

УДК 547.341

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 1,3,2-ДИГЕТЕРОФОСФОЛАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТРЕХКООРДИНИРОВАННЫЙ АТОМ ФОСФОРА

Пудовик М. А., Овчинников В. В., Черкасов Р. А.,
Пудовик А. Н.

Рассмотрены и обобщены результаты проведенных в последние годы исследований реакционной способности 1,3,2-дигетерофосфацикланов, содержащих трехкоординированный атом фосфора. Большое внимание уделено реакциям, приводящим к повышению координационного числа атома фосфора, входящего в цикл, а также процессам экзо- и эндоциклического замещения. Обсуждены механизмы и некоторые стереохимические особенности реакции циклических соединений фосфора, в отдельных случаях дана количественная оценка реакционной способности.

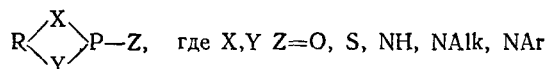
Библиография — 245 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	640
II. Основность и комплексообразование	641
III. Реакции с соединениями, содержащими подвижный атом водорода	643
IV. Бифильные реакции	650
V. Реакция Арбузова. Перегруппировки	653
VI. Реакции с карбонильными соединениями	655
VII. Замещение у атома фосфора при действии реагентов, не содержащих подвижного атома водорода	660
VIII. Расширение цикла. Полимеризация	662

I. ВВЕДЕНИЕ

Особенности реакционной способности циклических соединений трехкоординированного фосфора отмечены ранее в обзорах [1, 2]. За прошедшее время накоплен новый интересный материал, который дополняет и углубляет сведения о механизмах реакций 1,3,2-дигетерофосфоланов и -фосфоринанов общей формулы



Описание этих реакций основано на представлениях о структуре интермедиатов или переходных состояний с увеличенным координационным числом атома фосфора. Во многих случаях реакционную способность этих соединений объясняют с позиций внутрициклического напряжения. Основой подобных суждений являются накопленные к настоящему времени сведения о циклических соединениях фосфора: пространственное строение самого кольца и связанных с ним экзоциклических заместителей, распределение электронной плотности в молекуле, электронная ситуация на самом ядре фосфора — характер гибридизации его неподеленной электронной пары (НЭП) и прочность связей фосфор — гетероатом.

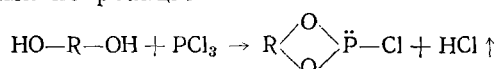
Пространственная структура 1,3,2-дигетерофосфоланов и фосфоринанов с трехвалентным атомом фосфора подробно изучена различными методами [3—5]. Важной особенностью строения пятичленных циклов фосфора по сравнению с фосфоринановыми и ациклическими аналогами является существенно уменьшенный (93—100°) внутрициклический угол X—P—Y. Следствием этого является понижение электронной плотности в центре триады, которое четко проявляется в дезэкранировании ядра фосфора по данным спектроскопии ЯМР³¹P при уменьшении размера кольца [6]. Вместе с тем НЭП фосфора в этих соединениях обла-

дает *p*-характером, уменьшенным по сравнению с шестичленными и ациклическими производными близкой структуры [7], и поэтому менее активна по отношению к электрофильным реагентам. Последнее обуславливает определенную специфику реакционной способности дигетерофосфоланов. В рамках данного обзора не рассматриваются многие аспекты чисто синтетического характера. Мы сочли целесообразным выявить и по возможности обобщить особенности реакционной способности 1,3,2-дигетерофосфацикланов с трехвалентным атомом фосфора, уделив особое внимание соединениям с пятичленным циклом.

II. ОСНОВНОСТЬ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

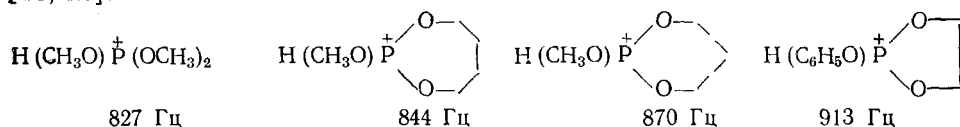
Суждения о способности фосфорных гетероциклов участвовать в реакциях нуклеофильного типа могут быть получены из анализа результатов исследований по протонированию этих соединений и их склонности к образованию комплексов с металлами.

Известно [8], что введение электроноакцепторных заместителей к трехкоординированному атому фосфора существенно снижает электронную плотность на нем, что влечет за собой уменьшение нуклеофильной реакционной способности. Аналогичный эффект наблюдается при включении фосфора в кольцо. Так, наблюдаемый высокий потенциал ионизации 1,3-бутиленхлорфосфита (9,90 эВ) по сравнению с диэтилхлорфосфитом (9,51 эВ) может свидетельствовать об уменьшении взаимодействия НЭП атома фосфора и атомов кислорода ($n_p - n_o$) при циклизации [9]. В этом отношении показательно также [10] отсутствие взаимодействия между HCl и пятичленными циклическими хлорфосфитами, получаемыми по реакции:



Ациклические и циклические шестичленные хлорфосфиты, так же как 1,3,2-оксаза- или 1,3,2-диазафосфоланы, получают лишь в присутствии акцепторов хлористого водорода [10]. Если газообразный HCl не взаимодействует с 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоланами, то при замене атома хлора на алкоксильную, алкильную или диалкиламидную группу трехвалентный атом фосфора может протонироваться [11].

Важной характеристикой протонированного фосфита является величина $^1J_{\text{PH}}$, которая весьма чувствительна к изменению электронного и пространственного окружения фосфора. Возрастание значений констант $^1J_{\text{PH}}$ при переходе от ациклических к шести- и пятичленным циклическим, а также к бициклическим протонированным фосфитам согласуется с увеличением *s*-характера НЭП атома фосфора исходных соединений [11, 12]:



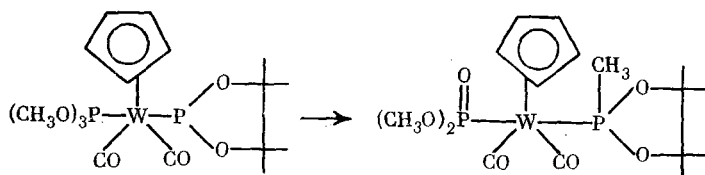
Результаты определения сродства к протону и потенциалов ионизации циклических фосфитов в газовой фазе [13] также подтверждают сделанное ранее заключение о понижении основности атома фосфора в ряду фосфитов: ациклические > шестичленные > пятичленные > бициклические [14, 15], что связано с увеличением напряжения циклов в этой последовательности.

Высказано предположение, что отталкивание между НЭП атомов кислорода и фосфора повышает энергию высшей занятой молекулярной орбитали неподеленной пары электронов атома фосфора в нециклическом фосфите и увеличивает его сродство к протону. Включение атома Р(III) в пятичленное кольцо приводит к изменению геометрии пирамидальной структуры атома фосфора и к напряжению в циклической системе. Следствием этого является изменение степени гибридизации НЭП

кольцевых атомов кислорода и фосфора, уменьшение их взаимного отталкивания и меньшая протофильность циклофосфита [13].

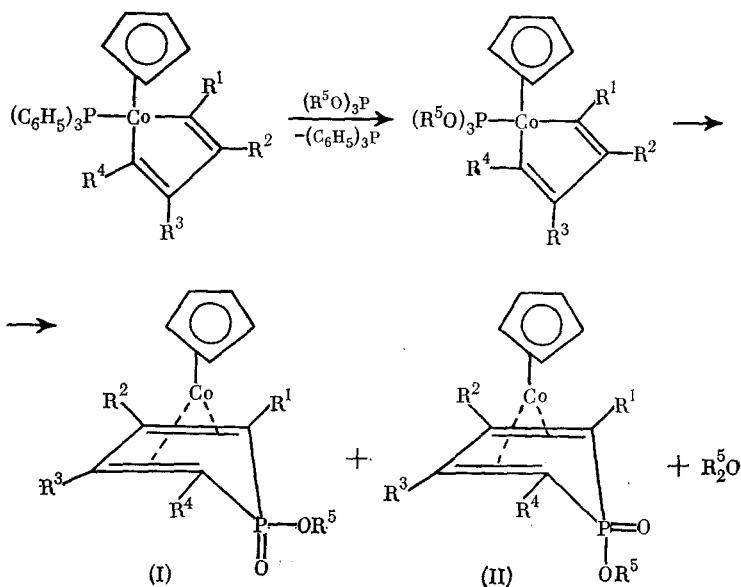
В силу низкой основности фосфора в диоксафосфолах пирокатехинфосфористая кислота в конденсированной фазе существует в форме с трехкоординированным атомом фосфора [16]. Присутствие подобной структуры в небольшом количестве отмечено для оксатиафосфоланового аналога [17]; шестичленные и ациклические диорганилфосфористые кислоты существуют в основном как гидрофосфорильные производные $(RO)_2P(O)H$.

О понижении донорной способности НЭП фосфора в циклических фосфитах свидетельствуют и данные о меньшей прочности их комплексов с фенолами [18], BH_3 , BF_3 и металлами [19—21]. Существенно, что основность атома фосфора в фосфоринановых структурах и соответственно устойчивость аддуктов с BH_3 зависят от пространственной ориентации НЭП. Так, экваториально расположенная пара электронов в шестичленных циклофосфитах менее «основна» чем аксиальная [9]. Однако комплексообразование этих соединений с кислотами Льюиса приводит к аддуктам, в которых комплексообразователь находится в экваториальном, по-видимому, менее стерически затрудненном, положении [20]. Циклические фосфиты, находящиеся в составе комплексов, могут подвергаться внутримолекулярному алкилированию [22]:

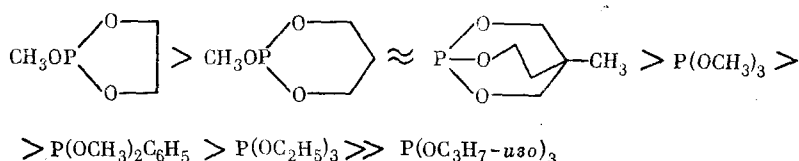


Изомеризация координированных фосфитов отмечена в реакциях замещения, протекающих по схеме 1 [23].

Схема 1



Использование в этой реакции циклических фосфитов показало, что на стадии замещения трифенилфосфина скорость процесса не зависит от природы фосфита. Однако на стадии внутрикомплексной изомеризации в изомерные фосфациклопентадиенильные производные (I) и (II) найден следующий ряд активности фосфитов:

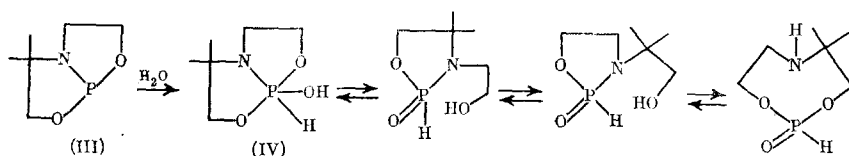


Приведенная последовательность может быть объяснена с учетом того, что процесс изомеризации осуществляется через переходное состояние с Р(V) [23], в котором существенно уменьшается внутримолекулярное напряжение циклофосфитов. Малый стерический эффект циклических диоксидалкиленовых группировок по сравнению с алкоксигруппами (особенно *изо*-строения) [23, 24] также облегчает протекание реакции.

III. РЕАКЦИИ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ПОДВИЖНЫЙ АТОМ ВОДОРОДА

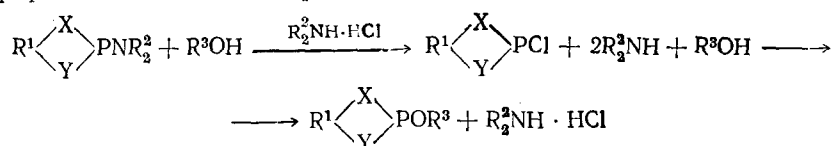
1. Вода, спирты, фенолы

Взаимодействие циклических фосфитов с водой и водно-органическими растворителями широко используется как удобный метод синтеза 1,3,2-дигетерофосфоланов и -фосфоринанов, содержащих в своем составе гидрофосфорильную группировку [25]. Незамещенные в кольце диокса- [26, 27] и оксазафосфоланы [28] гидролизуются, как правило, с размыканием цикла, причем гидролиз существенно ускоряется **кислыми** катализаторами [29]. Наличие алкильных заместителей у эндоциклических атомов углерода значительно стабилизирует циклический фрагмент, и гидролиз протекает с сохранением цикла [29—31]. При низкотемпературном гидролизе конденсированных амидофосфитов (III) [32, 33] методом ЯМР³¹P спектроскопии зафиксировано образование оксифосфоранов (IV), которые далее трансформируются в производные четырехкоординированного фосфора, находящиеся в таутомерном равновесии друг с другом:



Реакции 1,3,2-дигетерофосфоланов и -фосфоринанов со спиртами, фенолами, гликолями приводят либо к экзоциклическому замещению [34—41], либо к разрыву одной или обеих эндоциклических связей фосфор—гетероатом [42—51]. Возможно также образование моноциклических или спиро-фосфоранов с Р—Н-связью [52—55]; в ряде случаев продуктами реакции являются соединения шестикоординированного фосфора [56—59].

