, что если в соединениях (XXV) заместитель  $R^2$  представляет собой метильную группу, то протекает легкая изомеризация в (XXVII), а если  $R^2$  – вторичная алкильная или фенильная группа, то заметной миграции дibenзилфосфорильной группы не происходит [31]. Согласно данным [32], продуктами реакций щелочных или аммониевых солей диалкилфосфорных кислот с иминохлоридами являются N-фосфорилированные амиды. Поэтому непонятна высокая устойчивость имидоилфосфатов (XXV), образующихся в результате термической перегруппировки Бекмана из О-фосфорилированных производных ацетофенонооксима [30].

О $\rightarrow$ Н-Перемещение фосфорильных групп в имидоилфосфатах обусловлено значительным выигрышем в энергии при образовании амидной структуры, разность энергий образования  $E_{\text{амид}} - E_{\text{имидоил}}$  может достигать 20–25 ккал/моль, поэтому перегруппировки чаще всего необратимы. Однако в газовой фазе методом масс-спектрометрии обнаружено превращение N-фосфориламидов в O-фосфорилизоамиды [33]. Аналогичные 1,3-S $\rightarrow$ N-миграции фосфорильных групп обратимы. Изомеризация N-фосфорилзоамидов наблюдается масс-спектрометрически [34]. Такая обратимость иллюстрируется также на примере перегруппировок продуктов присоединения неполных эфиров тиокислот Р(IV) к циансодержащим соединениям.

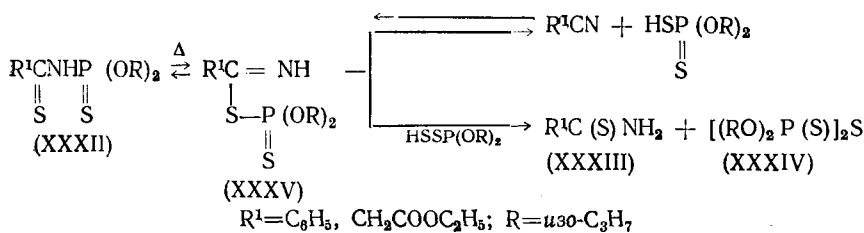
Реакции тиокислот Р(IV) с цианосодержащими соединениями привлекали внимание исследователей как метод получения тиоамидов [35]. В последние годы они изучаются с точки зрения перегруппировок имидоилтиофосфатов. Изомеризацию претерпевают продукты взаимодействия диалкилтио- и диалкилдитиокислот Р(IV) с нитрилами [36—39], иминоэфирами [40—41], тиоцианатами [42, 43], фенилцианатом [44], цианамидами [45]. На большом числе примеров показано, что на первой стадии этих реакций тио- и дитиокислоты фосфора присоединяются по цианогруппе с образованием имидоильных производных (XXVIII) (схема 5). Монотиофосфорные кислоты атакуют цианогруппу атомом серы [38, 44]. Однако эти соединения крайне неустойчивы и уже в процессе реакции изомеризуются в соответствующие N-фосфорилированные тиоамиды, тио- и дитиокарбаматы, тиомочевины (XXIX) (путь 1). Соединения (XXVIII) в некоторых случаях удается зафиксировать методом спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  [37].



$R^1=Alk, Ar, Alk_2N, AlkS, ArS, ArO, CCl_3, CHCl_2, CH_2COOC_2H_5$ ;  $R=Alk$

Имидоилтиоfosфаты (XXVIII) также обладают исключительно высокой фосфорилирующей способностью, и уже в ходе реакции подвергаются расщеплению по Р—S-связи под действием исходной тиокислоты (путь 2), что приводит к образованию тиоамидов, тио-, дитиокарбаматов, тиомочевин (XXX) и пирофосфатов (XXXI).

Все эти реакции характеризуются сложным течением, образуется большое количество разнообразных продуктов. Однако при определенных условиях изомеризованные продукты могут быть выделены со значительными выходами [36, 43, 46].

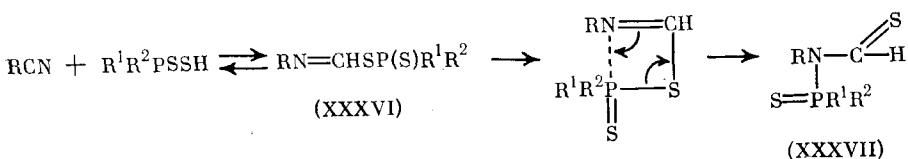


При нагревании может иметь место и обратная N→S-миграция тиофосфорильных групп. Так, при нагревании N-фосфорилированных тиобенамида или карбетокситиоацетамида (XXXII), полученных из дитиокислот фосфора и нитрилов, выделены тиоамиды соответствующих карбоновых кислот (XXXIII) и тритиопирофосфат [36].

При этом соединения (XXXII) превращаются в имидоилфосфаты (XXXV) с P—S—C-связью, которые находятся в равновесии с исходными дитиокислотой и нитрилами, что подтверждается фактом выделения нитрилов из реакционной смеси. Возникающая в результате диссоциации соединений (XXXV) дитиокислота расщепляет P—S-связь в имидоилдитиофосфате, как это описано выше. Такое направление характерно для всех реакций тио- и дитиокислот P(IV) с циансодержащими соединениями.

Продукты  $\alpha$ -присоединения дитиокислот фосфора к 2,6-диметил- или диэтилфенилизонитрилу (XXXVI) [47] изомеризуются в N-тиофосфорилтиоформамиды (XXXVII). Основными продуктами реакций циклогексил-, фенил-, 4-толил- или 2,5-ксилилизонитрила с дитиокислотами фосфора (схема 6) являются формимиодилдитиофосфаты (XXXVI) [48]. В некоторых случаях они были выделены в чистом виде.

Схема 6

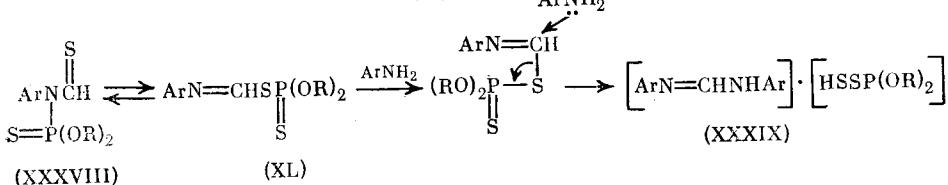


$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5, 4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, 2,5-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3; \text{R}^1\text{R}^2=\text{Alk}$

Уже при комнатной температуре соединения (XXXVI) постепенно изомеризуются в тиоформамиды (XXXVII). Найдено [47], что перегруппировка является реакцией первого порядка. При замене этоксильных заместителей у атома фосфора на метоксильные скорость перегруппировки увеличивается. Реакция резко замедляется при переходе от дитиофосфатов к дитиофосфонатам; производные дифенилдитиофосфиновой кислоты вообще не способны перегруппировываться [47, 48]. Склонность к изомеризации возрастает с увеличением нуклеофильности азота [48, 49]. Эти данные позволили предположить [49], что перегруппировка протекает по внутримолекулярному четырехцентровому механизму нуклеофильного замещения у тетраэдрического атома фосфора. Однако внутримолекулярный характер этой перегруппировки нельзя считать строго доказанным.

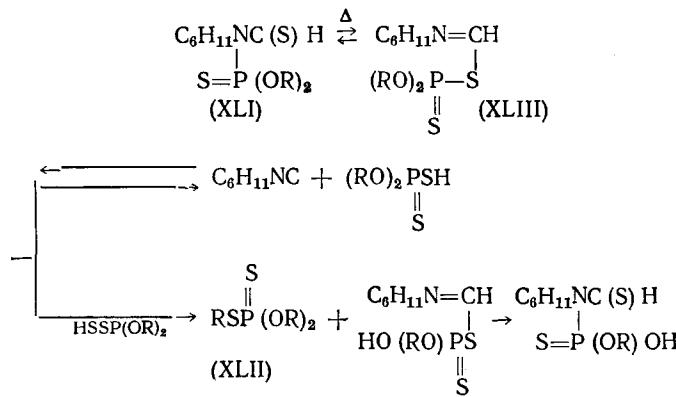
По мнению авторов [47], эта изомеризация необратима. Согласно [48, 49], нагревание N-диалкилтиофосфорилтиоформамидов (XXXVIII) с ароматическими аминами приводит к образованию дитиофосфорникислых солей N,N'-диарилформамидинов (XXXIX) (схема 7) со значительными выходами (70—80%).

Схема 7



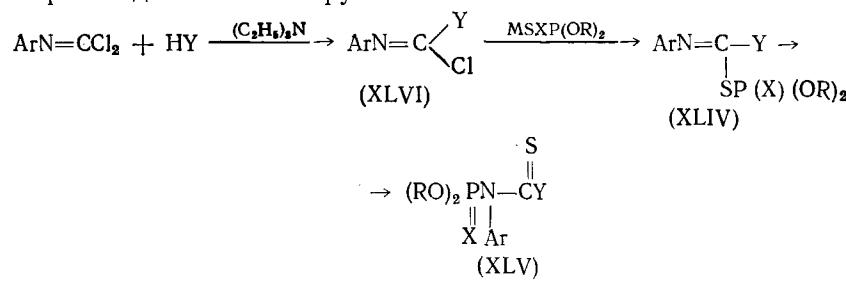
Образование (XXXIX) можно объяснить, лишь предположив обратную 1,3- $\text{N}\rightarrow\text{S}$ -миграцию тиофосфорильной группы, приводящую к имидоил-дитиофосфатам (XL), которые в результате атаки амина на иминный атом углерода дают соли (XXXIX). При непосредственном взаимодействии соединений (XXXVIII) с аминами образуются другие продукты [48, 49].

При пиролизе в вакууме N-циклогексил-N-диалкилтиофосфорилтиоформамидов (XL1), полученных реакцией дитиокислот фосфора с циклогексилизонитрилом, с большими выходами образуются O,O,S-триалкилдитиофосфаты (XLII) и циклогексилизонитрил [48].



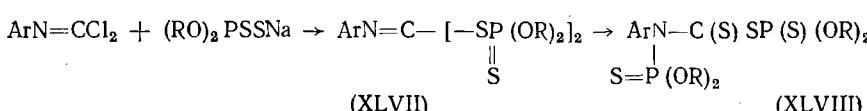
Очевидно, соединения (XLI) при нагревании изомеризуются в (XLIII), которые находятся в равновесии с исходным изонитрилом и дитиокислотой. Дитиокислота деалкилирует [50] эфирный радикал у атома фосфора, в результате чего образуются дитиофосфаты (XLII).

Согласно [51], при ступенчатом замещении атомов хлора в арилизоцианидхлоридах сначала на аллоксильную, тиоалкильную или аминогруппу, а затем на тио- или дитиоfosфатную группы образуются устойчивые соединения имидоильной структуры типа (XLIV). Позже было установлено [52], что во всех случаях конечными продуктами этих реакций являются продукты перегруппировки имидоилфосфатов (XLIV) — N-тиоfosфорилированные тио-, дитиокарбаматы, либо тиомочевины (XLV). Следует отметить, что при введении в реакции с иминохлоридами (XLVI) солей диалкилмонотиоfosфорных кислот образуются производные с  $P=O$ -группой.