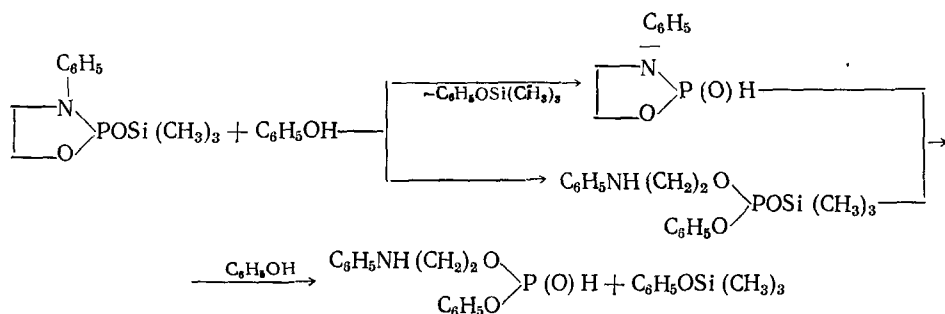
При исследовании реакций амидов циклических кислот фосфора с протондонорными реагентами установлена важная роль кислого катализа [38, 60—62]. Так, алкоголиз амидофосфитов ускоряется хлоргидами аминов, обычно присутствующими в виде примесей в исходных соединениях. При этом промежуточно образуются хлориды трехвалентного фосфора, которые легко этерифицируются, что сопровождается регенерированием катализатора [62]:



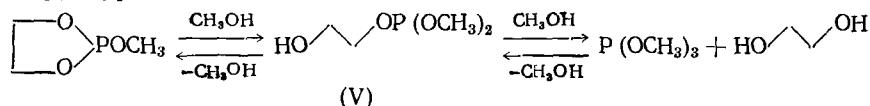
Отмечено ускорение реакций такого типа в условиях основного катализа [63].

Скорость реакций 2-диметиламино-1,3,2-диоксафосфолана с фенолом, бутанолом и *трет*-бутанолом в бензоле возрастает с увеличением кислотности гидроксилсодержащего реагента [38]. Реакционная способность пятичленных циклоамидофосфитов в некатализируемой реакции с бутанолом существенно выше, чем у соответствующих нециклических производных [38]; увеличение числа алкильных заместителей в цикле повышает активность циклоамидофосфитов в этих реакциях. Интерпретация полученных результатов достаточно трудна тем более, что, как было показано кинетическими исследованиями [41], на первой стадии алкоголиза происходит комплексообразование между спиртом и амидофосфитом. По мнению авторов [41], это затрудняет сопоставление кинетических параметров реакции со структурой исходных реагентов.

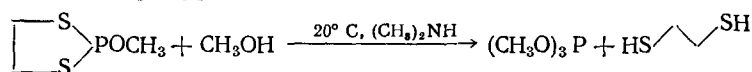
Алкоголиз 1,3,2-оксазафосфоланов, содержащих экзоциклическую группировку POSi , протекает одновременно в двух направлениях — десилилирование исходного амидофосфита и разрыв эндоциклической связи $\text{P} - \text{N}$ [51]:



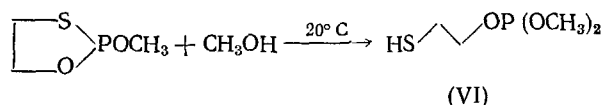
Устойчивость связей $\text{P} - \text{N}$, $\text{P} - \text{O}$ и $\text{P} - \text{S}$ 1,3,2-дигетерофосфоланов не замещенных в углеродной части цикла, а также соотношение между экзо- и эндо-направлениями метанолиза зависят от различных факторов, в первую очередь от температуры и кислотности реакционной среды, а также основных добавок [47, 48]. Метанолиз 2-метокси-1,3,2-диоксафосфолана не осуществляется в щелочной среде; в отсутствие оснований отмечено равновесие через образование интермедиата (V) с раскрытой структурой [48].



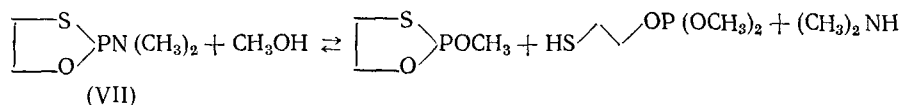
При 20°С метанол не взаимодействует с 2-метокси-1,3,2-дитиафосфоланом; связь $\text{P} - \text{O}$ расщепляется лишь при 80°С в присутствии избытка метанола. Однако при добавлении каталитических количеств диметиламина обе $\text{P} - \text{S}$ -связи гетероцикла легко разрываются уже при комнатной температуре [47]:

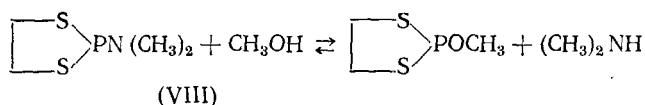


Использование оксатиафосфолана приводит к образованию β-меркапто-этилдиметилфосфита (VI):

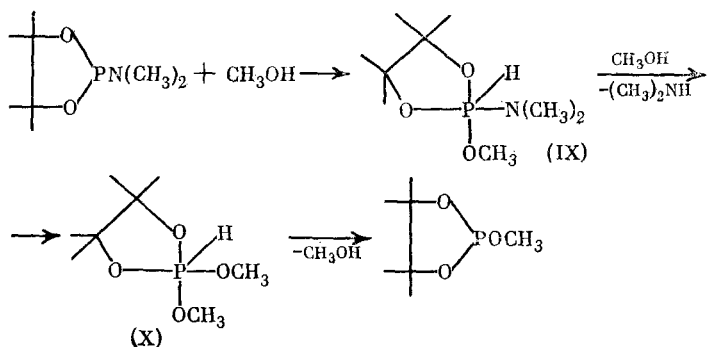


Метанолиз 2-диметиламино-1,3,2-оксатиа- и -дитиафосфоланов (VII) и (VIII) в отсутствие основных добавок протекает обратимо [47]:

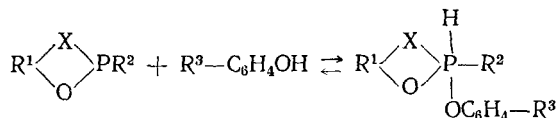




В последнее время появляется все больше данных, подтверждающих, что при алкоголизе 1,3,2-дигетерофосфоланов со спиртами и фенолами промежуточно образуются структуры фосфоранового типа с P—H-связью [35, 39, 52—55]. В реакции 2-диметиламино-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксафосфолана с метанолом методом спектроскопии ЯМР³¹P зафиксировано образование пятикоординированных интермедиатов (IX), (X) [36]:

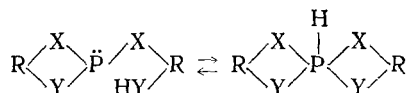


1,3,2-Диокса- и -оксазафосфоланы с замещенными фенолами также образуют продукты присоединения, которые содержат пятивалентный атом фосфора и находятся в равновесии с исходными реагентами [53, 64]:



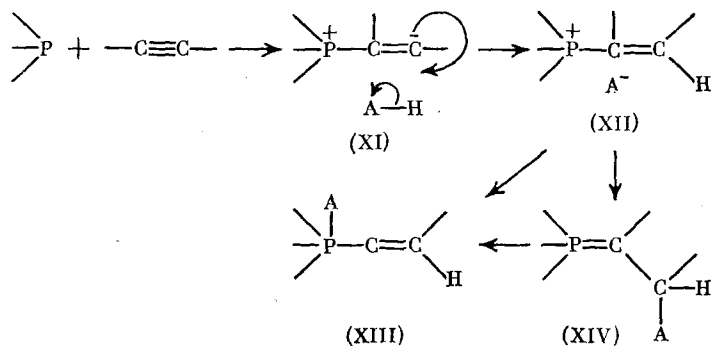
$\text{R}^1 = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{---}, \text{---C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{---}; \text{R}^2 = \text{Alk}, \text{Ar}; \text{R}^3 = n\text{-NO}_2, n\text{-Cl}, \text{H}, n\text{-NH}_2, o\text{-NH}_2; \text{X} = \text{O}, \text{NH}.$

Образованию фосфорана благоприятствует снижение температуры реакционной смеси и повышение кислотности фенола. Авторы работы [53] считают, что скоростьюопределяющей стадией в этих реакциях является протонирование атома фосфора. Внутримолекулярный вариант такого присоединения найден в случае 1,3,2-дигетерофосфоланов, имеющих в β -положении экзоциклического заместителя функциональные группы с подвижным атомом водорода:



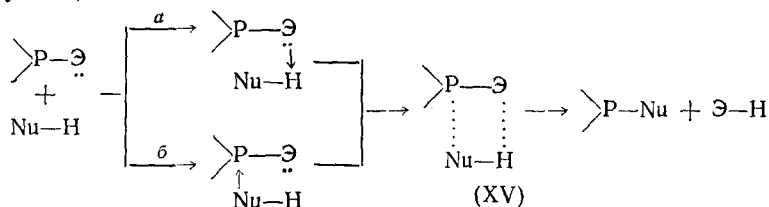
Положение этого таутомерного равновесия зависит от температуры, природы растворителя, от гетероатомов, входящих в цикл, и от характера заместителей в последнем. Материал по этому вопросу исчерпывающе освещен в работах [65—71], хотя следует отметить, что термодинамические характеристики подобных процессов, как и многих других реакций 1,3,2-дигетерофосфацикланов с донорами протонов, в литературе не приведены.

Неожиданным оказался ход реакции циклофосфитов со спиртами в присутствии третьего реагента — соединения с C=C-связью [54].



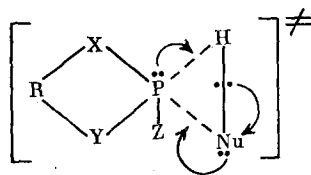
Образующийся на первой стадии биполярный ион (XI) взаимодействует с протонодонорным реагентом ($A-H$), приводя к фосфониевому интермедиату (XII), который стабилизируется до конечного фосфорана (XIII), непосредственно или через неустойчивый ирид (XIV).

Имеющийся экспериментальный материал не позволяет предложить единого механизма взаимодействия 1,3,2-дигетерофосфацикланов с водой, спиртами и фенолами. Ряд авторов высказывает мнение, что замещение экзоциклической группировки представляет собой S_N2 -процесс (по P(III)), в котором реакционная способность циклических фосфорорганических соединений зависит от соотношения электронных и стерических характеристик обменивающихся групп, а также от природы гетероатомов кольца [61]. Если экзоциклический заместитель у атома трехвалентного фосфора является плохо уходящей группой, но достаточно основан, возможно электрофильное содействие за счет предварительного протонирования (путь а) или протонирования после ориентации нуклеофила (путь б).



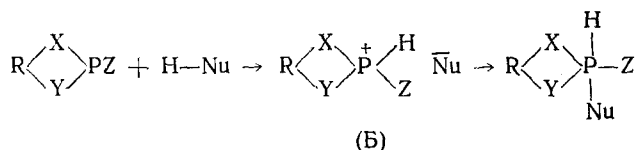
Согласно работе [37], эти реакции могут осуществляться через четырехцентровое циклическое переходное состояние (XV) или через образование близкого по строению интермедиата (XV). Такая ассоциация может происходить и с участием эндоциклического гетероатома [47], и в этом случае замещение протекает с раскрытием цикла.

В то же время приведенные в этом разделе данные свидетельствуют о том, что в ходе реакции 1,3,2-дигетерофосфоланов с протонодонорными реагентами важную роль, вероятно, играют интермедиаты с пятикоординированным атомом фосфора. Они могут образоваться путем 1,1-присоединения нуклеофила по атому трехвалентного фосфора, либо в одну стадию — через трехцентровое переходное состояние (А), либо в две стадии — через интермедиат ионного характера (Б)¹:



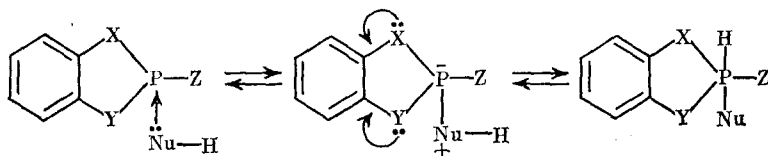
(A)

¹ Такие реакции классифицируются в литературе как реакции окислительного присоединения [72, 73].



(Б)

В тех случаях, когда электрофильность фосфора достаточно высока, и в переходном состоянии (или в аниоидном интермедиате) осуществляется эффективная делокализация отрицательного заряда (например, в бензодигетерофосфоланах); нуклеофильная атака на атом трехвалентного фосфора может предшествовать переносу протона

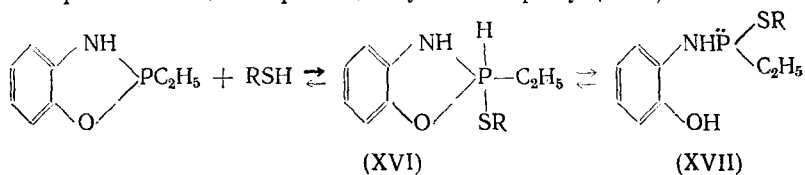


Возможность существования циклических анионов с четырехкоординированным атомом фосфора показана в работах [74, 75]. В реакциях, идущих по такому пути, может наблюдаться основной катализ [63]. Способность атома фосфора в циклических соединениях достаточно легко повышать свое координационное число в ряде случаев приводит к продуктам с шестикординированным атомом фосфора [56—59].

2. Меркаптаны и амины

В отличие от спиртов и фенолов, меркаптаны, как правило, превращают 1,3,2-дигетерофосфоланы в тиофосфорильные соединения [76, 77]. Только в редких случаях замещаются экзоциклические группировки у трехвалентного атома фосфора на тиаalkильную группу с сохранением координационного числа [63]. Образование циклических тиофосфористых кислот наблюдается при взаимодействии циклофосфитов с сероводородом [78—80].

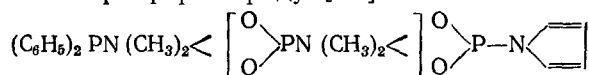
1,3,2-Оксазафосфоланы, в зависимости от их строения, реагируют с меркаптанами по-разному. Насыщенные гетероциклы с алкиленовым мостиком в составе молекулы подвергаются «тионированию» с сохранением циклического фрагмента [63]. В то же время 4,5-бензо-1,3,2-оксазафосфоланы образуют с меркаптанами продукты присоединения — моноциклические фосфораны (XVI) с P—H-связью и в небольшом количестве изомерные тиамидофосфониты (XVII) с трехвалентным атомом фосфора [55, 81]. Вероятно, соединения (XVI) и (XVII) находятся в таутомерном равновесии, которое смещено в сторону (XVI):



(XVI)

(XVII)

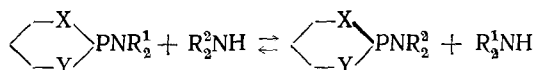
Аминолиз циклических производных P(III) наиболее подробно изучен на примере 1,3,2-диоксафосфоланов, имеющих экзоциклическую связь P—N [37]. Реакционная способность циклических амидофосфитов при переамидировании в общем случае выше, чем для ациклических аналогов, и зависит от природы атакующего и уходящего амина. Скорость аминолиза увеличивается с ростом основности амина и электрофильности атома фосфора в ряду [82]:



Вместе с тем известны примеры замещения более основного амина на менее основной в присутствии кислых примесей. Реакции в этих

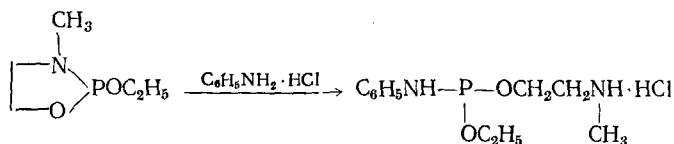
случаях осуществляются в трехкомпонентной системе амидофосфит — кислота — амин путем первоначального протонирования амидофосфита с последующим образованием ангидрида, который и взаимодействует с менее основным амином, давая продукты переамидирования [62, 83].

В то же время при изучении переамидирования 2-диалкиламино-1,3,2-диокса- и 1,3-диметил-1,3,2-диазафосфоринанов было высказано предположение, что в системе амидофосфит — амин, как правило, имеет место равновесие [61]:

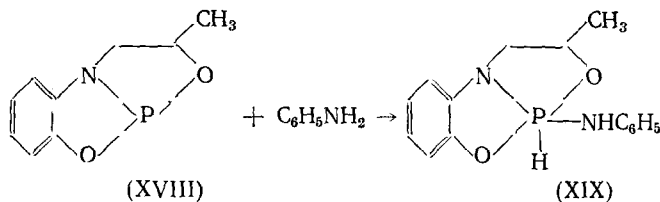


Роль кислых добавок заключается в смещении равновесия в результате связывания более основного амина. Однако это суждение, по-видимому, справедливо лишь при использовании эквимольных количеств кислоты и не объясняет каталитического влияния кислого реагента на ход этих реакций.

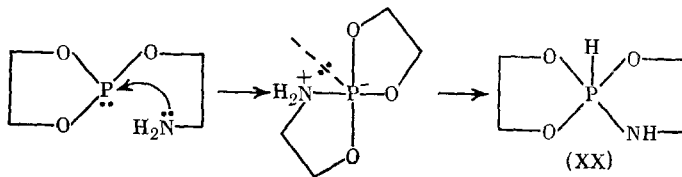
Аминолиз эндоциклической P—N-связи в 1,3,2-оксазафосфолах осуществлен при использовании гидрохлорида анилина; в отсутствие кислых добавок эти реакции не идут [84]:



Аминолиз 1,3,2-дигетерофосфоланов может также протекать через промежуточное образование фосфоранов с P—H-связью [53]. Продукты присоединения подобного типа зафиксированы нами методом ЯМР ^{31}P при изучении взаимодействия бициклических амидофосфитов с первичными и вторичными аминами. После смешения бициклического соединения (XVIII) с анилином при комнатной температуре в спектре ЯМР ^{31}P реакционной смеси зарегистрирован дублетный сигнал ($\delta_{\text{пр}} = -54$ м. д., $^1J_{\text{PH}} = 820$ Гц), относящийся к фосфорану (XIX)

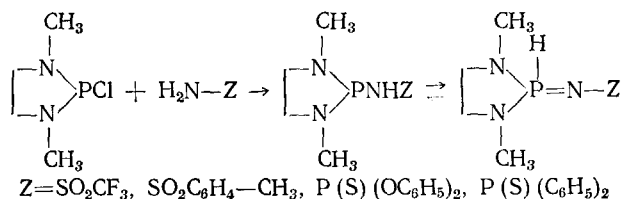


Реакция с диэтиламином сопровождается экзотермическим эффектом и также приводит к продукту присоединения с пятикоординированным атомом фосфора ($\delta_{\text{пр}} = -42$ м. д., $^1J_{\text{PH}} = 820$ Гц). Увеличение скорости реакции в ряду: дифениламин < этиланилин < диэтиламин позволяет предположить, что в этих случаях реализуется нуклеофильная атака на трехвалентный атом фосфора, выступающий в качестве электрофильного партнера. Аналогичную схему следует допустить и в реакции циклизации с образованием спиро-фосфоранов, например (XX) [2]



Аминированием 2-галоген-1,3,2-диазафосфоланов получены продукты с экзоциклической вторичной аминогруппой, которые в ряде слу-

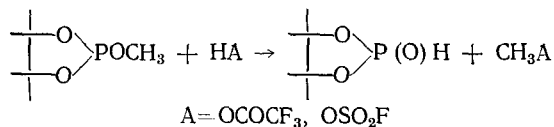
чаев существуют в таутомерной имидной форме [85]:



3. Кислоты

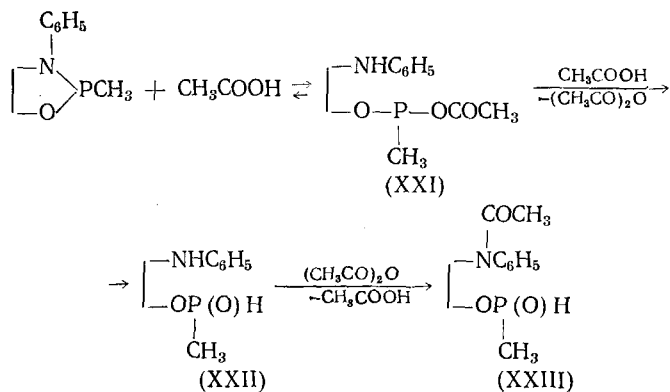
Реакции 1,3,2-дигетерофосфоланов и -фосфоринанов с сильными Н-донорами — карбоновыми [48, 86—93], сульфоновыми [53, 94, 95] и фосфорсодержащими кислотами [96—98] протекают в нескольких направлениях: с раскрытием циклов [87, 89], с образованием фосфорановых и спиро-фосфорановых производных [90, 91], продуктов диспропорционирования [48] и полимеризации [92, 93], а также с замещением экзоциклической группы [44, 88, 89].

Взаимодействие гидрата *n*-толуолсульфокислоты с замещенными 1,3,2-оксазафосфоланами и -фосфоринанами приводит к продуктам гидролитического раскрытия цикла [94, 95]. При использовании эквимольных соотношений циклофосфита и трифторуксусной или фторсульфоновой кислот цикл не раскрывается; в этом случае наблюдается экзоциклическое дезалкилирование по схеме реакции Арбузова [11]:

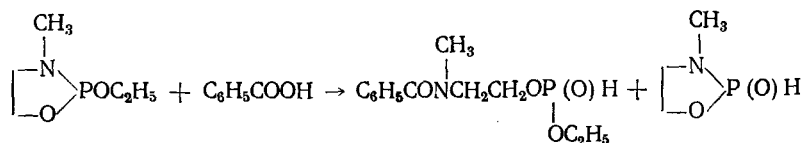


В результате реакции сильных фосфиновых [96] и дитиофосфиновых [97] кислот с 1,3,2-дигетерофосфоринанами выделены смешанные ангидриды; для последних отмечена пониженная нуклеофильная активность трехкоординированного атома фосфора в цикле.

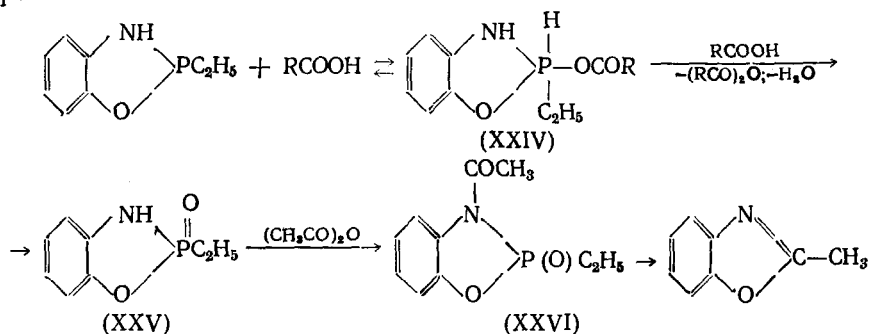
Изучение взаимодействия карбоновых кислот с 1,3,2-оксазафосфоланами показало, что в зависимости от строения последних реакции могут осуществляться по атомам азота или фосфора амбидентной системы Р—N. Протонирование эндоциклического атома азота в насыщенных 1,3,2-оксазафосфоланах приводит к раскрытию цикла до фосфонита (XXI). Последнее в результате ацидолиза переходит в гидрофосфорильное соединение (XXII), а выделяющийся уксусный ангидрид ацетирует аминогруппу с образованием соединения (XXIII) [89]:



Аналогичная реакция в случае 2-алкокси-3-алкил-1,3,2-оксазафосфоланов протекает одновременно в двух направлениях: с образованием кислых фосфитов линейного и циклического строения:

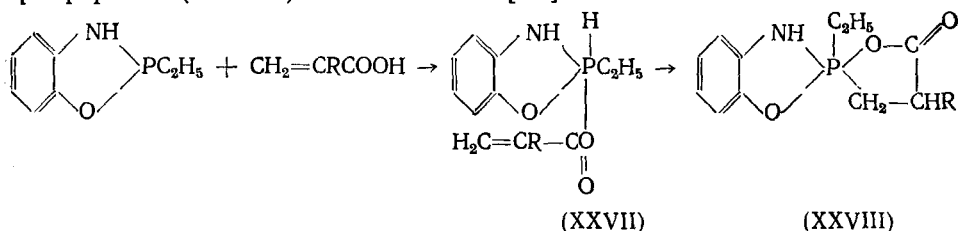


2-Этил-4,5-бензо-1,3,2-оксазафосфолан образует с карбоновыми кислотами в мягких условиях продукты фосфоранового типа со связью P—H (XXIV) [90, 91], которые далее превращаются в соединения (XXV) с четырехкоординированным атомом фосфора. Скорость реакции возрастает с увеличением силы карбоновой кислоты. Первым актом взаимодействия является, вероятно, протонирование атома фосфора:



Ацилирование фосфоната (XXV) уксусным ангидридом при нагревании приводит к 2-метилбензоксазолу, образуемому из ацелированного оксазафосфолана (XXVI).

При использовании α , β -непредельных карбоновых кислот первоначально образующиеся фосфораны (XXVII) стабилизируются по-иному — путем внутримолекулярной циклизации с образованием спирофосфоранов (XXVIII) с P—C-связью [91]:



Аналогичные реакции, изученные ранее в ряду 1,3,2-диоксафосфоланов, приводят к получению *спиро*-фосфоранов и продуктов полимерного строения [92, 93]. Для этого процесса постулировалось образование цвиттер-ионных интермедиатов в результате атаки молекулы фосфонита на β -углеродный атом непредельной кислоты [93] (см. далее гл. VIII). Однако не исключено, что и для этих реакций возможно первоначальное протонирование атома фосфора.

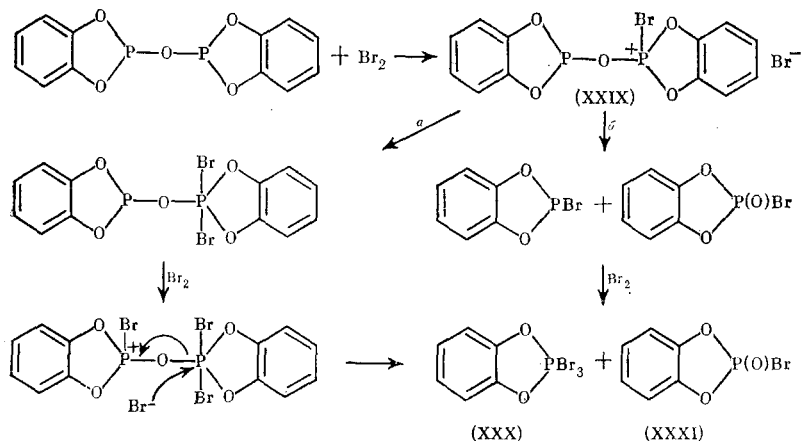
IV. БИФИЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Производные трехвалентного фосфора во многих случаях могут проявлять «бифильную» реакционную способность [99]. Под «бифильностью» понимают способность фосфорного соединения не только подавать электроны субстрату с образованием σ -связи, но и принимать их на тот же самый центр с образованием σ - или π -связи. Частично такого типа превращения были рассмотрены в предыдущем разделе, посвященном протонодонорным реагентам. Из изложенного выше следует, что «бифильные» реакции целесообразнее всего изучать на циклических объектах благодаря относительной стабильности образующихся интермедиатов; это позволяет исследовать промежуточные стадии некоторых процессов.