X=O, S; M=H, Na, K, NH<sub>4</sub>; R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, uzo-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; Y=OCH<sub>3</sub>, uzo-SC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, N(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

Продуктам взаимодействия арилизоцианиддихлоридов с солями ди-алкилтиофосфорных кислот была приписана структура *S,S-бис(ди-алкилтиофосфорил)изодитиокарбаматов* (XLVII) [53].

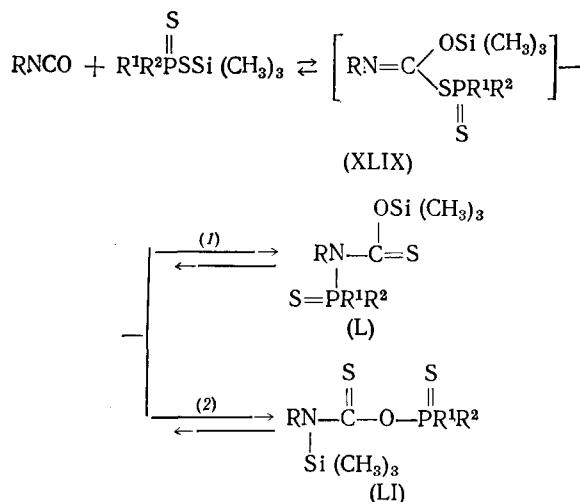


Однако подробные исследования показали [54], что и в данном случае соединения (XLVII) перегруппировываются в  $N$ , $S$ -бис(диалкилиоfos-

форил)дитиокарбаматы (XLVIII). Следует отметить, что изомеризация соединений (XLIV) и (XLVII) протекает необратимо даже при 160° С.

Интересная ситуация складывается при наличии в имидоилтиофосфатах двух групп, способных к миграции. При взаимодействии силилдитиоfosфатов с изоцианатами [13] (схема 8) на первой стадии образуются имидоилдитиоfosфаты (XLIX). В случае ациклических диалкоксипроизводных ( $R^1=R^2=OAlk$ ) наблюдается 1,3-S $\rightarrow$ N-миграция с образованием соединения (L). Введение фенильного или трихлорацильного заместителя к атому азота затрудняет S $\rightarrow$ N-миграцию тиофосфорильной группы, по-видимому, из-за снижения нуклеофильности атома азота.

Схема 8

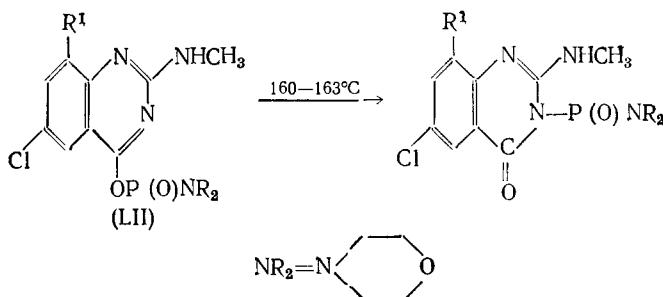


Если атом фосфора включен в пятичленный цикл ( $R^1R^2 = \text{---O---O---}$ ), то соединения (XLIX) перегруппировываются путем 1,3-S $\rightarrow$ O-миграции тиофосфорильной группы в N-силилпроизводные (LI).

В литературе имеется несколько сообщений о 1,3-S $\rightarrow$ N- или O $\rightarrow$ N-миграциях фосфорильной и тиофосфорильной групп в ряду гетероциклических соединений. Фосфорилирование амбидентных анионов гетероциклических амидов [55] хлорfosфатами протекает как по атому кислорода, так и по атому азота. О-Фосфорилирование является кинетически контролируемой стадией реакции.

Устойчивость соединений типа (LI) (схема 9) по сравнению с ациклическими имидоилfosфатами (XXV) или (XXI) обусловлена наличием сопряженной системы кратных связей.

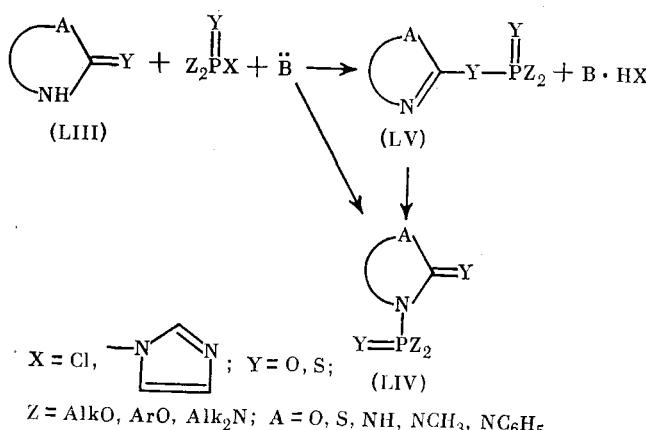
Схема 9



Термодинамически более выгодные N-фосфорилированные продукты образуются путем перегруппировки O-производных, что продемонстрировано на примере соединения (LI).

Изучено фосфорилирование ряда гетероциклов (LIII), содержащих фрагменты мочевины, карбамата, тиомочевины, дитиокарбамата (схема 10) [56].

Схема 10

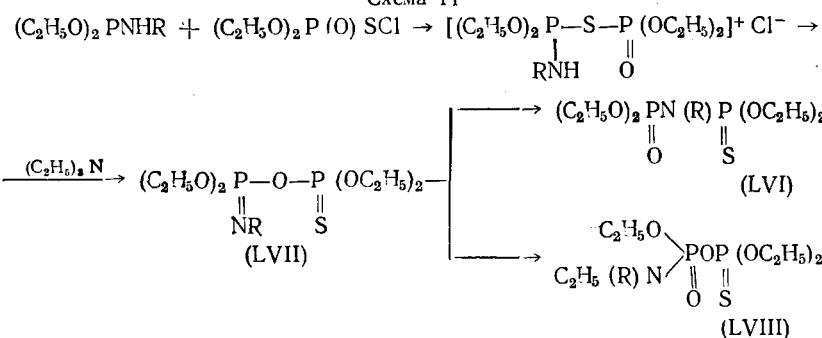


Оказалось, что фосфорилирование контролируется структурными факторами как в субстрате, так и в реагенте. В большинстве случаев образуются продукты N-фосфорилирования (LIV) в результате изомеризации O- или S-фосфорилированных интермедиатов (LV). В одном случае был выделен продукт S-фосфорилирования (LV) ( $\text{A}=\text{Y}=\text{S}$ ,  $Z=\text{OC}_6\text{H}_5$ ), который можно рассматривать как модель «O-фосфобиотина»; однако этот продукт не перегруппированывается. В случае кислородных аналогов получены доказательства существования кинетически контролируемых O-фосфорилпроизводных по их способности выступать в качестве переносчиков фосфорильной группы. Большую устойчивость продуктов S-фосфорилирования по сравнению с их кислородными аналогами можно объяснить уменьшением электрофильности атома фосфора и большей длиной связи  $\text{P}-\text{S}-\text{C}$  по сравнению с  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ -связью, что затрудняет внутримолекулярную миграцию в жесткой молекуле цикла. Соединения с открытой структурой, например, фосфорилированные изотиомочевины, легко изомеризуются [26, 27] (см. выше, стр. 1806).

Таким образом, при 1,3-перемещении фосфорильных и тиофосфорильных групп в триаде  $\text{N}=\text{C}-\text{O}$  имеется благоприятная ситуация для внутримолекулярного течения реакции, а вопрос о характере миграции в триаде  $\text{N}=\text{C}-\text{S}$  остается дискуссионным; видимо, эти перемещения могут протекать как внутри-, так и межмолекулярно, в зависимости от структуры, условий опыта и наличия катализаторов.

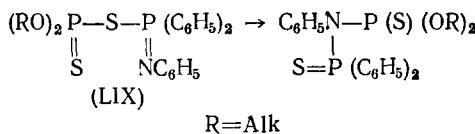
Перегруппировки, сопровождающиеся 1,3-O→N-миграцией фосфорильных групп, наблюдались и в иминофосфорной триаде. При взаимодействии амидофосфитов с фосфорилсульфенхлоридом [57, 58] среди продуктов реакции обнаружен амидофосфат (LVII), образующийся по схеме 11 в результате перегруппировки имидофосфата (LVIII).

Схема 11



В зависимости от природы заместителя у атома азота соединения типа (LVII) стабилизируются двумя путями [58, 59]. Если R — алкильная или фенильная группа, то мигрирует фосфорсодержащий заместитель с образованием (LVII). Если R представляет собой электроноакцепторную группу, то нуклеофильность атома азота снижена, вследствие чего мигрирует этильный заместитель этоксильной группы с образованием соединения (LVIII).

Недавно найдено [60], что S $\rightarrow$ N-миграцию претерпевают смешанные ангидриды имидоfosфиновой и дитиоfosфорной кислот (LIX).



Перегруппировка протекает необратимо при комнатной температуре.

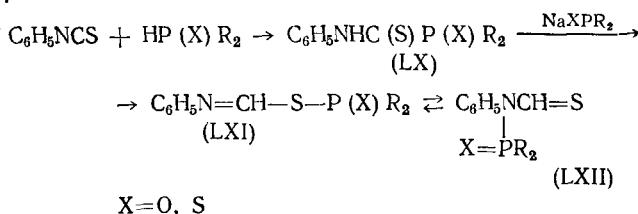
#### IV. ФОСФОРИЛОТРОПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ

Таутомерные процессы, в которых в качестве мигранта выступает фосфорильная, иминофосфорильная или тиофосфорильная группа — фосфорилотропия — впервые были обнаружены для имидоильных производных тиофосфорной кислоты [61].

Удобным способом получения соединений для изучения фосфорилотропии могут служить реакции изотиоцианатов с натрийдиалкилфосфитами, включающие фосфонат-тиофосфатную перегруппировку [49] производных тиокарбамоилфосфоновой кислоты, в которых Р—С-связь подвержена влиянию соседней электроноакцепторной группы. Закономерности этой перегруппировки исследованы недавно. Найдено, что для осуществления изомеризации тиокарбамоилфосфонатов необходимо наличие у атома азота электроноакцепторных заместителей [62] и использование эквимольного или близкого к эквимольному количества сильного основания, чтобы перевести тиокарбамоилфосфонат в активную для перегруппировки ионизированную форму.

Реакции натрийдиизопропилfosфита с метил- и аллилизотиоцианатом в кипящем бензоле в течение 10—12 ч приводят к неизомеризованным продуктам с Р—С-связью [62]; таков же результат взаимодействия диалкилфосфитов и их аналогов с изотиоцианатами в присутствии катализитических количеств оснований в мягких условиях [63—65].

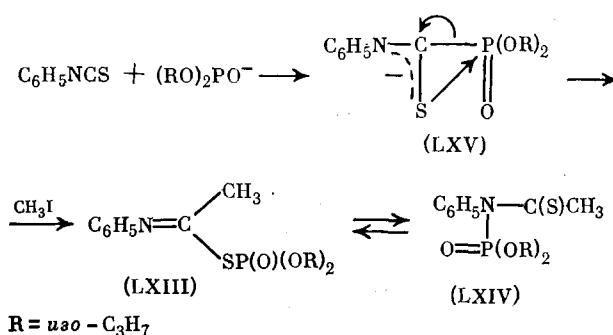
Взаимодействие натриевых или калиевых солей диалкилфосфитов с фенилизотиоцианатом при 80—145° С сопровождается фосфонат-тиоfosфатной перегруппировкой фенилтиокарбамоилфосфонатов (LX) в диалкил-S-фенилиминометилтио- и дитиофосфаты (LXI) [66]. Продукты (LXI) образуются также при нагревании чистых фенилтиокарбамоилфосфонатов (LX) с эквимольным количеством натрийдиалкилфосфита [66].



Соединения (LXI) способны к фосфорилотропной таутомерии [62]. При комнатной температуре равновесие смещено в сторону тиоформамида (LXII) на 90—95 %. Однако соединения (LXI), аналогично описанному в [48, 67], при нагревании претерпевают дальнейшие превращения. Взаимодействием натрийдизопропилфосфита с фенилизотиоцианатом (схема 12) и последующей обработкой реакционной смеси иодистым ме-

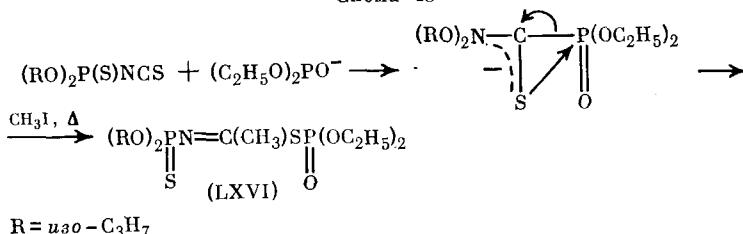
тилом получена таутомерная смесь, из которой удается изолировать (LXIII) и (LXIV) [62].

Схема 12

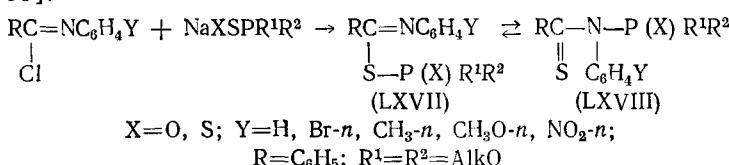


Предполагается [66, 68], что перегруппировка тиокарбамоилфосфонатов протекает по трехцентровому  $S_N2(\text{P})$ -механизму. В анионе (LXV) имеются два нуклеофильных центра, способных атаковать электрофильный атом фосфора. По-видимому, нуклеофильная реакционная способность серы больше, чем азота. Это продемонстрировано также на примере реакции динизопропилтиофорилизоцианата с натрийдиэтилфосфитом (схема 13).

Схема 13



При этом образуется продукт 1,2- $\text{C} \rightarrow \text{S}$ -миграции (LXVI); соединений, схема образования которых включала бы 1,2- $\text{C} \rightarrow \text{N}$ -миграцию диэтилфосфорильной группы, не было обнаружено. Отдельными опытами показано, что наличие электроноакцепторных заместителей у иминного атома азота в соединениях типа (LXVI) препятствует фосфорилотропным превращениям. Напротив, такие превращения характерны для N-арилзамещенных соединений (LXVII), которые могут быть получены взаимодействием иминохлоридов с солями монотио- и дитиокислот P(IV) [61].

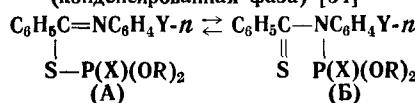


При этом соли монотиокислот P(IV) всегда реагируют атомом серы тиофосфорной триады.

Наличие фосфорилотропии для соединений типа (LXIII) и (LXVII) показано комплексным изучением с помощью ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$ - и  $^{31}\text{P}$ -спектроскопии. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  при комнатной температуре наблюдаются два сигнала в областях 58–64 и 78–85 м. д. (для дитиофосфатных производных), или –3–5 и 15–18 м. д. (для монотиофосфатных производных), относящихся к тиоамидной (LXVIII) и имидотиольной (LXVII) формам соответственно. При нагревании интенсивность индикаторного сигнала имидотиольной формы (LXVII) увеличивается, а тиоамидной (LXVIII) падает; при достижении исходной температуры система возвращается в первоначальное состояние.

ТАБЛИЦА 1

Влияние температуры на термодинамические характеристики таутомерного равновесия  
(конденсированная фаза) [54]\*



R	X	Y	$-\Delta H$ , ккал/моль	a, %	$-\Delta T \Delta S$ , ккал/моль	a, %	$-\Delta T \Delta S$ , ккал/моль
				292 К		373 К	
CH <sub>3</sub>	S	H	1,3	42	1,1	52	1,4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	H	2,6	45	2,3	66	3,1
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	S	H	3,4	44	3,2	76	4,4
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	S	H	3,4	51	3,4	83	4,5
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	S	H	5,0	48	4,7	82	6,3
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	S	CH <sub>3</sub>	2,9	47	2,6	64	3,5
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	S	Br	2,2	73	2,6	83	3,5
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O	Br	4,0	11	1,3	25	1,7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	H	2,7	5	1,0	12	1,3

\* Здесь и далее a — содержание изомера (A).

В некоторых случаях таутомеры можно выделить в чистом виде при обычных условиях. Так, из пентановых растворов чаще всего кристаллизуется тиоамидный изомер.

С повышением температуры во всех случаях (табл. 1) наблюдается увеличение содержания в смеси термодинамически менее выгодной имидотиольной формы (a). Как видно из табл. 1, превращение изомера (A) в (B) экзотермично. Величина  $\Delta H$  не изменяется в интервале температур 19—120° С.

Величины  $\Delta G$  не превышают 2 ккал/моль [54], что по термодинамической шкале попадает в область таутомерных процессов [69]. Величины  $\Delta H$  и  $T \Delta S$  сопоставимы, из чего следует, что на состояние равновесия оказывает влияние не только разность теплот образования, но и разность энтропий. При комнатной температуре энталпийный фактор несколько превалирует над энтропийным, однако при повышении температуры энтропийный фактор начинает играть большую роль и при 100° С для имидоилдитиофосфатов становится превалирующим.

Найденная зависимость отражает влияние двух противоположных термодинамических факторов. Вследствие большого барьера «амидного вращения» [70] при переходе к тиоамиду теряются степени свободы молекулы и повышается абсолютное значение энтропии, что дестабилизирует тиоамид. С другой стороны, больший выигрыш в энергии образования P—N- и C=S-связей стабилизирует тиоамидную форму.

Соединения с P=O-группой в меньшей степени подвержены влиянию температуры, чем их тиоаналоги (табл. 1). Для них и при 100° С энталпийный фактор несколько преобладает; сравнение значений  $\Delta G$  свидетельствует о том, что при замене группы P=S на P=O-группу увеличивается разность в термодинамической устойчивости таутомеров.

Состав таутомерной смеси зависит от агрегатного состояния. В кристаллическом состоянии имидотиольный изомер (A) обычно не обнаруживается методом ИК-спектроскопии. В жидкости при той же температуре содержание изомера (A) уже значительно.

Состав таутомерной смеси в растворах сильно отличается от ее состава в жидким или кристаллическом состояниях. Поскольку обе формы относятся к разным классам органических соединений, влияние природы растворителя существенно. Переход к растворам сказывается на термодинамических характеристиках фосфорилотропной таутомерии по-разному и может повлечь за собой сдвиг равновесия в обратном направлении. На положение равновесия как в конденсированной фазе, так и в растворах оказывают влияние энталпийный и энтропийный факторы.

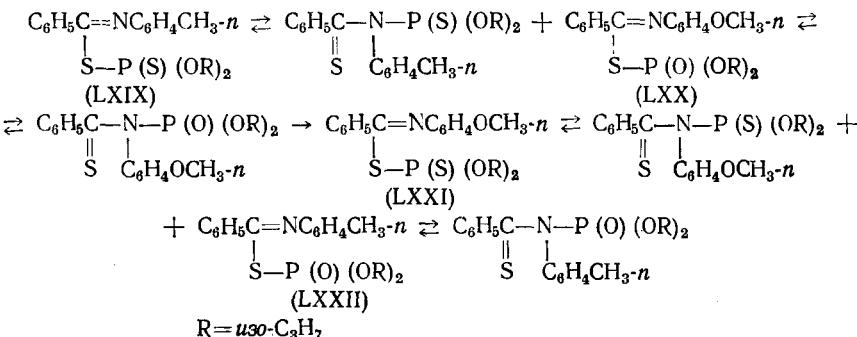
Результаты изучения зависимости  $K_{ts}$  от природы растворителя (табл. 2) обработаны по методу, предложенному в [71]. Уравнение регрессии имеет следующий вид:

$$\lg K_{ts} = 0,196 + (0,915 \pm 0,114) Y + (0,657 \pm 0,207) P + (0,124 \pm 0,017) \cdot 10^{-2} B \quad (r=0,986).$$

Здесь  $P$  — поляризуемость,  $Y$  — полярность,  $B$  — нуклеофильность растворителя. Вклад электрофильности растворителя незначителен. Таким образом, на положение таутомерного равновесия значительное влияние оказывают не только электростатические, но и специфические взаимодействия.

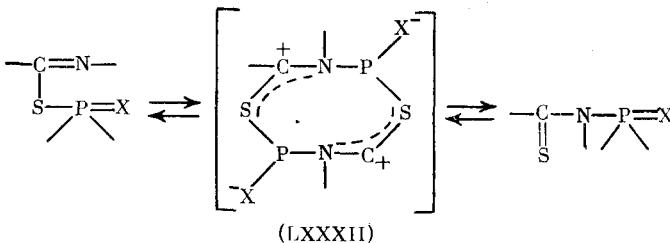
Барьер для  $E, Z$ -топомеризации имидоильной формы, видимо, невелик ( $\sim 10$  ккал/моль), отдельные топомеры не фиксируются спектрами ЯМР  $^1\text{H}$  в интервале температур  $100 \div 30^\circ\text{C}$ . Барьер «амидного» вращения вокруг  $\text{P}-\text{N}$ -связи в  $\text{N}$ -дизопропилфосфорилтиамидах уксусной и пропионовой кислот составляет 14,8 и 14,6 ккал/моль соответственно [70]. Фосфорилотропия в тиоамидной триаде является самым медленным динамическим процессом ( $\Delta G = 20 \div 21$  ккал/моль) (табл. 3).

Отмечено, что скорость установления равновесия для  $\text{N}$ -тиофосфорилтиамидов зависит от концентрации раствора, что указывает на межмолекулярный характер таутомерии. Это подтверждается идентичностью спектров ЯМР  $^1\text{H}$  смеси соединений (LXIX) и (LXX) и искусственной смеси таутомеров (LXIX) — (LXXII), приготовленной с учетом межмолекулярного обмена.



Исследования с помощью спектроскопии ЭПР и ЯМР  $^{31}\text{P}$  с использованием методики химической поляризации ядер позволяют исключить радикальный механизм фосфорилотропии. Предполагается [54], что фосфорильный обмен имидоильных производных  $\text{P}(\text{IV})$  осуществляется через циклическую димерную форму (LXXXII) и представляет собой своеобразную реакцию переацилирования с переносом реакционного центра (схема 14).