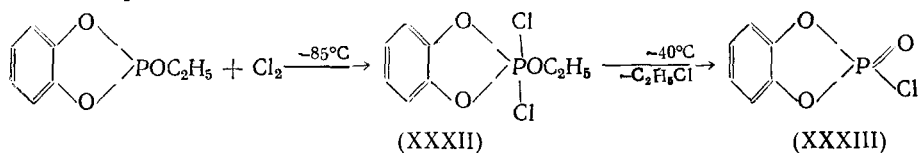
1. Реакции с галогенами

Галогенирование 1,3,2-дигетерофосфоланов в зависимости от их строения может протекать с раскрытием кольца и образованием продуктов линейного строения [100] или в соответствии со схемой реакции Арбузова приводить к циклофосфатам [101—103]. В ряде случаев удалось констатировать образование аддуктов с пятикоординированным атомом фосфора [101—106]. В этих реакциях допускается первоначальное образование фосфониевых солей типа (XXIX) [107], которые могут превращаться в конечные продукты (XXX) и (XXXI) по двум направлениям: путем атаки галогенид-аниона на фосфониевый центр (направление *a*) или на другой электрофильный центр молекулы — трехвалентный атом фосфора (направление *б*, схема 2)

Схема 2



Хлорирование 2-алкокси-4,5-бензо-1,3,2-диоксафосфоланов в хлористом метиле при -85°C позволило зафиксировать образование дихлорфосфорана (XXXII), который при повышении температуры до -40°C переходит в циклический хлорфосфат (XXXIII) [108—110]:

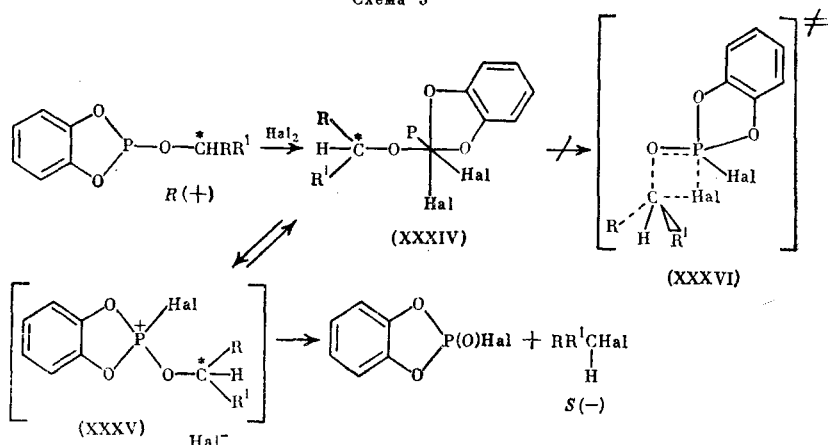


Аналогичная реакция в ряду 4,5-бензо-1,3,2-диоксафосфолана, полученного на основе оптически активного вторичного R(+)-октилового спирта, приводит к галогеналкану с S(—)-конфигурацией [109]. Это позволило авторам [109] предположить, что представленный на схеме 3 процесс осуществляется через стадию образования дигалогенфосфорана (XXXIV), находящегося в быстром равновесии с фосфониевой солью (XXXV).

Дезалкилирование последней в соответствии с S_N2 -механизмом приводит к замещению у хирального атома углерода с обращением его конфигурации. Альтернативный механизм с четырехцентровым переходным состоянием (XXXVI) привел бы к сохранению конфигурации атома углерода в экзоциклической алкоксильной группировке.

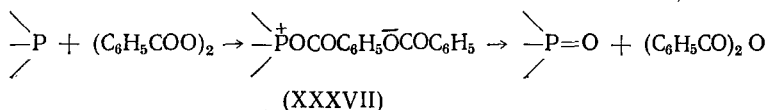
Галогенирование оксазафосфоланов происходит с раскрытием цикла по связи фосфор-кислород и с выделением хлорамидофосфатов [111]. Стереохимический результат галогенирования *цис*- и *транс*-2-метокси-1,3,2-диоксафосфоринанов [112] зависит от природы галогена: хлорирование осуществляется стереоспецифично, а при бромировании получается смесь диастереоизомерных продуктов с преобладанием одного или другого диастереоизомера.

Схема 3



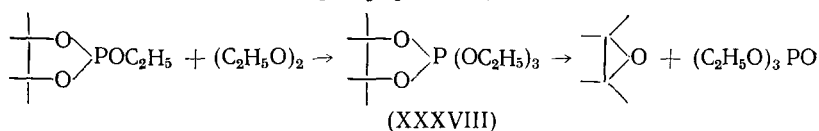
2. Реакции с перекисями, дисульфидами, дитиоцианом

Циклические и линейные производные трехвалентного фосфора характеризуются высокой реакционной способностью в реакциях с перекисями [113—115]. Полагают, что взаимодействие с перекисью бензоила осуществляется путем первоначальной атаки атома фосфора на пероксидный кислород с образованием ионной пары (XXXVII):



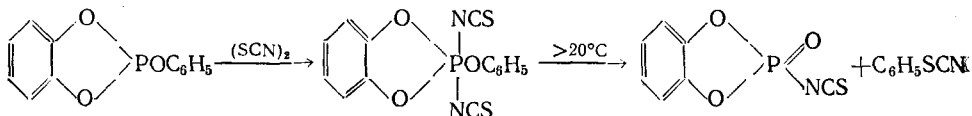
Порядок изменения реакционной способности циклоамидофосфитов аналогичен наблюдаемому в реакциях с алкилгалогенидами (см. гл. V).

К иному выводу приводят результаты изучения реакции циклофосфитов с диэтилперекисью [114]. Скорость этого превращения возрастает в ряду: ациклические фосфиты < диоксафосфоринаны < диоксафосфоланы. Среди фосфолановых производных наибольшую активность проявляет 4,5-бензопроизводное, в котором фенилендиоксидный заместитель характеризуется сильными акцепторными свойствами. В дополнение следует отметить неустойчивость образующихся в процессе взаимодействия циклофосфоранов (XXXVIII):

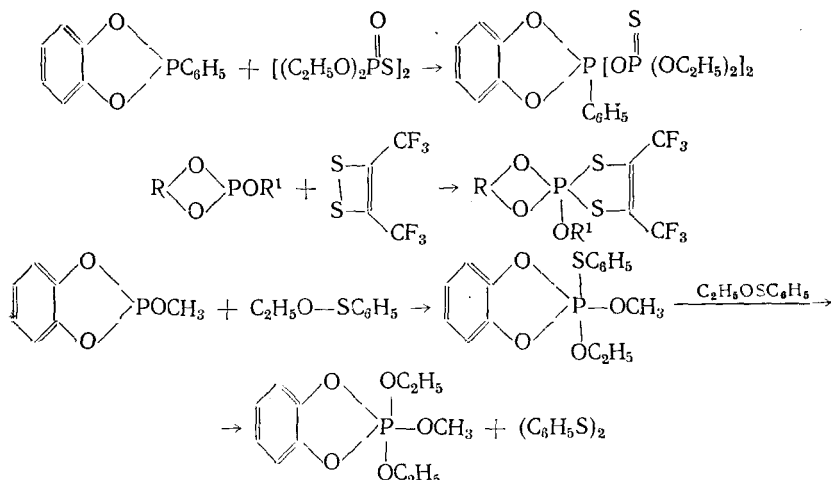


Такие результаты согласуются с представлениями о «бифильном» внедрении атома фосфора циклофосфита по связи кислород—кислород перекисного агента. 1,3,2-Диазасфолановые аналоги также образуют с диэтилперекисью соответствующие пятикоординированные соединения, но устойчивость их значительно ниже, чем интермедиатов с кислородными циклами [116].

В литературе описан ряд реакций, сопровождающихся «бифильным» внедрением производных трехвалентного атома фосфора по связям O—S и S—S. При взаимодействии 2-фенокси-4,5-бензо-1,3,2-диоксафосфолана с дитиоцианом [117] образуются соединения пятивалентного фосфора, содержащие связи P—N:



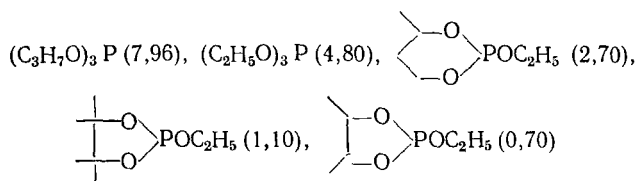
Образование фосфорановых производных наблюдается в реакциях циклофосфитов с дисульфидами [117—119] и соединениями, содержащими связи O—S [120]:



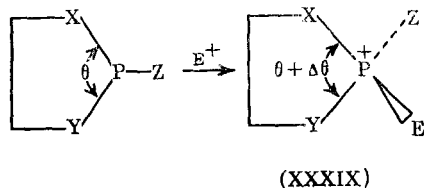
V. РЕАКЦИЯ АРБУЗОВА. ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Изучение поведения циклических эфиров фосфористой кислоты в реакциях с алкилгалогенидами было начато А. Е. Арбузовым в 50-х годах [121]. Строение конечных продуктов этой реакции зависит от размера цикла, числа и природы заместителей в нем. Согласно данным дифференциально-термического анализа [122], легче всего в реакцию Арбузова вступают нециклические фосфиты, труднее — 1,3,2-диоксафосфоринановые и -фосфолановые аналоги. Рост реакционной способности соответствует увеличению электронной плотности на атоме фосфора, входящем в цикл [2, 123].

При изучении сравнительной реакционной способности эфиров кислот трехвалентного фосфора по отношению к CH_3I было установлено, что при переходе от линейных триалкилфосфитов к шести- и пятичленным циклическим аналогам константа скорости уменьшается [124] (в скобках даны значения $k \cdot 10^4$, л/моль·с):

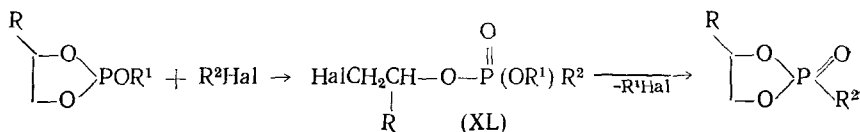


Меньшую реакционную способность фосфолановых производных в реакциях с электрофильными агентами (E^+) объясняют с позиций возрастающего внутрициклического напряжения ($\theta + \Delta\theta$) в переходном состоянии, поскольку в образующемся интермедиате с кватернизированным атомом фосфора (XXXIX) внутрициклический угол увеличивается от $93-98^\circ$ до 109° [2, 125]:

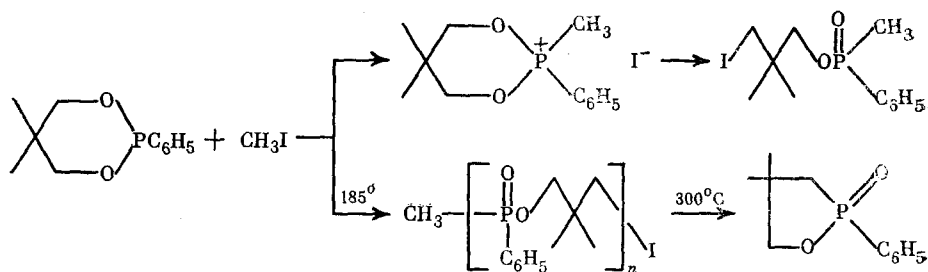


В случае эфиров пинакон- и метоксиметилэтиленфосфористых кислот, а также эфиров с шестичленными циклами реакция Арбузова про-

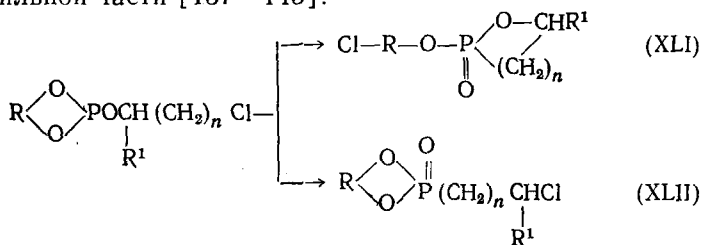
гекает без разрыва кольца [126]. Аналогично осуществляется этот процесс и для фосфитов с ариленовыми циклическими заместителями [127, 128]. Незамещенные или монозамещенные фосфолановые системы склонны к раскрытию кольца [129—131], однако возможна и последующая циклизация промежуточно образующегося линейного фосфоната (XL) [132, 133].



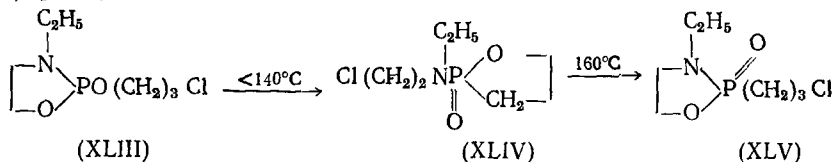
В реакции йодистого метила с неопентилфенилфосфонитом [134], наряду с обычной реакцией Арбузова, при высокой температуре возможна «перезиклизация» с образованием оксафосфоланового производного:



Своеобразен внутримолекулярный вариант перегруппировки Арбузова для 2-(ω-галогеналкокси)-1,3,2-дигетерофосфацикланов, которые образуются в реакции хлорциклофосфитов с окисями алкиленов [135—144]. При этом циклический фрагмент исходного фосфита может раскрываться или сохраняться в зависимости от размера кольца, природы и числа заместителей в нем, а также от строения экзоциклической галогеналкильной части [137—145]:

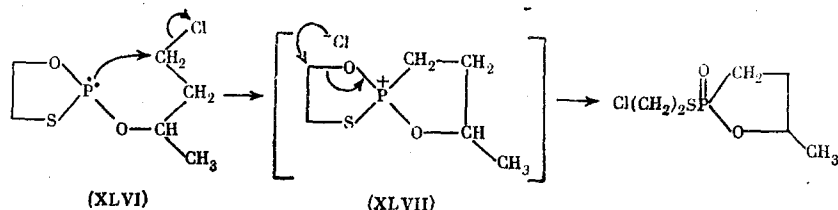


В большинстве случаев внутримолекулярная термическая изомеризация приводит к смеси изомерных соединений (XLI) и (XLII). В результате перегруппировки этилен- и 1,2-пропиленфосфитов образуются оба продукта; напротив, 2,3-бутиленфосфиты изомеризуются преимущественно в (XLII) с сохранением фосфоланового кольца. Соотношение образующихся изомеров зависит и от температуры. Так, 1,3,2-оксафосфолан (XLIII) при 140°C изомеризуется в 1,2-оксафосфолан (XLIV), а повышение температуры реакции приводит к «перезиклизации» с образованием соединения оксафосфолановой структуры (XLV) [141]:



Легкость изомеризации зависит от характера разветвления экзоциклического фрагмента. Введение метильной группы в γ-положение

3-хлоралкоксийного радикала может полностью подавлять внутримолекулярную изомеризацию оксазафосфоланов; наличие метила в α -положении облегчает реакцию [141]. Эти данные хорошо согласуются с механизмом S_N2 -замещения галогена атомом фосфора у терминального атома углерода. Перегруппировка оксатиафосфоланов (XLVI) сопровождается размыканием кольца по связи C—O [140], вероятно, путем атаки хлор-аниона на углерод незамещенного оксатиафосфоланового квазифосфониевого интермедиата (XLVII):

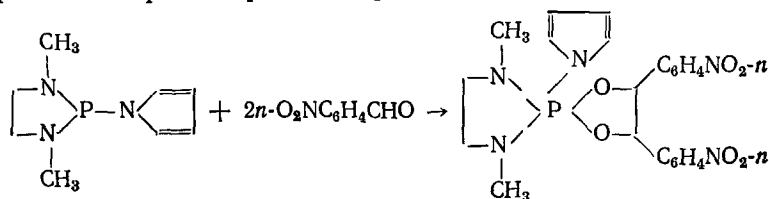


VI. РЕАКЦИИ С КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

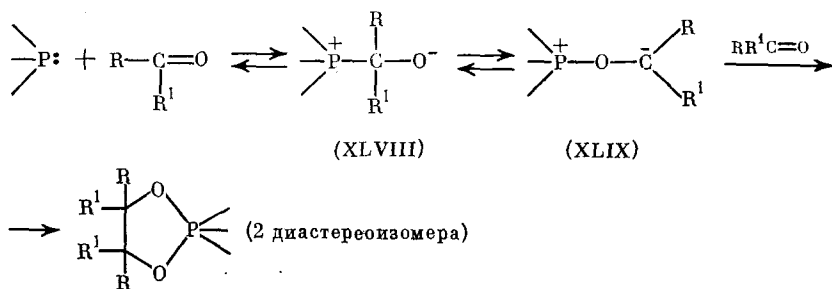
1. Альдегиды и кетоны

Данные о химических превращениях алкиленфосфитов в реакциях с α -галогенальдегидами и кетонами приведены в обзоре [10] и здесь рассмотрены не будут. Следует лишь отметить, что α -хлоральдегиды взаимодействуют с циклофосфитами с образованием циклических и нециклических продуктов реакции Перкова, а α -хлоркетоны реагируют как по типу реакции Арбузова, так и по схеме реакции Перкова.

Различные 1,3,2-дигетерофосфоланы взаимодействуют с ароматическими альдегидами и кетонами, образуя аддукты состава 1:2 спирофосфоранового строения [146—150]:



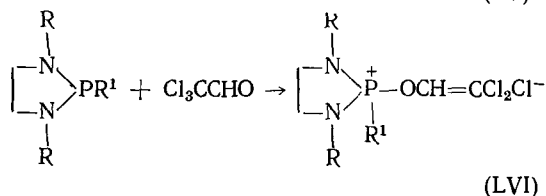
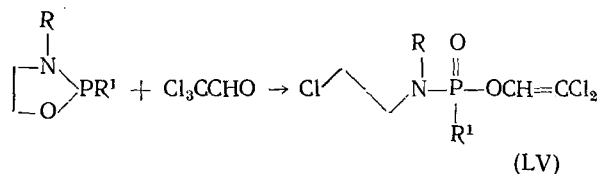
По-видимому, *спиро*-циклизация осуществляется путем образования промежуточных биполярных структур (XLVIII), (XLIX), которые при взаимодействии со второй молекулой карбонильного реагента переходят в соединения с пятиковалентным атомом фосфора [1, 151]



Взаимодействие оксазафосфоланов с альдегидами и кетонами нередко сопровождается внедрением последних по связи P—N, расширением цикла и образованием 1,4,2-оксазафосфоринанов [152—156]. В этих реакциях осуществляется кислотный катализ за счет примеси гидрохлоридов, часто присутствующих в исходных циклических амидофосфитах [157, 158]. Под их влиянием происходит первоначальное

$$\begin{array}{ccccccc}
 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{[N-PR]} \\ | \\ \text{O} \\ \text{(L)} \end{array} & \xrightarrow[\text{-B}]{\text{B} \cdot \text{HCl}} & \begin{array}{c} \text{[NHCH}_3 \\ | \\ \text{OP (R) Cl}] \end{array} & \xrightarrow{\text{>C=O}} & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{[N-C-OH]} \\ | \quad | \\ \text{OP (R) Cl} \\ \text{(LI)} \end{array} & \xrightarrow[\text{-B} \cdot \text{HCl}]{\text{B}} & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{[N-C]} \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{P (O) R} \\ \text{(LII)} \end{array}
 \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{[O]--N} \text{---} \text{P} \text{---} \text{NSi(CH}_3\text{)}_3 \\ | \\ \text{O} \end{array} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{[O]--N} \text{---} \text{P}^+ \text{---} \text{NSi(CH}_3\text{)}_3 \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{CH--O}^- \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad \text{(LIII)} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{[O]--N} \text{---} \text{P} \text{---} \text{NR}^1 \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{CH=O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad \text{(LIV)}$$

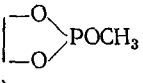
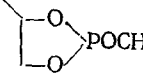
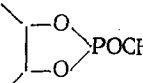
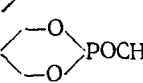
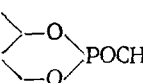
2-Аллокси-1,3,2-оксаза- и диазафосфоланы по-разному реагируют с хлоралем. Для первых характерно образование продуктов с раскрытием цикла — β , β -дихлорвинилфосфатов (LV) [162], а для вторых — образование циклических фосфонийхлоридов (LVI) [163]:



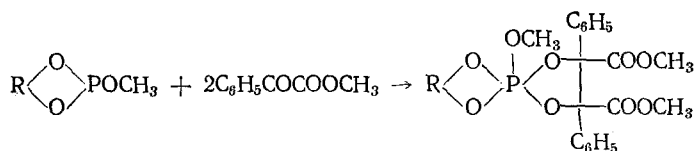
2. Активированные карбонильные и дикарбонильные соединения

656

Кинетические параметры реакции циклофосфитов с эфиром бензоилмуравьиной кислоты (при 50° С) [171]

Фосфит	$10^4 \cdot k$, л/моль·с	ΔH^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/моль·град
	5,60	16,4	249,5
	9,10	19,3	236,9
	14,02	26,5	210,8
	1,69	5,9	292,7
	2,65	3,8	295,7

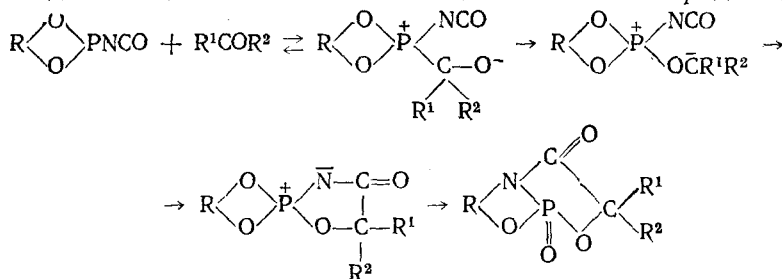
ных алкилфосфонатов. В отличие от линейных фосфитов, циклоаналоги, как правило, дают термодинамически стабильные *спиро*-фосфораны. Это наблюдается в реакциях эфиров и амидов алкиленфосфористых кислот с α -кетокрбонowymi эфирами [166], 1,3,2-дигетерофосфоланов с фенилбензоилдинимидом [167, 168], эфирами и нитрилами бензоилмуравьиной кислоты [169, 170]. Исследована кинетика реакции циклофосфитов с метиловым эфиром бензоилмуравьиной кислоты [171]



Несмотря на то, что в реакции участвуют две молекулы сложного эфира, скорость процесса описывается кинетическим уравнением второго порядка (первого по каждому из реагентов), и наиболее медленной стадией является образование биполярного иона типа $\begin{array}{c} \diagup \\ | \\ \text{P}^+ - \text{C} - \text{O}^- \\ | \end{array}$

(XLVIII) [171]. Полученные термодинамические характеристики (табл. 1) позволяют отнести пяти- и шестичленные циклоаналоги к различным реакционным сериям: реакционная способность фосфолановых производных контролируется энтропийным фактором, в то время как реакции фосфоринановых производных подчиняются энтальпийному контролю.

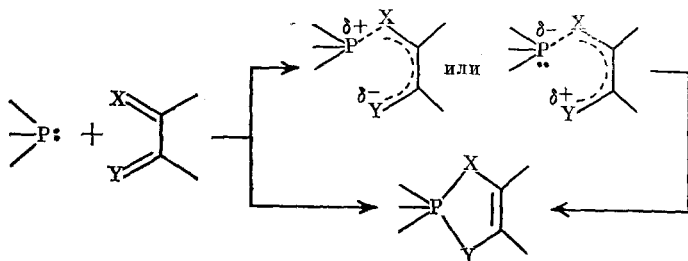
Продуктами взаимодействия циклических изоцианатофосфитов с эфирами пировиноградной, бензоилмуравьиной, α , β -дикетомасляной кислот и фенилглиоксальем [172—174] являются соответствующие гетеропроизводные бициклооктанового и бициклонанового рядов (LVII):



(LVII)

Взаимодействие циклических производных трехвалентного фосфора с дикарбонильными и непредельными карбонильными соединениями рассмотрено в обзорах [1, 151, 175]. 1,3,2-Дигетерофосфоланы реагируют с α, β -непредельными соединениями, содержащими в своем составе сопряженные системы $N=N-C=O$, $N=C-C=O$, в результате образуются спиро-фосфорановые структуры [176—180].

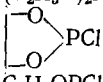
Такие процессы подобны реакциям циклоприсоединения, которые могут протекать либо в две стадии, либо синхронно. Закономерности подобных превращений соответствуют механизму диеновой конденсации с участием циклофосфитов [181—188]:



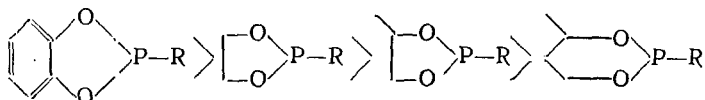
Скорость реакции зависит главным образом от перераспределения электронной плотности в промежуточном реакционном комплексе, в результате чего проявляется преобладающее влияние электронных или пространственных факторов (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Кинетические параметры реакции конденсации хлорфосфитов с изопреном [184]

Хлорфосфит	$10^4 \cdot k$, л/моль·с	E_a , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/моль·град
$(C_2H_5O)_2PCl$	0,012	92,8	100,8
 PCl	0,97	70,1	150,8
$C_2H_5OPCl_2$	1,26	82,3	116,8

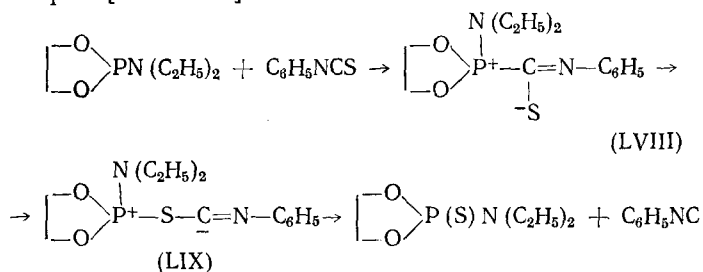
Замена ациклических радикалов на циклические приводит к существенному увеличению скорости и к снижению активационного барьера реакции, что связано с малым донорным влиянием 1,3,2-диоксафосфоланового фрагмента по сравнению с двумя алкоксигруппами в переходном состоянии. Был установлен ряд активности циклических фосфитов в диеновой конденсации [181, 182] в зависимости от строения кольца:



Полученные данные свидетельствуют скорее в пользу нуклеофильной атаки непредельным партнером; фосфор при этом проявляет электрофильные свойства [189]. Последовательная замена атомов кислорода в дигетерофосфолановом фрагменте на серу, по-видимому, еще более увеличивает электроноакцепторный характер фрагмента и приводит к увеличению скорости конденсации [183].