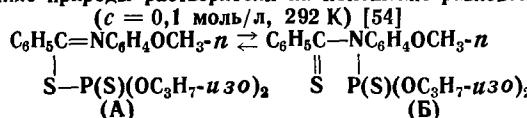
Схема 14

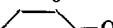


С предложенным механизмом согласуется зависимость склонности к таутомерии от структурных факторов. Введение к атому углерода кратной связи  $\text{C}=\text{N}$  имидоилтио- и имидоилдитиофосфатов таких заместителей, которые способствуют делокализации положительного заряда на атome углерода интермедиата (LXXXII), облегчает таутомерные прев-

ТАБЛИЦА 2

## Влияние природы растворителя на положение равновесия

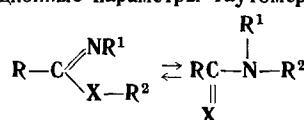


Растворитель	<i>a</i> , %	<i>K<sub>TS</sub></i>	—Δ <i>G</i> , ккал/моль
—*	19	4,26	0,81
CCl <sub>4</sub>	36	1,78	0,33
CS <sub>2</sub>	33	2,03	0,41
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	33	2,03	0,41
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	31	2,23	0,46
CHCl <sub>3</sub>	31	2,23	0,46
	29	2,45	0,52
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	27	2,70	0,58
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	26	2,85	0,61
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	26	2,85	0,61
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	25	3,00	0,64
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	24	3,17	0,67
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - <i>n</i>	31	2,23	0,46
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN	23	3,35	0,70
BrCF <sub>2</sub> —CF <sub>2</sub> Br	22	3,55	0,73
CH <sub>3</sub> CN	18	4,56	0,84
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(O)CH <sub>3</sub>	16	5,25	0,96
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O	14	6,14	1,05

\* Конденсированная фаза.

ТАБЛИЦА 3

### Активационные параметры таутомерии [54, 73]



Соединения	R	R <sup>1</sup>	X	R <sup>2</sup>	$\Delta G^\ddagger$ , ккал/моль
(LXXXIII)					
(LXXXIV) *	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>	O=P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	24,9 (447 K)
(LXXXV) **	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N=P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	23,6 (447 K)
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>	O=P(OCH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	18,8 (350 K)
(LXXXVI)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>	O=P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	≤8 (173 K)
(LXXXVII)	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N=P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	21,7 (447 K)
(LXXXVIII)					
(LXXXIX)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>	P(O)F <sub>2</sub>	≤8
(LXXX)	CHCl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>	O=P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	>25
(LXXXI) ***	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -n	S	P(S)(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -u30) <sub>2</sub>	21,2 (398 K)
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -n	S	P(S)(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -u30) <sub>2</sub>	20,0 (388 K)

\*  $\Delta H^\neq \equiv 18.1$  ккал/моль,  $\Delta S^\neq \equiv -12.4$  э. е.

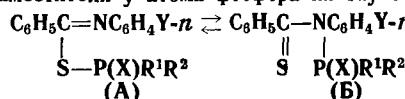
\*\*  $\Delta H^\neq = 9.4$  ккал/моль,  $\Delta S^\neq = -27$  э. е.

\*\*\*  $\Delta H^\neq = 17.1$  ккал/моль,  $\Delta S^\neq = -8.1$  э. е.

ращения. Это проявляется в том, что замена фенильной группы на метильную или на атом водорода приводит к отсутствию таутомерии. В этом случае имидоилдитиофосфаты (LXVII) при комнатной температуре легко изомеризуются в соответствующие тиоамиды (LXVIII) [48, 54], но обратное превращение наблюдается только при нагревании. При замене фенильной группы на *трет*-бутильную имидоильный изомер является единственным и не способен к перегруппировке.

ТАБЛИЦА 4

Влияние природы заместителя у атома фосфора на таутомерию (292 К) [54]



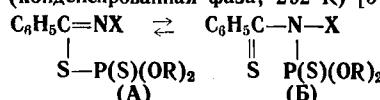
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Y	a, %	
				0,3 М раствор в $\text{CCl}_4$	Конденсированная фаза
$\text{CH}_3\text{O}$	$\text{CH}_3\text{O}$	S	H	—	42
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	S	H	45	45
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	S	H	47	44
изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	S	H	57	51
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	S	H	58	48
изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	O	H	—	5
изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	S	$\text{NO}_2$	100	100
изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	O	$\text{NO}_2$	—	40
изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_5$	S	H	100	100
изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_5$	S	$\text{CH}_3$	100	100
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	S	H	100	100
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	O	H	100	100

Окружение у атома фосфора коренным образом влияет на положение таутомерного равновесия (табл. 4). С увеличением длины алcoxильного радикала равновесие несколько смещается в сторону имидильного изомера, а при замене группы  $\text{P}=\text{S}$  на  $\text{P}=\text{O}$  — резко сдвигается в сторону тиоамидного изомера. Замена одного алcoxильного радикала у атома фосфора на алкильный или фенильный заместитель для соединений как с  $\text{P}=\text{O}$ , так и с  $\text{P}=\text{S}$ -группами приводит к тому, что равновесие устанавливается лишь при 180—200° С. Методом ДТА показана одностадийность процесса, что не противоречит предполагаемому механизму. При замене обеих алcoxильных групп на фенильные перегруппировка имидилтиоfosфинатов не протекает ни при комнатной, ни при повышенных температурах. Продукты предполагаемой изомеризации — N-тиоfosфинилтиоамиды, полученные другими методами [72], не способны к обратной перегруппировке с 1,3- $\text{N}\rightarrow\text{S}$ -миграцией дифенилтиоfosфинильной группы. Повышение барьера взаимного перехода в этом случае, очевидно, связано с уменьшением электрофильности фосфора и стерическими препятствиями; в частности, лигандный обмен в интермедиате (LXXXII) затрудняется из-за меньшей аникофильности алкильных и фенильных групп по сравнению с алcoxильными [74].

Введение электроноакцепторных заместителей в бензольное ядро у атома азота сдвигает равновесие в сторону имидильного изомера (табл. 5). Электронодонорные заместители сдвигают равновесие в обратном направлении. При замене арильной группы на метильную или на атом водорода тиоамидный изомер является единственным. Для соединений (LXXXIII) равновесие, сильно сдвинутое в сторону тиоамид-

ТАБЛИЦА 5

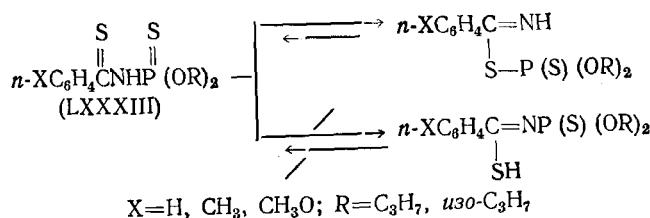
Влияние заместителей у атома азота на положение таутомерного равновесия (конденсированная фаза, 292 К) [54]



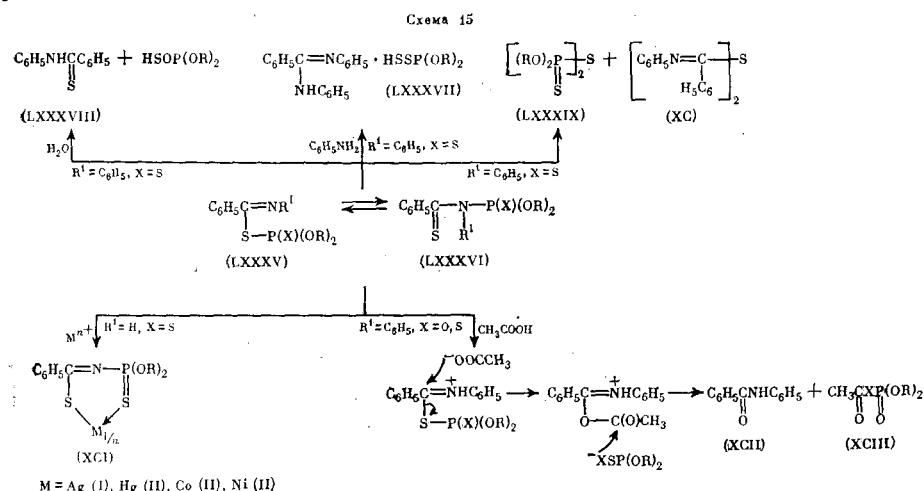
R	X	a, %	R	X	a, %
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-n$	19	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}-n$	65
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-o$	20	изо- $\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-n$	100
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-n$	35	изо- $\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_3$	0
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	45	изо- $\text{C}_3\text{H}_7$	H	0

ного изомера, наблюдается при повышенных температурах [75]. Таким образом, заместители, способные делокализовать положительный заряд на атоме азота интермедиата (LXXXII) способствуют таутомерным превращениям.

Для соединений (LXXXIII) показано [75], что при одинаковой возможности 1,3-миграции водорода и фосфорильной группы реализуется не тион-тиольная, а фосфорилотропная таутомерия.



Изучение химического поведения таутомерных N-fosфорилтиоамидов выявило их высокую фосфорилирующую способность и большую склонность вступать в реакции типа переацилирования. При действии ароматических аминов на смесь таутомеров (LXXXV) и (LXXXVI) в бензоле, где содержание имидильной и амидной форм примерно одинаково, с количественным выходом выделены дитиофосфорнокислые соли ариламидинов (LXXXVII) (схема 15). Таутомеры (LXXXV) и (LXXXVI)

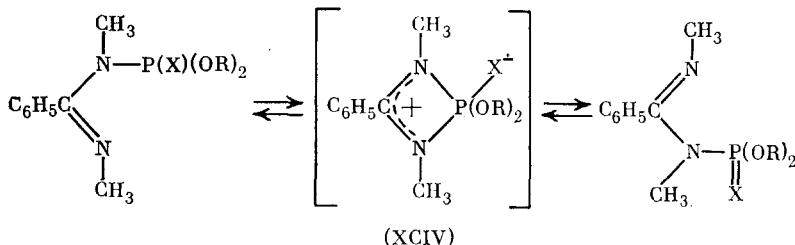


гидролизуются до тиоамидов (LXXXVIII), диспропорционируют с образованием пирофосфата (LXXXIX) и сульфида (ХС), с ионами тяжелых металлов образуют комплексные соединения изоамидной структуры (ХСI) [75, 76]. Продуктами реакций таутомеров (LXXXV) и (LXXXVI) с карбоновыми кислотами являются амиды (ХСII) и ацилтио- или ацилдитиофосфаты (ХСIII) (аналогично реагирует тиоуксусная кислота). Образование бензамидов (ХСII) и тионфосфатов (ХСIII) свидетельствует о том, что реакции с кислотами протекают по схеме, включающей на первой стадии переацилирование; это удается показать с помощью ЯМР  $^{31}\text{P}$  и путем выделения продукта присоединения дизопропилдитиофосфорной кислоты к акрилонитрилу при осуществлении реакции с уксусной кислотой в присутствии акрилонитрила. Эти результаты позволяют считать маловероятным диссоциативный механизм таутомерии. Если бы имела место диссоциация Р—S-связи, то следовало бы ожидать образования тиобензанилида и диалкилфосфита, которые, однако, не были выделены или зафиксированы физико-химическими методами.