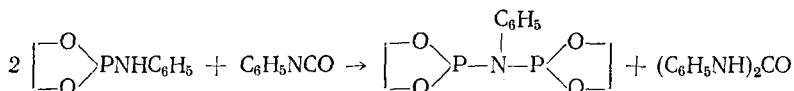
3. Реакции с изоцианатами, двуокисью углерода, их тиоаналогами и родственными соединениями

Особое место в химии амидов кислот трехвалентного фосфора занимают «реакции внедрения» с участием изоцианатов, изотиоцианатов, сероуглерода, двуокиси углерода и других гетерокумулированных реагентов [190, 191]. Предполагалось [192], что взаимодействие осуществляется путем внедрения карбонильного партнера по связи P—N цикла с образованием интермедиата с большей по размеру циклической системой, чем исходный фосфит. Однако в дальнейшем было показано [193, 194], что в этих реакциях могут осуществляться два независимых направления: внедрение в кольцо дигетерофосфациклана и окисление его с образованием соединения с тетраэдрическим атомом фосфора. При взаимодействии циклических амидофосфитов с изотиоцианатами на первой стадии возникают биполярные ионы с P—C-связью (LVIII), легко претерпевающие в ходе реакции меркаптофосфонат-тиофосфатную перегруппировку до тиофосфониевого интермедиата (LIX); конечными продуктами реакции являются соответствующий тиоамидофосфат и изонитрил [195—197]:

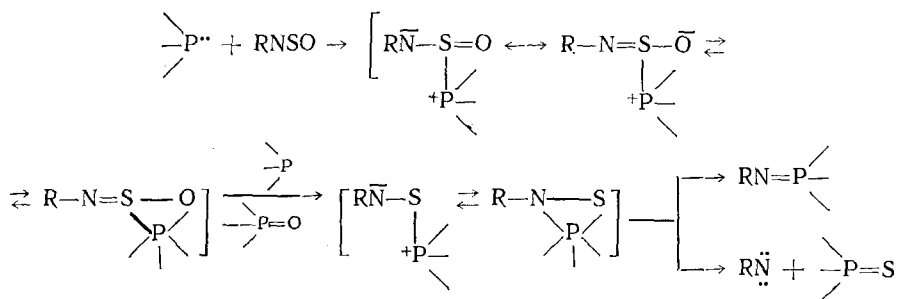


Аналогично циклоамидофосфиты окисляются изоцианатами.

Наличие подвижного атома водорода в экзоциклической аминогруппе 1,3,2-диоксафосфолана обуславливает возможность его диспропорционирования в реакции с изоцианатом [197, 198]:

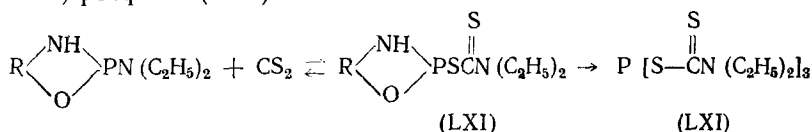


Вследствие низкой нуклеофильной реакционной способности 1,3,2-дигетерофосфоланы менее активны в реакциях с замещенными сульфениламины, чем аналоги открытого типа [199]. Предполагается, что процесс начинается с нуклеофильной атаки атома фосфора на электрофильный атом серы; на последующих стадиях одновременно или последовательно разрываются связи S—O и P—S образующихся промежуточных соединений. Конечными продуктами реакции являются соответствующие фосфорильные, тиофосфорильные и имидофосфорильные производные:



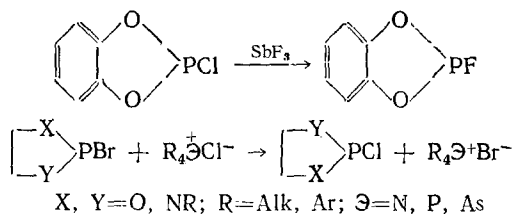
Устойчивость продуктов внедрения CS₂ и CO₂ по экзоциклическим P—N-связям 1,3,2-диоксафосфоринанов [200], оксатиа-, -дитиафосфоланов [201] и оксазафосфоланов [202] зависит от строения циклического фрагмента. В результате взаимодействия сероуглерода с амида-

ми, имеющими дигетероалкиленовый циклический фрагмент (R = алкилен), образуются стабильные тиокарбамоилтиофосфиты (LX); реакция 4,5-бензо-1,3,2-оксазафосфолана ($R = o\text{-C}_6\text{H}_4$) протекает с дальнейшим диспропорционированием аддуктов 1 : 1 до *трис*(N , N -диэтилтиокарбамоилтио)фосфина (LXI):

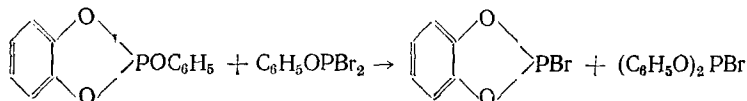


VII. ЗАМЕЩЕНИЕ У АТОМА ФОСФОРА ПРИ ДЕЙСТВИИ РЕАГЕНТОВ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ ПОДВИЖНОГО АТОМА ВОДОРОДА

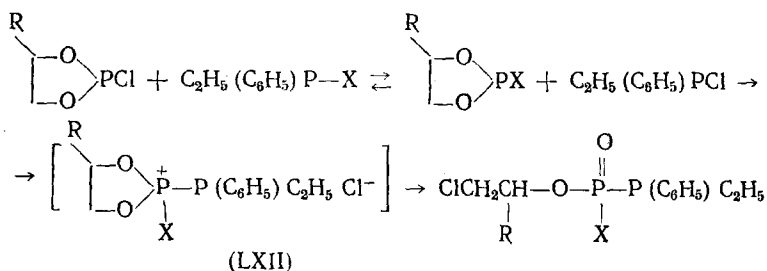
Как уже отмечалось выше, для циклических производных фосфора весьма характерны реакции, сопровождающиеся замещением экзоциклической группировки у атом фосфора. Это характерно и для ряда превращений с участием реагентов, не содержащих протона. Было установлено [203], что в 2-хлор(бром)-1,3,2-диокса(оксаза)фосфоланах имеет место быстрый межмолекулярный галогенный обмен. Величина активационного барьера этого процесса составляет $20,2 \pm 4$ кДж/моль, что согласуется с представлениями о механизме обмена через четырехцентровое переходное состояние типа (XV) без предварительной ионизации связей фосфор — галоген. Легко замещается экзоциклический хлор на фтор под действием трехфтористой сурьмы и бром на хлор — под действием хлоридов аммония, фосфония, арсония [204—206]:



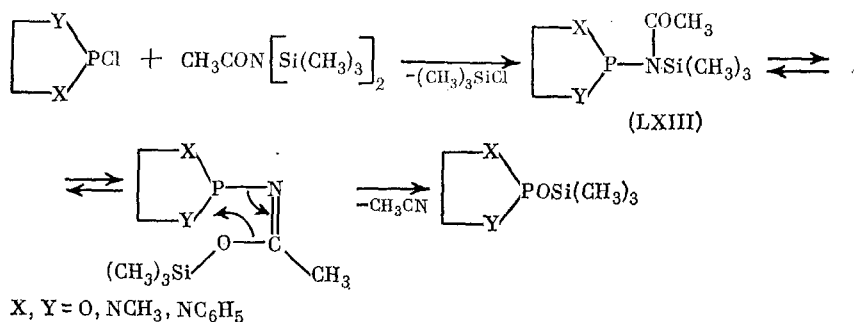
Обмен заместителями отмечен в реакциях полных циклических эфиров фосфористой кислоты [207, 208]:



Подобные обменные процессы установлены и для циклических хлорфосфитов при их взаимодействии с триалкилфосфитами или амидфосфитами [209]. В отдельных случаях эти процессы сопровождаются раскрытием цикла по типу перегруппировки Арбузова через промежуточный продукт — циклическую квазифосфониевую соль (LXII) [210]:



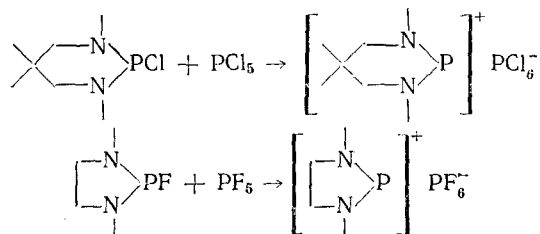
Легко осуществляется силилирование 2-галоген-1,3,2-дигетерофосфоланов под действием N,N -бис(триметилсил)ацетамида [211—214]:



В процессе реакции происходит распад первоначально образующихся 2-(N-ацетил-N-триметилсилиламино)-1,3,2-дигетерофосфоланов (LXIII) до соответствующих циклических силилфосфитов. По данным дифференциально-термического анализа, реакционная способность циклических галогенфосфитов возрастает при переходе от 1,3,2-диазафосфолана к оксаза- и диоксапроизводному, т. е. с увеличением электрофильности атома фосфора [211].

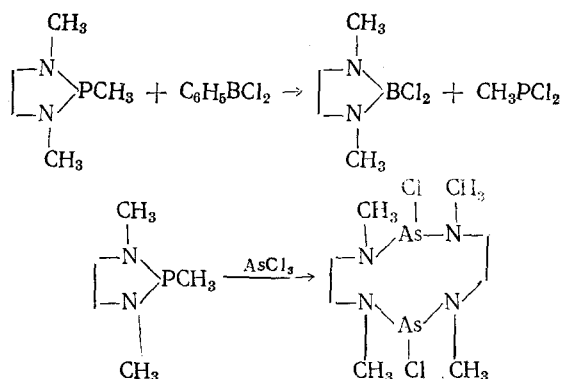
Действием металлического натрия на 2-галоген-1,3,2-дигетерофосфациканы можно получать соединения с P—P-связью [215, 216].

Обработка галогенфосфитов кислотами Льюиса приводит к циклическим катионам с двухкоординированным атомом фосфора [19, 217]:

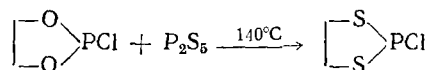


Образование подобных соединений было отмечено и при комплексообразовании карбониллов железа и марганца или фторборанов с 1,3,2-диазафосфоланами [218—220].

Иногда наблюдается обмен фосфора на другие гетероатомы [205, 221]:

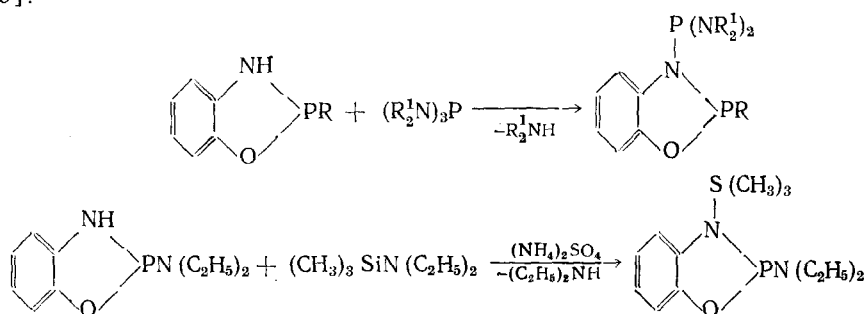


Возможна замена эндоциклических атомов кислорода на серу в 2-хлор-1,3,2-диоксафосфолане при использовании пятиясернистого фосфора [222]:

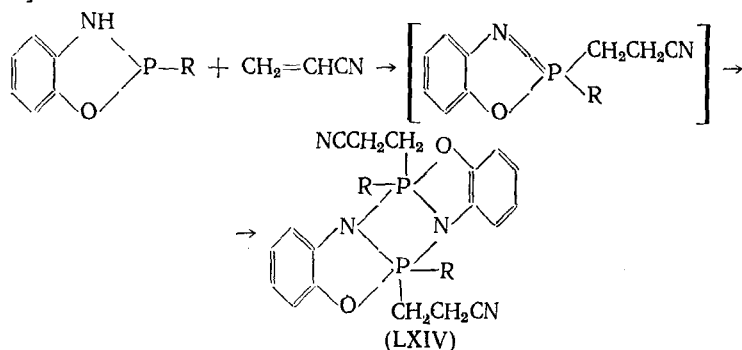


Механизмы подобных превращений детально не установлены.