Таким образом, не только тиоамидная, но и имидоильная форма обладает двойственной реакционной способностью с участием обоих электрофильных центров — атомов фосфора и атомов углерода  $C=N$ -связи.

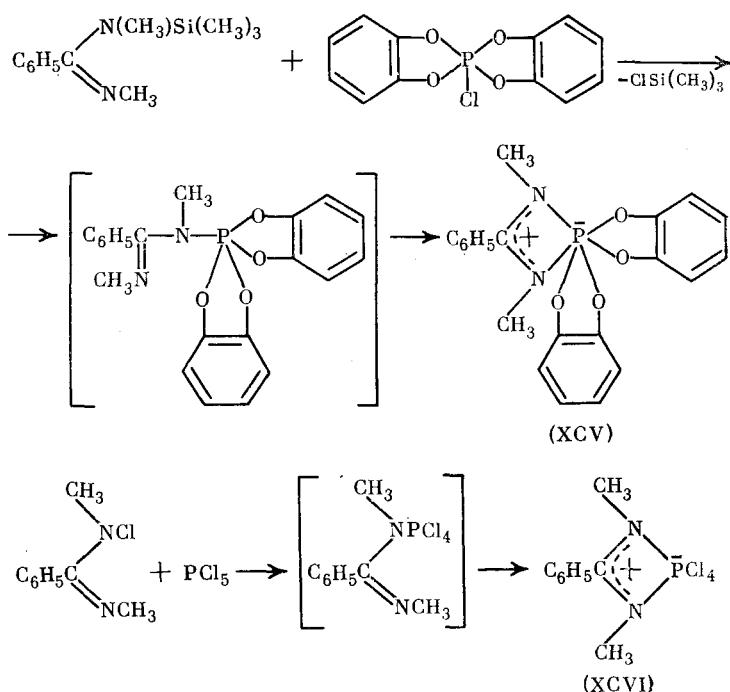
После обнаружения фосфорилотропии в тиоамидной триаде стереохимическое поведение фосфорилированных N,N'-диметилбензамидинов стали объяснять наличием таутомерных превращений (схема 16) [77].

Схема 16



Наличие вырожденной амидиновой триады, которая позволяет автоматически попасть в область таутомерных процессов по термодинамической шкале, существование разработанных методов для изучения подобной таутомерии [69] позволили получить важные сведения о механизме фосфорильного обмена. Фосфорильные миграции в амидиновой триаде чаще всего протекают по внутримолекулярному механизму, предположительно через стадию образования циклического интермедиата (XCIV) с тригонально-бипирамидальной конфигурацией атома фосфора [73]. Действие спиро-хлор-бис(фенилендиокси)фосфорана или  $PCl_5$  на производные амидинов приводит к получению фосфоратов (XCV) и (XCVI) по схеме 17 [78].

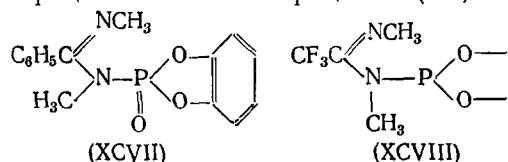
Схема 17



Хотя при этом образуются не пента-, а гексакоординационные производные фосфора, можно полагать, что подобное сближение реакционных центров, необходимое для внутримолекулярных миграций, может быть достигнуто и в фосфорановых интермедиатах. Однако фосфорановые интермедиаты не удается зафиксировать физико-химическими методами.

Констатировано [79] отсутствие межмолекулярного обмена фосфор-содержащих группировок при совместном нагревании соединений (XCVII) и (XCVIII), для последнего из них обнаружен межмолекуляр-

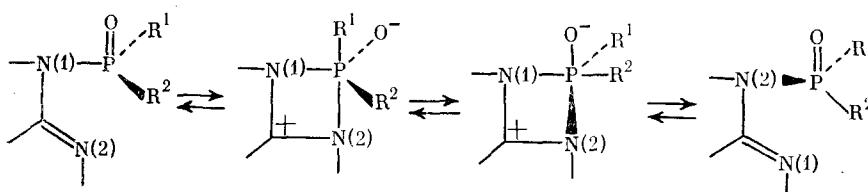
ный таутомерный процесс  $N \rightleftharpoons N'$  с миграцией Р(III).



Внутримолекулярный механизм фосфорильных миграций в амидинах подтверждается сохранением констант спин-спинового взаимодействия  $J(PH)$  и  $J(PC)$ , в случае же межмолекулярных миграций эти константы усреднились бы до нуля [77].

Геометрия амидиновой триады обеспечивает возможность только аксиально-экваториального расположения атакующего и уходящего атома азота в фосфорановом интермедиате, поэтому в соответствии с принципом микроскопической обратимости последний должен подвергаться лигандному обмену по схеме 18 [69].

Схема 18

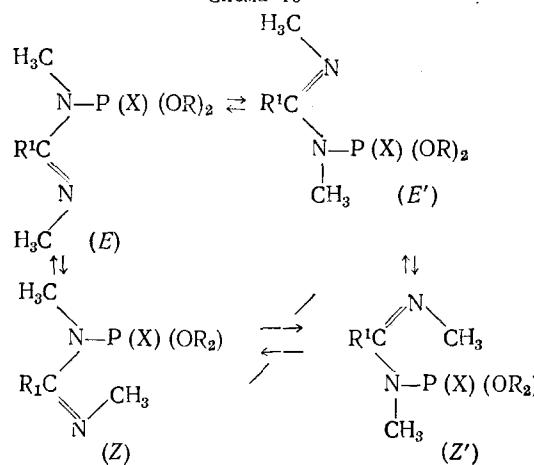


Отрицательные значения энтропии активации (см. табл. 3) косвенно подтверждают внутримолекулярный постадийный механизм таутомерного превращения, требующий значительной реорганизации молекулы. Стереохимическое изучение показало, что таутомерия происходит без обращения конфигурации атома фосфора [79]. Если бы атака и уход атома азота происходили синхронно, например, по механизму  $S_N2$ , ми-нуя стадию пермутационной изомеризации, то это бы повлекло обращение конфигурации атома фосфора. С предложенным механизмом согласуется значительное понижение свободной энергии активации процесса таутомерии (см. табл. 3) при включении атома фосфора в диокса- или бендиоксафосфолановый цикл, стабилизирующий фосфорановый интермедиат [80].

Для фосфорилированных амидинов, помимо фосфорилотропии, наблюдается и процесс  $E \rightleftharpoons Z$ -топомеризации; энергии активации этих процессов могут быть близки (например, для соединений (LXXIII), (LXXIV), (LXXVII), табл. 3).

Теоретический расчет спектров ЯМР  $^1\text{H}$  для четырехпозиционного обмена топомеров ( $Z \rightleftharpoons E \rightleftharpoons E' \rightleftharpoons Z'$ , схема 19) и сравнение теоретически рассчитанных спектров с экспериментальными позволили исключить возможность фосфорильных миграций для  $Z, Z'$ -изомеров [79].

Схема 19

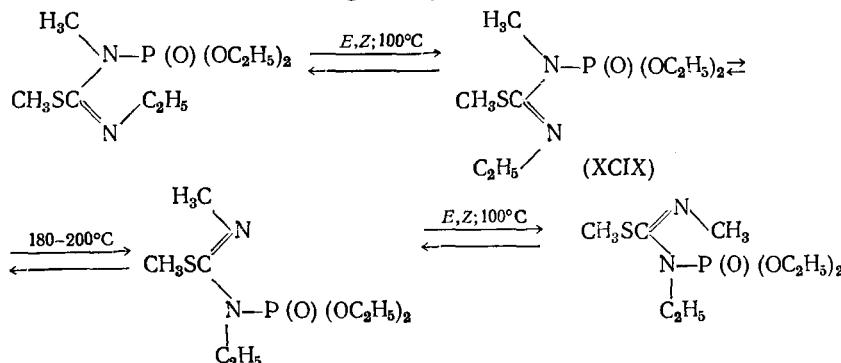


С позиции внутримолекулярного механизма это объясняется неблагоприятной ориентацией неподеленной пары электронов иминного азота для нуклеофильной атаки на атом фосфора.

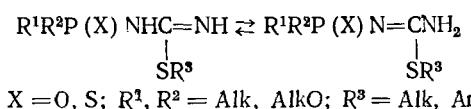
Величина свободной энергии фосфорильных миграций (табл. 3) несколько понижается при замене у атома углерода группы  $\text{CHCl}_2$  на фенильный заместитель, способствующий делокализации положительного заряда интермедиата (XCIV). Введение электроноакцепторных заместителей к атому фосфора значительно понижает свободную энергию активации таутомерии, что обусловлено увеличением электрофильности фосфора.

При переходе от фосфорилированных амидинов к соответствующим производным S-метилизотиомочевины (XCIX) фосфорильный обмен наблюдается при более высокой температуре (схема 20); величина  $\Delta G^\ddagger$  возрастает до  $\sim 26$  ккал/моль [81].

Схема 20

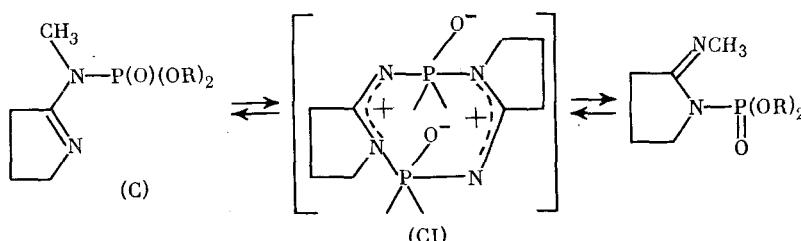


При замене у атомов азота в S-алкил-N-фосфорилизотиомочевинах хотя бы одной алкильной группы на водород способность к фосфорилотропии исчезает [82]. В этом случае имеет место прототропная таутомерия.



Включение одного из атомов азота амидиновой триады в цикл приводит к смене механизма фосфорильной миграции [83] (схема 21).

Схема 21

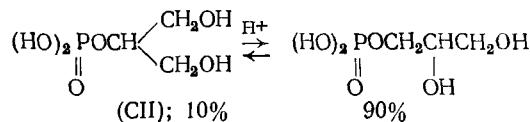


Скорость миграций и время полупревращения N-фосфорилированных 2-метиламиноипирролинов (C) зависит от концентрации раствора и природы растворителя. При переходе к полярным растворителям процесс ускоряется. Это указывает на межмолекулярный характер таутомерии, для механизма которой предложено образование в качестве промежуточного состояния полярной димерной формы (CI). Величины  $\Delta G^\ddagger = -28$  ккал/моль и  $\Delta H^\ddagger \sim 21$  ккал/моль этого типа таутомерии несколько превышают таковые для внутримолекулярных миграций (ср. табл. 3), однако энтропия активации ( $-22$  э.е.) такая же. Интересно отметить, что соотношение изомеров в дейтерохлороформе и нитробензоле приблизительно одинаково [83].

На примерах перегруппировок и таутомерных превращений фосфорилированных тиоамидов и амидинов можно проследить влияние природы гетероатомов, между которыми осуществляется миграция фосфорильных или тиофосфорильных групп. Наиболее легко протекают 1,3- $O\rightarrow N$ - и  $N\rightleftharpoons N'$ -перемещения, которые менее подвержены кислотно-основному катализу и для них предпочтителен внутримолекулярный механизм с реализацией четырехчленного фосфоранового интермедиата, за исключением тех случаев, когда этому препятствует ориентация неподеленной электронной пары иминного азота. С увеличением различия в электроотрицательности и в аникофильности атомов перегруппировку не всегда удается направить в русло внутримолекулярного механизма. 1,3- $S\rightleftharpoons N$  ( $Se\rightleftharpoons N$ )-Перемещения могут катализироваться кислотами и основаниями. Кроме того, в  $S$  ( $Se$ )-фосфорилированных изотиоамидах, изотиомочевинах и изотиокарбаматах необыкновенно лабильной оказывается  $S$  ( $Se$ )—C-связь, что проявляется в легкой диссоциации фрагмента  $P—S$  ( $Se$ )—C с уходом тио- или селенофосфорильной группировки.

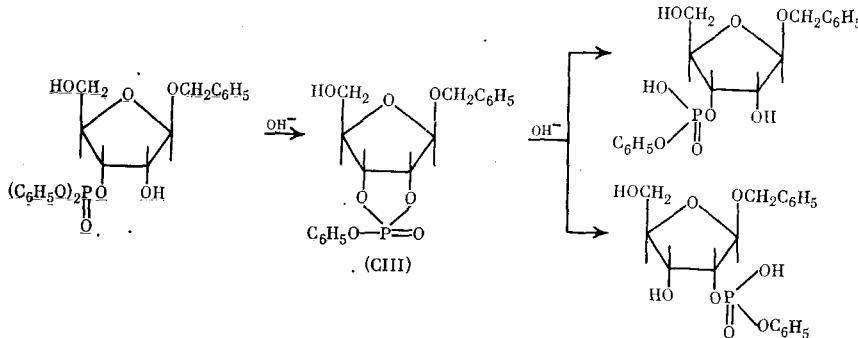
#### V. 1,4-ПЕРЕМЕЩЕНИЯ И БОЛЕЕ ДАЛЕКИЕ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ

Впервые 1,4- $O\rightleftharpoons O'$ -перемещение фосфорильной группы было обнаружено при кипячении водного раствора 2-глицерофосфата (CII) в присутствии  $H_2SO_4$  [84]. Эта перегруппировка обратима [85].



По мнению автора работы [15], 1,4- $O\rightleftharpoons O'$ -перенос фосфорильной группы осуществляется через циклический фосфат (CIII), как это имеет место при мягком щелочном гидролизе фосфатов сахаров [86]. Под действием гидрокси-иона фосфатный цикл может раскрываться с обеих сторон (схема 22).

Схема 22



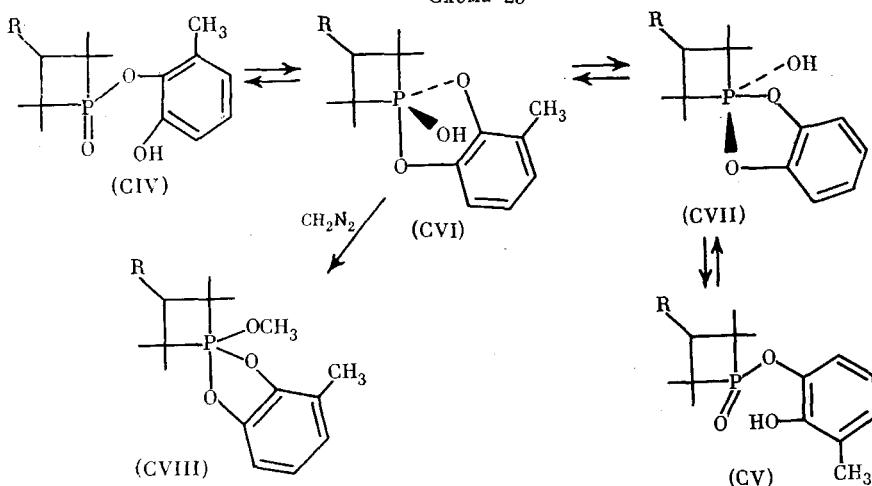
Аналогичная схема предложена и для реакций фосфатов сахаров с карбодиимидами [15, 19]. В этом случае 1,4- $O\rightarrow O'$ -миграция сопровождается также 1,3- $O\rightarrow N$ -миграцией фосфорильной группы.

Как недавно показано [87], обратимая изомеризация орто-гидроксифенилфосфинатов (CIV) в соединении (CV) протекает через интермедиаты гидроксифосфоранового типа (CVI) и (CVII) по схеме 23.

При действии диазометана выделен продукт метилирования гидроксифосфорана (CVIII). Свободная энергия активации перехода (CIV)  $\rightleftharpoons$  (CV) составляет 17,5 ккал/моль. При замене фосфетанового цикла в (CIV), стабилизирующего спиро-фосфорановую структуру [88], на фенильные группы энергия активации возрастает до 24,2 ккал/моль. Переход от фосфинатов к их тиоаналогам ведет к увеличению энергии активации процесса на 4—5 ккал/моль.

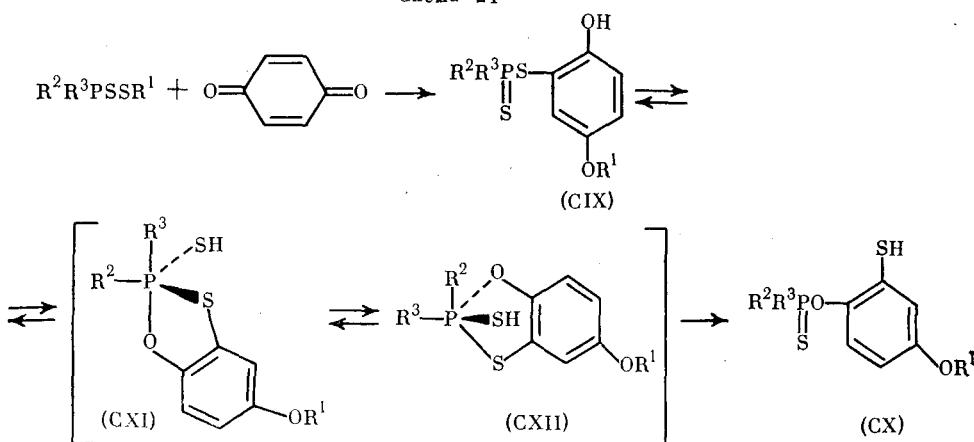
Эти результаты позволяют считать, что изомеризация протекает по механизму внутримолекулярного нуклеофильного замещения у тетраэдрического атома фосфора.

Схема 23



Вероятно, изомеризация S-(2-гидроксифениловых) эфиров тиокислот фосфора аналогично протекает через стадию образования меркаптофосфоранов. Продукты типа (CIX), образующиеся при реакции диалкилдитиофосфорных кислот и их силиловых эфиров с *n*-хиноном, нафтохиноном и N-бензульфонил-*n*-хиноном, изомеризуются в тиофосфаты типа (CX) [89]. Эта перегруппировка протекает только в одном направлении — в сторону образования более кислого тиола (CX) (схема 24).

Схема 24



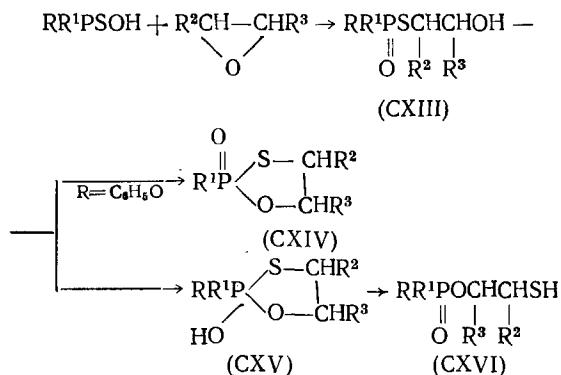
$R^2R^3 = Alk_2, (AlkO)_2, -OC(CH_3)_2C(CH_3)_2O-, -OCH_2C(CH_3)_2CH_2O-$ ;  $R^1 = H, Si(CH_3)_3$

Дифенилдитиофосфинаты перегруппировываются лишь в присутствии эквимольного количества триэтиламина. Изучение кинетики изомеризации S-2,5-дигидроксифениловых эфиров дитиокислот фосфора показало мономолекулярную природу процесса [90]. Замена алкохильных групп у атома фосфора в (CIX) на алкильные уменьшает скорость изомеризации, по-видимому, вследствие уменьшения эффективного положительного заряда на атоме фосфора, что затрудняет атаку орто-гидроксильной группы. В интермедиатах тригонально-бипирамидальной структуры (CXI), (CXII) алкильные заместители вынуждены занимать апикальные позиции. Взаимодействие с тремя экваториальными заместителями снижает апикофильность групп, имеющих высокие стерические требования [91], и, следовательно, увеличивает энергию интермедиаторов. Значительное ускорение изомеризации наблюдается для эфиров циклических  $\omega$ -гидрокси- или  $\omega$ -меркаптофосфатов по сравнению с ациклическими аналогами. Это может быть связано с большей энергетической выгодой

ностью спироциклических гидроксифосфоранов [88]. Влияние полярности и кислотности растворителей на скорость перегруппировки очень мало, что указывает на незначительное разделение зарядов в переходном состоянии скорость-определяющей стадии.

Замена атома водорода в (CIX) на триметилсилильную группу значительно стабилизирует дитиофосфатную структуру. В этом случае S $\rightarrow$ O-миграция тиофосфорильной группы может протекать только в присутствии основного катализатора или избытка сульфирующего агента, причем процесс становится обратимым. Обратимость процесса может быть объяснена дестабилизацией дитиофосфатной структуры из-за меньшей энергии связи Si—S по сравнению с Si—O-связью.

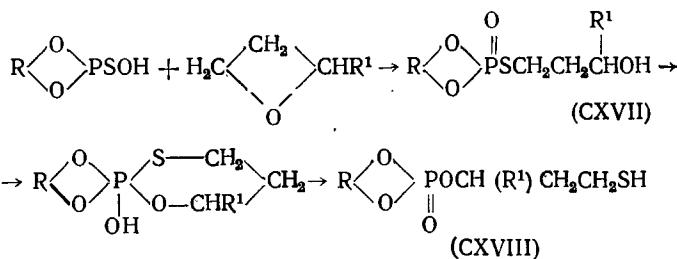
Аналогичная перегруппировка 2-гидроксиалкилтиофосфатов была предложена еще в 1968 г. [92], продукты изомеризации были идентифицированы позже [93].