Замещение может осуществляться не только у атома фосфора, но и у эндоциклического атома азота. 4,5-Бензо-1,3,2-оксазафосфоланы легко обменивают подвижные атомы водорода эндоциклической аминогруппы в реакциях с триаминофосфинами или силиламинами [223—



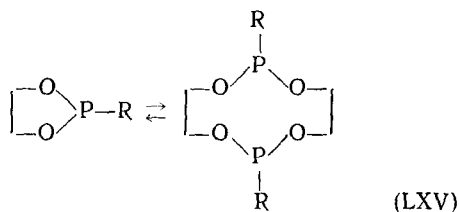
2-Замещенные 4,5-бензо-1,3,2-оксаза- и -диазафосфоланы легко присоединяются к неопределенным соединениям с активированной двойной связью. Первоначально образующиеся продукты присоединения стабилизируются путем димеризации в диазидифосфетидины (LXIV) [229—231]:



VIII. РАСШИРЕНИЕ ЦИКЛА. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

В ряде случаев циклические производные трехкоординированного фосфора способны самопроизвольно превращаться в димерные продукты или олигомеры [232]. Так, 2-хлор-4,5-бензо-1,3,2-диоксафосфолан при стоянии в течении длительного времени необратимо переходит в олигомерные продукты, которые при разгонке снова дают мономерное соединение [233]. Отмечено подобное обратимое образование мономерного 2-фенил-3-метил-1,3,2-оксазафосфолана [193].

Образование ди-, три- и олигомеров особенно характерно для незамещенных циклических производных трехвалентного фосфора, в которых атом фосфора имеет экзоциклическую связь P—C. Диоксафосфоланы обратимо димеризуются в десятичленные циклические дифосфониты (LXV) в присутствии влаги воздуха; кроме того, при этом наблюдается и образование полимерных соединений [233—237]

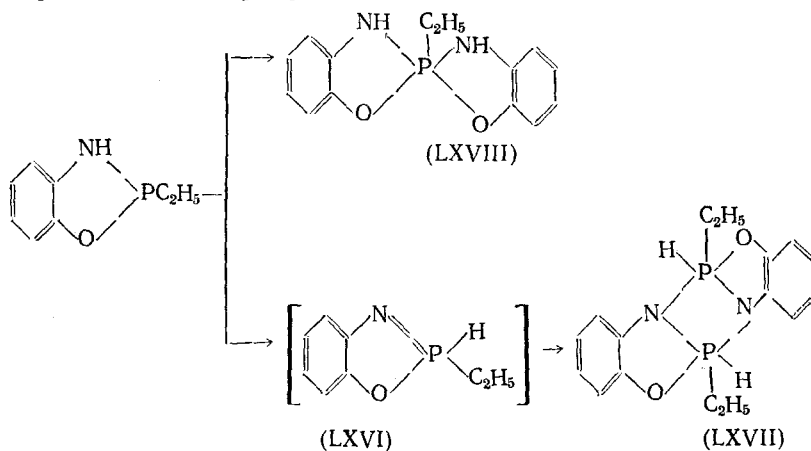


Димерные производные подобного строения образуются также из 1,3,2-оксазафосфоланов [232]. Димеры типа (LXV) сохраняют свойства производных трехкоординированного фосфора — окисляются и присоединяют серу [238]. При замене обоих эндоциклических атомов кислорода на азот фосфоланы теряют склонность к димеризации; расширения цикла не наблюдалось и в ряду 1,3,2-дитиафосфоланов [236].

Диоксафосфоринаны при длительном хранении образуют наряду с полимерными продуктами циклические ди- и тримеры [239]; дитиа-

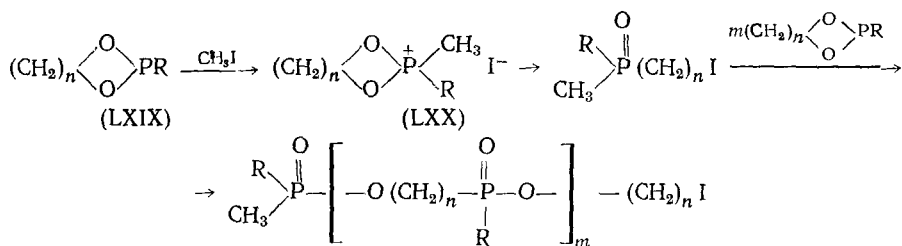
фосфоринановые производные Р (III), в отличие от пятичленных циклоаналогов, необратимо переходят в 12-членные циклические молекулы [236].

Своеобразно осуществляется димеризация 2-этил-4,5-бензо-1,3,2-оксазафосфолана [240]. Образующийся в результате прототропной изомеризации имидофосфонит (LXVI) димеризуется в диазидифосфетидин (LXVII); процесс сопровождается также симметризацией исходного фосфонита в *спиро*-фосфоран (LXVIII):

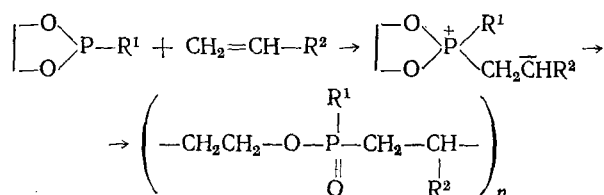


При замене атома кислорода в цикле на серу таутомерный прототропный переход не осуществляется и образования фосфетидинового кольца не наблюдается; реализуется только обратимый переход в соединение *спиро*-фосфоранового строения типа (LXVIII) [241].

Процессы полимеризации и сополимеризации циклических производных фосфора могут быть инициированы трехфтористым бором, серной кислотой, диметилсульфатом, бромцианацетамидом [242]. Реакция Арбузова при взаимодействии циклических фосфитов и фосфонитов (LXIX) [244] с алкилгалогенидом используется для получения олигомеров с атомом фосфора в главной цепи; реакция протекает через образование квазифосфониевой соли (LXX), ее раскрытие и взаимодействие со следующей молекулой фосфациклана:



Поликонденсация диалкиловых эфиров фенол- и этилфосфинистых кислот с гликолями в основном осуществляется через промежуточное образование циклических эфиров фосфинистой кислоты [245]. Сополимеризация циклических производных Р (III) с разнообразными электрофильными мономерами, так называемая альтернантная полимеризация [93] начинается с образования биполярного иона (LXXI); рост полимерной цепи связан с раскрытием пятичленного гетероциклического фрагмента:



В качестве непредельных мономеров использованы α,β -ненасыщенных соединения — карбоновые кислоты и их амиды, сульфонамиды, кетоны [93].

Приведенный в настоящем обзоре материал свидетельствует о своеобразии реакционной способности 1,3,2-дигетерофосфоланов. Особенности геометрии этих молекул, связанные с включением трехвалентного атома фосфора в напряженный пятичленный цикл, вызывают изменение в характере гибридизации неподеленной электронной пары атома фосфора и меньшую нуклеофильность атома фосфора по сравнению с ациклическими производными Р(III). Этими же причинами обусловлена выраженная склонность 1,3,2-дигетерофосфоланов к участию в «бифильных» процессах с повышением координационного числа атома фосфора.

Многообразие химических превращений, присущих органическим соединениям Р(III), в случае циклических эфиров, эфиромидов и амидов дополняется реакциями с расширением цикла, «перциклизацией», *спиро*-циклизацией. Сравнительная неустойчивость незамещенных пятичленных фосфацикланов, содержащих атом Р(III), обеспечивает протекание процессов олигомеризации, что сближает эти циклические фосфорорганические вещества с бифункциональными мономерами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арбузов Б. А., Полежаева Н. А. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 933.
2. Hudson R. F., Brown C. Acc. Chem. Res., 1972, v. 1, p. 70.
3. Хайкин Л. С., Вилков Л. В. Успехи химии, 1972, т. 41, с. 2224.
4. Аршинова Р. П. Там же, 1977, т. 46, с. 1544.
5. Аршинова Р. П. В кн.: Строение и реакционная способность органических соединений. Ред. Арбузов Б. А. М.: Наука, 1978, с. 66.
6. Blackburn G. M., Cohen J. S., Weatherall J. Tetrahedron, 1971, v. 27, p. 2903.
7. Цветков Е. Н., Кабачник М. И. Успехи химии, 1971, т. 40, с. 177.
8. Иванов Б. Е., Желтухин В. Ф. Там же, 1970, т. 39, с. 773.
9. Аршинова Р. П., Зверев В. В., Виллем Я. Я., Виллем Н. В. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 1757.
10. Малекин С. И., Кругляк Ю. Л., Мартынов И. В. В кн.: Пурдела Д., Вилчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972, с. 637.
11. Weiss R., Van de Griend L. J., Verkade J. G. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 1860.
12. Van de Griend L. J., White D. W., Verkade J. G., Pennings J. F. M., Buck H. M. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 2459.
13. Hodges R. V., Houle F. A., Beauchamp J. L., Montag R. A., Verkade J. G. Ibid., 1980, v. 102, p. 932.
14. Milbrath D. S., Springler J. P., Clardy J. C., Verkade J. G. Ibid., 1976, v. 98, p. 5493.
15. Verkade J. G. Phosphorus and Sulfur, 1976, v. 2, p. 251.
16. Овчинников В. В., Черкасова О. А., Яркова Э. Г., Мукменева Н. А., Пудовик А. Н., Черкасов Р. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 689.
17. Нифантьев Э. Е., Завалишина А. И., Сорокина С. Ф., Борисенко А. А. Ж. общ. химии, 1976; т. 46, с. 471.
18. Van de Griend L. J., White D. W., Verkade J. G. Phosphorus, 1973, v. 3, p. 5.
19. Fleming S., Lupton M. K., Jekot K. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 2537.
20. White D. W., Verkade J. G. Phosphorus, 1973, v. 3, p. 15.
21. Allison D. A., Verkade J. G. Ibid., 1973, v. 2, p. 257.
22. Malisch W., Meyer A. J. Organomet. Chem., 1980, v. 198, p. C29.
23. Yasufuku K., Hamada A., Aoki K., Yamazaki H. J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 4363.
24. Овчинников В. В., Гарифзянов А. Р., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н., Торопова В. Ф. Реакц. способн. орг. соед., 1980, т. 16, в. 1 (61), с. 54.
25. Нифантьев Э. Е. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1565.
26. Арбузов А. Е. Изв. АН СССР, ОХН, 1946, с. 226.
27. Dimroth K., Ploch R. Chem. Ber., 1967, B. 45, S. 801.
28. Урванцева Г. А., Предводителев Д. А., Нифантьев Э. Е. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 2187.
29. Трофимов Б. А., Никитин В. Н., Атавин А. С. Там же, 1972, т. 42, с. 346.
30. Арбузов А. Е., Азановская М. М. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, с. 544.
31. Edmundson R. S. Chem. Ind., 1962, p. 1770.
32. Houalla D., Osman F. H., Sanchez M., Wolf R. Tetrahedron Letters, 1977, p. 3041.
33. Houalla D., Sanchez M., Wolf R. Ibid., 1978, p. 4675.
34. Mosbo J. A. Ibid., 1976, p. 4789.
35. Chang Cong, Munoz A., Koenig M., Wolf R. Ibid., 1977, p. 2297.
36. Boisdon M. T., Malavand C., Mathis F., Barrans J. Ibid., 1977, p. 3501.
37. Mathis F. Phosphorus and Sulfur, 1976, v. 1, p. 109.
38. Barrans J. Compt. rend., 1977, t. 285 C, p. 575.
39. Burgada R., Lafaille L., Mathis F. Bull. Soc. chim. France, 1974, p. 341.
40. Нифантьев Э. Е., Иванова Н. Л. Ж. общ. химии, 1971, т. 41, с. 2192.