Устойчивость S-(2-гидроксиалкил)тиофосфатов (СХІІІ) определяется природой заместителей у атома фосфора. Ациклические соединения достаточно устойчивы при комнатной температуре. Для них скорость изомеризации увеличивается [94] при уменьшении длины алcoxильных радикалов  $R=R^1 \dots$  в ряду:  $изо-C_3H_7 < C_2H_5 < CH_3$ . При замене бутоксильного радикала у атома фосфора на *трет*-бутоксильный способность к перегруппировке исчезает [95]. При наличии феноксильных радикалов изомеризация также не идет, а происходит внутримолекулярное замещение феноксигруппы с образованием соединений (СХІV) [96]. При постоянном окружении атома фосфора скорость изомеризации увеличивается в следующей последовательности [94]:  $R^2=R^3=H < R^2=H, R^3=CH_3 < R^2=R^3=CH_3$ . Обнаружена более низкая подвижность тиофосфорильной группы по сравнению с фосфорильной [97, 98]. 2-Гидроксиалкилтиофосфаты не проявляют склонности к изомеризации, ее удается осуществить лишь в более жестких условиях [98]. Включение атома фосфора в пятичленный цикл ускоряет изомеризацию настолько, что 2-гидроксиалкилтиофосфаты 1,3,2-диоксаффоринанового ряда [99] удается зафиксировать лишь методом ЯМР  $^{31}P$ . Выявленные закономерности перегруппировки согласуются с механизмом, включающим промежуточное образование гидроксифосфоранов (СХV), которые превращаются в фосфаты (СХVI). Влияние диоксиалкиленового цикла у атома фосфора на скорость изомеризации объясняется более низкой энергией гидроксифосфоранов типа (СХV), содержащими один пяти- или шестичленный цикл. В некоторых случаях фосфорановые интермедиаты зафиксированы методом ЯМР  $^{31}P$  [99].

Наоборот, снижением устойчивости гидроксифосфоранов с ациклическими заместителями у фосфора можно, видимо, объяснить тот факт, что S-(3-гидроксиалкил)тио- и дитиоfosфаты — продукты присоединения ациклических диалкилтио- и диалкилдитиоfosфорных кислот к оксетанам — не изомеризуются [100, 101]. В то же время продукты присоединения пятивалентных циклических монотиоfosфорных кислот

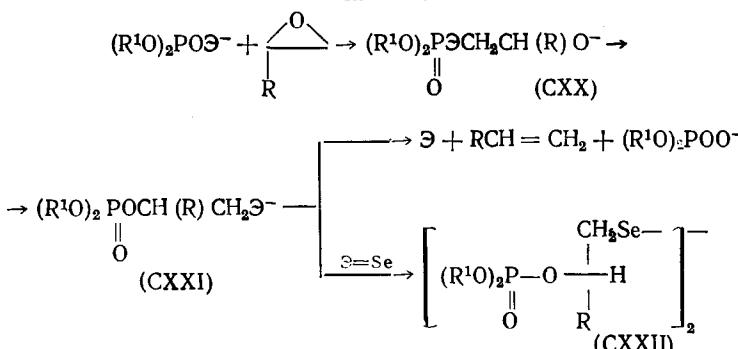
(CXVII) легко превращаются в O-(3-меркаптоалкил)fosфаты (CXVIII) [101].



Производные шести- и семичленных циклических эфиров фосфора типа (CXVII) перегруппировываются при 160—180° С [102].

Способность фосфорильных групп к  $1,4-\text{Э}\rightarrow\text{O}(\text{Э}=\text{S, Se, Te})$ -миграции используется для деоксигенирования эпоксидов. Продуктами взаимодействия солей  $\text{O},\text{O}$ -диалкилсelenофосфорных [103] и  $\text{O},\text{O}$ -диалкилтellурофосфорных кислот с окисями олефинов являются олефины (CXIX), селен (или теллур) и фосфаты [104]. Образование их (схема 25) включает перегруппировку сelenо- или теллурофосфатов (CXX).

### Схема 25

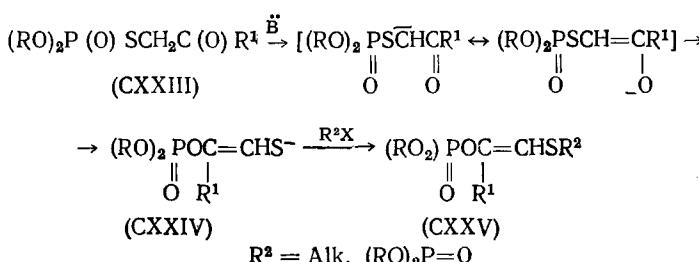


$\mathcal{E} \equiv \text{Te, Se}$ : R = алкил или остаток моносахарида

В случае солей селенофосфорной кислоты продукты перегруппировки (CXXI) способны претерпевать и окислительно-восстановительный процесс, превращаясь в диселениды (CXXII).

При действии оснований 2-кетотиофосфаты (CXXIII) перегруппировываются в енолфосфаты (CXXIV), выделенные в виде производных (CXXV) [105] (схема 26).

Схема 26



Механизм этой перегруппировки, по-видимому, аналогичен изомеризации фосфорилированных гидроксамовых кислот (CXXVI) [106], протекающей по схеме 27 через интермедиаты (CXXVII) и (CXXVIII).

1,4- $\text{O}=\text{N}$ -Перемещение фосфоногруппы имеет место при щелочном гидролизе имидоксимов (CXXIX) [107] (схема 28).

Схема 27

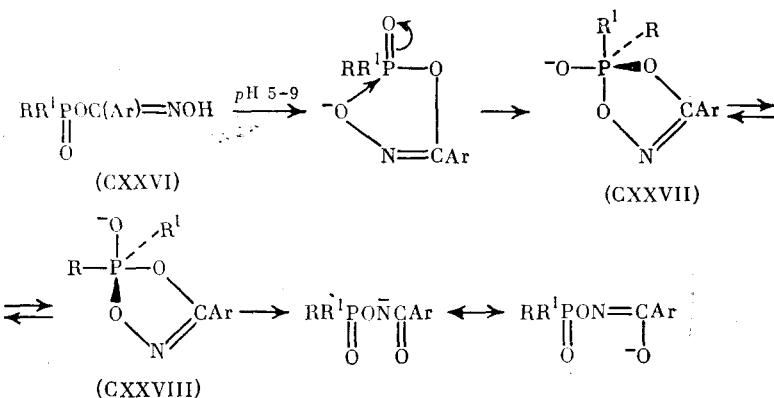
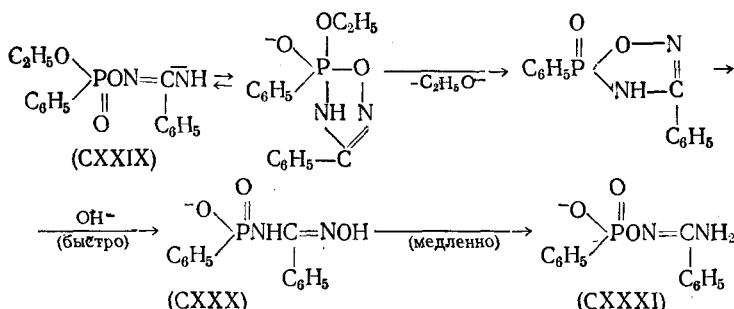


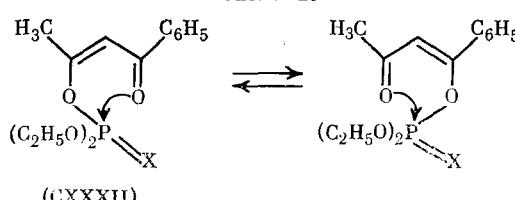
Схема 28



Протекание перегруппировки интермедиата (CXXX) в фосфат (CXXXI) подчиняется кинетическому уравнению первого порядка.

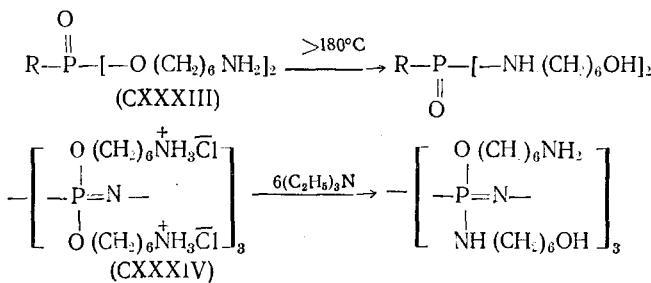
В работе [108] предполагается, что обратимая перегруппировка *Z*-топомеров енолфосфатов 1,3-дикетонов (CXXXII) осуществляется по механизму внутримолекулярного нуклеофильного замещения у тетраэдрического атома фосфора (схема 29).

Схема 29



В отличие от соответствующих ацильных производных [69], фосфорильный обмен (схема 29) наблюдается лишь выше температуры 150°С. Это объясняется большими стерическими требованиями, предъявляемыми к тригонально-бипирамидальному переходному состоянию, в котором оба атома кислорода должны находиться в аксиальных положени-

Схема 30



ях. Образование фосфорановых интермедиатов с числом звеньев в цикле, большим, чем шесть, по-видимому, не характерно. Так, изомеризацию фосфорилированных аминоспиртов (CXXXIII), (CXXXIV) [109] следует рассматривать как межмолекулярный процесс.

\* \* \*

Представленный в настоящем обзоре материал позволяет объединить разнообразные перегруппировки с перемещением электронодефицитных фосфорильных групп на основе механизма нуклеофильного замещения у тетраэдрического атома фосфора, вследствие чего закономерности фосфорильных миграций в большинстве случаев могут быть описаны с точки зрения «оксифосфорановой концепции», являющейся фундаментом современной интерпретации этого механизма.

Большим успехом явилось обнаружение и изучение фосфорилотропной таутомерии, что позволяет рассмотреть тонкие детали многих биохимических процессов с аналогичной природой элементарного акта реакции. Исследование закономерностей и границ протекания фосфорильных миграций открывает пути синтеза различных новых фосфорорганических соединений. Разработка простых путей синтеза имидильных производных тиокислот Р(IV) и изучение их свойств является новым направлением в методах тиофосфорилирования.

## ЛИТЕРАТУРА

- Луценко И. Ф., Фосс В. Л. В сб.: Химия и применение фосфороорганических соединений. Киев: Наукова думка, 1981, с. 116.
- Lutsenko I. F., Foss V. L. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 917.
- Михалский Я., Раймисель Б., Камински Р. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1528.
- Lopusinski A., Michalski J., Stec W. I. Lieb. Ann. Chem., 1977, S. 924.
- Черкасов Р. А. В сб.: Строение и реакционная способность органических соединений/Под ред. Б. А. Арбузова, М.: Наука, 1978, с. 107.
- Oae S., Nikanishi A., Tsujimoto N. Chem. Ind., 1972, p. 575.
- Oae S., Nikanishi A. Tetrahedron, 1973, v. 29, p. 2023.
- Perregaard J., Thomsen J., Lawesson S.-O. Bull. Soc. chim. Belg., 1977, v. 86, p. 321.
- Perregaard J., Pedersen B. S., Lawesson S.-O. Acta Chem. Scand., 1977, v. B31, p. 460.
- Ottman G., Hooks H. Angew. Chem., 1966, B. 78, S. 748.
- Rcetz T., Chadwick D., Hardy E. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 3813.
- Кутырев Г. А., Кутырев А. А., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, с. 616.
- Кутырев Г. А., Лыгин А. В., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 501.
- Зимин М. Г., Афанасьев М. М., Миронов А. В., Пудовик А. Н. Там же, 1981, т. 51, с. 470.
- Корана Г. Новые направления в химии биологически важных эфиров фосфорной кислоты. М.: Мир, 1964.
- Браун Д. М. В сб.: Успехи органической химии, т. 3/Под ред. И. Л. Куняця, М.: Мир, 1966, с. 79.
- Dekker C. A., Khorana H. G. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 3522.
- Khorana H. G., Tener G. M., Wright R. S., Moffatt J. G. Ibid., 1957, v. 79, p. 430.
- Smith M., Moffatt J. G., Khorana H. G. Ibid., 1958, v. 80, p. 6204.
- Glonek T., Van Wazer J. R., Myers T. C. Phosphorus and Sulfur, 1977, v. 3, p. 137.
- Schnur R. S., Tamelen E. E. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 494.
- Гиллер С. А., Заринь Д. Э., Жук Р. А., Кнорре Д. Г., Зарытова В. Ф., Лебедев Л. В. Биоорганическая химия, 1977, т. 3, с. 626.
- Blonski C., Gasc M. B., Klaebe A., Perie J. J., Rogues R., Declercq J. P., Germain G. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1982, p. 7.
- Mikolajczyk M., Kielbasiński P. Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 233.
- Mikolajczyk M., Kielbasiński P., Goszczyńska Z. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 3629.
- Blonski C., Gasc M. B., Klaebe A., Perie J. J. Tetrahedron Letters, 1982, v. 23, p. 2772.
- Келбасински П., Сут. А., Миколайчик М. Тезисы докл. IX Междунар. симп. по химии органических соединений серы. Рига, 1980, с. 182.
- Гололовов Ю. Г., Круглик Л. И. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 2225.
- Стрепихеев Ю. А., Колесова В. А., Щербакова Г. И., Балкунова В. П. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 596.
- Bellec E. M., Fukuto T. R. J. Agr. Food Chem., 1972, v. 20, p. 931.
- Atherton F. R., Morrison A. L., Cremlyn R. J. W., Kenner G. W., Todd S. A. Chem. Ind., 1955, p. 1183.

32. Зимин М. Г., Афанасьев М. М., Пудовик А. Н. Тезисы докл. VII Всесоюзн. конф. по химии фосфорорганических соединений. Л., 1982, с. 24.
33. Mizrahi V., Modro T. A. J. Org. Chem., 1982, v. 47, p. 3533.
34. Meyer H. J., Larsson F. C. V., Lawesson S.-O., Bowie J. H. Bull. Soc. chim. Belg., 1978, v. 87, p. 517.
35. Walter W., Bode K.-D. Angew. Chem., 1966, B. 78, S. 517.
36. Пудовик А. Н., Черкасов Р. А., Зимин М. Г., Забиров Н. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 861.
37. Зимин М. Г., Забиров Н. Г., Смирнов В. Н., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 24.
38. Зимин М. Г., Забиров Н. Г., Пудовик А. Н. Там же, 1979, т. 49, с. 1164.
39. Черкасов Р. А., Кутырев Г. А., Карелов А. А., Яркова Э. Г., Пудовик А. Н. Там же, 1978, т. 48, с. 1025.
40. Зимин М. Г., Забиров Н. Г., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Там же, 1978, т. 48, с. 225.
41. Зимин М. Г., Забиров Н. Г., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Там же, 1978, т. 48, с. 1943.
42. Пудовик А. Н., Черкасов Р. А., Зимин М. Г., Камалов Р. М., Там же, 1978, т. 48, с. 2645.
43. Zimin M. G., Kamalov R. M., Cherkasov R. A., Pudovik A. N. Phosphorus and Sulfur, 1982, v. 13, p. 371.
44. Зимин М. Г., Камалов Р. М., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 482.
45. Fedgenhäuer H., Moll R. Z. Chem., 1980, B. 20, S. 141.
46. Забиров Н. Г., Зимин М. Г., Пудовик А. Н. Авт. свид. СССР 755793 (1978); Бюл. изобр., 1980, № 30, с. 136.
47. Chapp J. P., Leschininsky K. L. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 66.
48. Зимин М. Г., Забиров Н. Г., Никитина В. И., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 2651.
49. Pudovik A. N., Zimin M. G. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 989.
50. Хаскин Б. А. В сб.: Реакции и методы исследования органических соединений, т. 20, М.: Химия, 1969.
51. Malz H., Kähle E., Bayer O. Пат. ФРГ 1138389 (1969); РЖХим., 1964, 16Н340.
52. Камалов Р. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: Казанский гос. ун-т им. В. И. Ульянова-Ленина, 1982.
53. Nagasawa J., Imamura I., Sinozawa H. Яп. пат. 24399 (1961); РЖХим., 1966, 8Н472.
54. Афанасьев М. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: Казанский гос. ун-т им. В. И. Ульянова-Ленина, 1983.
55. Ning R. Y., Fryer R. I., Madan P. B., Sluboski B. C. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 2720.
56. Etemad-Moghadam G., Klaebe A., Perie J. J. Phosphorus and Sulfur, 1981, v. 12, p. 61.
57. Гололобов Ю. Г., Дудченко Т. Н., Тупчиенко С. К. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 2624.
58. Тупчиенко С. К., Дудченко Т. Н., Гололобов Ю. Г. Там же, 1981, т. 51, с. 1015.
59. Гильяров В. А., Тихонина Н. А., Ходак А. А., Петровский Л. В., Щербина Т. М. Тезисы докл. VII Всесоюзн. конф. по химии фосфорорганических соединений. Л., 1982, с. 108.
60. Зимин М. Г., Афанасьев М. М., Баронова Т. А., Пудовик А. Н. Авт. свид. СССР 988821 (1982); Бюл. изобр., 1983, № 2, с. 104.
61. Зимин М. Г., Афанасьев М. М., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 2621.
62. Зимин М. Г., Бурилов А. Р., Пудовик А. Н. Там же, 1981, т. 51, с. 469.
63. Алексеев В. В., Малиновский М. С. Там же, 1960, т. 30, с. 2967.
64. Алексеев В. В., Малиновский М. С. Там же, 1975, т. 45, с. 1484.
65. Петров К. А., Неймышева А. А. Там же, 1959, т. 29, с. 1819.
66. Пудовик А. Н., Коновалова И. В., Зимин М. Г., Двойнишникова Т. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, с. 617.
67. Зимин М. Г., Забиров Н. Г., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 209.
68. Sekine M., Yamagata H., Hata T. Tetrahedron Letters, 1979, p. 3013.
69. Минкин В. И., Олехнович Л. П., Жданов Ю. А. Молекулярный дизайн таутомерных систем. Ростов-на-Дону: Изд. Ростовского ун-та, 1977, с. 272.
70. Бурилов А. Р. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: Казанский гос. ун-т им. В. И. Ульянова-Ленина, 1981.
71. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977, с. 109.
72. Bodeker J., Zartner H. J. Prakt. Chem., 1976, B. 318, S. 149.
73. Богельфер Л. Я. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М: ВНИИХСЗР, 1982, с. 11.
74. Trippett S. Pure Appl. Chem., 1974, v. 40, p. 595.
75. Зимин М. Г., Лазарева Г. А., Савельева Н. И., Исламов Р. Г., Забиров Н. Г., Торопова В. Ф., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1770.
76. Торопова В. Ф., Лазарева Г. А., Батыршина Ф. М., Зимин М. Г. Ж. анал. химии, 1982, т. 37, с. 1739.
77. Нагребецкий В. В., Богельфер Л. Я., Кальченко В. И., Кришталь В. С., Марковский Л. Н. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 2806

78. Негребецкий В. В., Богельфер Л. Я., Синица А. Д., Кришталь В. С., Кальченко В. И., Марковский Л. Н. Там же, 1981, т. 51, с. 956.
79. Негребецкий В. В., Богельфер Л. Я., Синица А. Д., Кальченко В. И., Кришталь В. С., Марковский Л. Н. Там же, 1982, т. 52, с. 1496.
80. Черкасов Р. А., Овчинников В. В., Пудовик М. А., Пудовик А. Н. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 1305.
81. Негребецкий В. В., Грапов А. Ф., Зонтова В. Н., Иванченко В. И., Мельников Н. Н. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, с. 106.
82. Kuruc L., Konecny V., Kovac S. Авт. свид. ЧССР 181950 (1980); РЖХим., 1981 7H119.
83. Грапов А. Ф., Негребецкий В. В., Чертополохова Е. А., Мельников Н. Н. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, с. 92.
84. Bailly M.-C. Compt. rend., 1938, v. 206, p. 1902.
85. Bailly M.-C. Ibid., 1939, v. 208, p. 443.
86. Tener G. M., Khorana H. G. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 1998.
87. Kemp G., Trippett S. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1979, p. 879.
88. Segall Y., Granoth I. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 5131.
89. Кутырев Г. А., Кутырев А. А., Исламов Р. Г., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Докл. АН СССР, 1980, т. 256, с. 601.
90. Kutyrev G. A., Kutyrev A. A., Cherkasov R. A., Pudovik A. N. Phosphorus and Sulfur, 1982, v. 13, p. 135.
91. Ramirez F., Ugi I. Bull. Soc. chim. France, 1974, p. 453.
92. Hamer N. K. Chem. Commun., 1968, p. 1399.
93. Нуретдинова О. Н., Гусева Ф. Ф. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 487.
94. Нуретдинова О. Н., Гусева Ф. Ф. Там же, 1978, с. 2142.
95. Нуретдинова О. Н., Гусева Ф. Ф. Там же, 1979, с. 1901.
96. Нуретдинова О. Н., Арбузов Б. А. Там же, 1981, с. 1130.
97. Пудовик А. Н., Файзуллин Э. М., Журавлев Г. И. Ж. общ. химии, 1966, т. 36, с. 718.
98. Нуретдинова О. Н. Там же, 1969, т. 39, с. 2141.
99. Нуретдинова О. Н., Арбузов Б. А. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1980, с. 2594.
100. Арбузов Б. А., Нуретдинова О. Н., Гусева Ф. Ф., Гайнуллина Р. Г., Никонова Л. З. Там же, 1973, с. 2342.
101. Нуретдинова О. Н. Там же, 1980, с. 477.
102. Нуретдинова О. Н., Арбузов Б. А. Там же, 1981, с. 1128.
103. Kudelska W., Michalska M. Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 2989.
104. Clive D. L. I., Menchen S. M. Chem. Commun., 1977, p. 658.
105. Sturtz G., Baboulene M. Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 3067.
106. Cadogan J. I. G., Eastlick D. T., Challis J. A., Cooper A. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, p. 1789.
107. Hudson R. F., Woodcock R. Chem. Commun., 1971, p. 1050.
108. Kolind-Andersen H., Lawesson S.-O. Acta Chem. Scand., 1975, v. 29, p. 430.
109. Завлин П. М. В сб.: Химия и применение фосфорорганических соединений, М., Наука, 1972, с. 134.

Казанский государственный университет  
имени В. И. Ульянова-Ленина