41. Борисов Е. В., Иванова Н. Л., Нифантьев Э. Е. Ж. физ. химии, 1979, т. 53, с. 2803.
42. Нифантьев Э. Е., Гусев А. П., Тарасов В. В. Ж. общ. химии, 1966, т. 36, с. 1124.
43. Предводителей Д. А., Урванцева Г. А., Нифантьев Э. Е. Там же, 1973, т. 43, с. 1801.
44. Нифантьев Э. Е., Завалишина А. И., Сорокина С. Ф., Борисенко А. А., Воробьева Л. А. Там же, 1976, т. 46, с. 1184.
45. Нифантьев Э. Е., Завалишина А. И., Сорокина С. Ф., Смирнова Е. И., Борисенко А. А. Там же, 1978, т. 48, с. 1419.
46. Burgada R., Lafaille L., Mathis F. Bull. Soc. chim. France, 1974, p. 341.
47. Gonsalves H., Burgada R., Willsson M., Boudjebel H., Mathis F. Ibid., 1975, p. 621.
48. Willson M., Gonsalves H., Boudjebel H., Burgada R. Ibid., 1975, p. 615.
49. Мизрах Л. И., Полонская Л. Ю., Брянецев Б. И., Степанчикова Н. В. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 1490.
50. Мизрах Л. И., Полонская Л. Ю., Козлова Я. Н., Бабушкина Т. А., Брянецев Б. И. Там же, 1975, т. 45, с. 1469.
51. Кибардина Л. К., Пудовик М. А., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, с. 1130.
52. Предводителей Д. А., Урванцева Г. А., Нифантьев Э. Е. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 1801.
53. Boisdon M. T., Malavand C., Tangour B., Barrans J. Phosphorus and Sulfur, 1980, v. 8, p. 305.
54. Burgada R., Leroux Y., El Khoshnitch Y. O. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 925.
55. Терентьева С. А., Пудовик М. А., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 1897.
56. Wieber M., Foroughi K. Angew. Chem., 1973, B. 10, S. 144.
57. Gloede J., Gross H. J. Prakt. Chem., 1977, B. 319, S. 188.
58. Lopez L., Fabas C., Barrans J. Phosphorus and Sulfur, 1979, v. 7, p. 81.
59. Koenig M., Klabe A., Munoz A., Wolf R. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1979, p. 40.
60. Нифантьев Э. Е. Вестник МГУ, 1968, т. 23, с. 104.
61. Mosbo J. A. Phosphorus and Sulfur, 1978, v. 4, p. 273.
62. Батыева Э. С. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Киев: Ин-т орг. химии АН УССР, 1978.
63. Пудовик А. Н., Пудовик М. А., Терентьева С. А., Бельский В. Е. Ж. общ. химии, 1971, т. 41, с. 2407.
64. Пудовик М. А., Терентьева С. А., Пудовик А. Н. Докл. АН СССР, 1976, т. 228, с. 363.
65. Bernard D., Laurence C., Burgada R. J. Organomet. Chem., 1973, v. 47, p. 113.
66. Burgada R., Laurence C. Ibid., 1974, v. 62, p. 255.
67. Munoz A., Sanchez M., Koenig M., Wolf R. Bull. Soc. chim. France, 1974, p. 2193.
68. Бургада Р. В кн.: Химия и применение фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1974, с. 232.
69. Burgada R. Bull. Soc. chim. France, 1975, p. 407.
70. Burgada R. Phosphorus and Sulfur, 1976, v. 2, p. 237.
71. Garrigues B., Munoz A., Koenig M., Sanchez M., Wolf R. Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 635.
72. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1979, с. 321.
73. Тоуб М. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1975, с. 224.
74. Cong C. B., Gence G., Garrigues B., Koenig M., Munoz A. Tetrahedron, 1979, v. 35, p. 1825.
75. Granoth J., Martin J. C. J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 4623.
76. Hofman F. W., Ess R. J., Simmons T. C., Hanzel R. S. Ibid., 1956, v. 78, p. 6414.
77. Walling Ch., Basedov O. H., Savas E. S. Ibid., 1960, v. 82, p. 2181.
78. Предводителей Д. А., Афанасьева Д. Н., Филиппович Ю. Б., Нифантьев Э. Е. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 73.
79. Предводителей Д. А., Урванцева Г. А., Филиппович Ю. Б., Нифантьев Э. Е. Там же, 1973, т. 43, с. 1799.
80. Пудовик А. Н., Голицына Г. А. Там же, 1964, т. 34, с. 876.
81. Терентьева С. А., Пудовик М. А., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 224.
82. Lafaille L., Burgada R., Mathis F. Compt. Rend., 1970, t. 270C, p. 1138.
83. Батыева Э. С., Альфонсов В. А., Замелетдинова Г. И., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 2120.
84. Пудовик М. А., Кибардина Л. К., Пудовик А. Н. Там же, 1981, т. 51, с. 538.
85. Schmidpeter A., Rossknecht H., Schumann K. Z. Naturforsch., B. 27B, S. 1182.
86. Нифантьев Э. Е., Насоновский И. С., Борисенко А. А. Ж. общ. химии, 1971, т. 41, с. 2368.
87. Предводителей Д. А., Поджунас Г. А., Нифантьев Э. Е. Там же, 1971, т. 41, с. 2195.
88. Burgada R. Bull. Soc. chim. France, 1972, p. 4161.
89. Пудовик М. А., Терентьева С. А., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 518.
90. Терентьева С. А., Пудовик М. А., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 2185.
91. Терентьева С. А., Пудовик М. А., Пудовик А. Н. Там же, 1979, с. 1152.
92. Clovis J. S., Sullivan F. R. Tetrahedron Letters, 1971, p. 2263.

93. Saegusa T. *Angew. Chem.*, 1977, B. 89, S. 867.
94. Нифантьев Э. Е., Поджунас Г. А., Предводителей Д. А., Филиппович Ю. Б. *Ж. общ. химии*, 1972, т. 42, с. 1842.
95. Грачев М. К., Предводителей Д. А., Нифантьев Э. Е. Там же, 1976, т. 46, с. 1677.
96. Петров К. А., Нифантьев Э. Е., Сопикова И. И. Докл. АН СССР, 1963, т. 151, с. 859.
97. Яковлева В. С., Благовещенский В. С., Борисенко А. А., Нифантьев Э. Е., Вольфович С. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 2060.
98. Mikolajczyk M., Michalski J., Zwieta A. *Chem. Commun.*, 1971, p. 1257.
99. Курби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора. М.: Мир, 1971, с. 27.
100. Российская П. А., Кабачник М. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1947, с. 509.
101. Gross H., Harsch U. J. *prakt. Chem.*, 1965, B. 29, S. 315.
102. Gross H., Katzwinkel S., Gloede J. *Chem. Ber.*, 1966, B. 99, S. 2631.
103. Нестеров Л. В., Сабирова Р. А. *Ж. общ. химии*, 1965, т. 35, с. 2006.
104. Gloede J., Gross H. *Phosphorus and Sulfur*, 1979, v. 7, p. 57.
105. Gloede J., Gross H. *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1979, B. 458, S. 108.
106. Gloede J., Gross H. *J. prakt. Chem.*, 1979, B. 321, S. 1029.
107. Gloede J., Grimmer A. K., Gross H. *Z. Chem.*, 1970, B. 10, S. 148.
108. Skowronska A., Mikolajczyk M., Michalski J. *Chem. Commun.*, 1975, p. 791.
109. Michalski J., Mikolajczyk M., Pakulski M., Skowronska A. *Phosphorus and Sulfur*, 1978, v. 4, p. 233.
110. Michalski J., Pakulski M., Skowronska A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1980, p. 833.
111. Иванова Ж. М., Стукало Е. А., Тищитина Н. С., Деркач Г. И. *Ж. общ. химии*, 1970, т. 40, с. 1942.
112. Stes W. J., Mikolajczyk M. *Tetrahedron*, 1973, v. 29, p. 539.
113. Левин Я. А., Ильясов А. В., Гольдфарб Э. И., Воркунова Е. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 1673.
114. Denney D. B., Jones D. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, v. 91, p. 5821.
115. Denney D. B., Denney D. Z., Schutzbank S., Varga S. L. *Phosphorus*, 1973, v. 3, p. 99.
116. Denney D. B., Denney D. Z., Chang B. C., Marsi K. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, v. 91, p. 5243.
117. Krawczyk E., Michalski J., Skowronska A. *Tetrahedron Letters*, 1977, p. 2019.
118. Pilgram K., Phillips D. D., Korte F. J. *Org. Chem.*, 1964, v. 29, p. 1844.
119. DeAth N. J., Denney D. B. *Chem. Commun.*, 1972, p. 395.
120. Chang L. L., Denney D. B. *Ibid.*, 1974, p. 84.
121. Арбузов А. Е. В сб.: Реакции и методы исследования органических соединений. М.: Госхимиздат, 1954, с. 5.
122. Овчинников В. В., Валитова В. М., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. *Ж. общ. химии*, 1979, т. 49, с. 2434.
123. Hudson R. F., Verkade J. G. *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 3231.
124. Aksness G., Eriksen R. *Acta Chem. Scand.*, 1966, v. 20, p. 2463.
125. Greenhalgh R., Hudson R. F. *Phosphorus*, 1972, v. 2, p. 1.
126. Арбузов Б. А., Зороастрова В. М., Сайкина М. К. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, с. 1578.
127. Нестеров Л. В., Сабирова Р. А. *Ж. общ. химии*, 1961, т. 31, с. 2358.
128. Нифантьев Э. Е., Коротеев М. П., Рабовская Н. С. Там же, 1973, т. 43, с. 1806.
129. Крутский Л. Н., Крутская Л. В., Симоненко А. А., Васильев А. В., Зыкова Т. В., Цивунин В. С. Там же, 1976, т. 46, с. 507.
130. Крутский Л. Н., Крутская Л. В., Горячева О. Я., Зыкова Т. В., Цивунин В. С. Там же, 1978, т. 48, с. 780.
131. Крутский Л. Н., Крутская Л. В., Розина Н. М., Субботина М. А., Веретельникова Н. А., Зыкова Т. В., Салахутдинов Р. А., Цивунин В. С. Там же, 1978, т. 48, с. 2206.
132. Арбузов А. Е., Разумова Н. А. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, с. 1061.
133. Аношина Н. П., Гольдфарб Э. И., Воскресенская О. В., Кирпичников П. А., Мукменев Э. Т. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 1390.
134. Singh G. J. *Org. Chem.*, 1979, v. 44, p. 1060.
135. Кабачник М. И. Изв. АН СССР, ОХН, 1947, с. 631.
136. Пудовик А. Н., Файзуллин Э. М., Яковлева С. В. *Ж. общ. химии*, 1967, т. 37, с. 460.
137. Нуретдинова О. Н., Арбузов Б. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 1364.
138. Арбузов Б. А., Никонова Л. З., Нуретдинова О. Н., Аношина Н. П. Там же, 1975, с. 473.
139. Нуретдинова О. Н., Аношина Н. П. Там же, 1978, с. 2382.
140. Никонова Л. З., Нуретдинова О. Н. Там же, 1980, с. 918.
141. Нуретдинова О. Н., Арбузов Б. А., Гусева Ф. Ф., Никонова Л. З., Аношина Н. П. Там же, 1974, с. 869.
142. Нуретдинова О. Н., Никонова Л. З. Там же, 1980, с. 533.
143. Макарова Н. А., Набиуллин В. Н., Мукменев Э. Т., Арбузов Б. А. *Ж. общ. химии*, 1973, т. 43, с. 2373.
144. Крутский Л. Н., Сафиуллина О. З., Крутская Л. В., Цивунин В. С. Там же, 1981, т. 51, с. 782.
145. Sliwa H., Picavet J. P. *Tetrahedron Letters*, 1977, p. 1583.
146. Ramirez F., Gulati A. S., Smith C. P. *J. Org. Chem.*, 1968, v. 33, p. 13.
147. Ramirez F., Gulati A. S., Smith C. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, v. 89, p. 6283.
148. Bentrude W. G., Johnson W. D. *Ibid.*, 1968, v. 90, p. 5924.

149. *Bentrude W. G., Johnson W. D., Khan W. A. Ibid.*, 1972, v. 94, p. 923.
150. *Кибардин А. М., Газизов Т. Х., Грязнов П. И., Пудовик А. Н.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 1391.
151. *Коновалова И. В., Пудовик А. Н.* Успехи химии, 1972, т. 41, с. 799.
152. *Пудовик А. Н., Терентьева С. А., Батыева Э. С.* Докл. АН СССР, 1967, т. 175, с. 616.
153. *Юсупов М. М., Горбан И. Л., Рожкова Н. К.* Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 483.
154. *Пудовик М. А., Кибардина Л. К., Пудовик А. Н.* Там же, 1975, т. 45, с. 470.
155. *Пудовик М. А., Самитов Ю. Ю., Кибардина Л. К., Пудовик А. Н.* Докл. АН СССР, 1973, т. 211, с. 1128.
156. *Самитов Ю. Ю., Пудовик М. А., Кибардина Л. К., Пудовик А. Н.* Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 2134.
157. *Нифантьев Э. Е., Шилов И. В.* Там же, 1971, т. 41, с. 2372.
158. *Батыева Э. С., Офицеров Е. Н., Альфонсов В. А., Пудовик А. Н.* Докл. АН СССР, 1975, т. 224, с. 339.
159. *Пудовик М. А., Пестова Т. А., Пудовик А. Н.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 222.
160. *Пудовик М. А., Кибардина Л. К., Медведева М. Д., Пестова Т. А., Харлампиди Х. Э., Пудовик А. Н.* Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 1944.
161. *Пудовик М. А., Кибардина Л. К., Медведева М. Д., Пудовик А. Н.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 1093.
162. *Пудовик А. Н., Пудовик М. А., Иванова Л. К.* Ж. общ. химии, 1971, т. 41, с. 2180.
163. *Пудовик М. А., Кибардина Л. К., Пудовик А. Н.* В сб.: Химия элементоорганических соединений III—V групп. Л.: Наука, 1976, с. 132.
164. *Denney D. B., Wagner F. A. Phosphorus*, 1973, v. 3, p. 27.
165. *Hudson R. F., Greenlagh R. Chem. Commun.*, 1968, p. 1300.
166. *Пудовик А. Н., Гурьянова И. В., Бурнаева Л. А., Каримуллина Э. Х.* Ж. общ. химии, 1971, т. 41, с. 1978.
167. *Willson M., Burgada R., Mathis F. Compt. rend.*, 1975, t. 280C, p. 225.
168. *Willson M., Burgada R., Mathis F. Bull. Soc. chim. France*, 1975, p. 2241.
169. *Коновалова И. В., Офицеров Э. Х., Юдина Т. В., Пудовик А. Н.* Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 476.
170. *Коновалова И. В., Юдина Т. Н., Офицеров Э. Х., Аношина Н. П., Пудовик А. Н.* Там же, 1978, т. 48, с. 1936.
171. *Офицеров Э. Х.* Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: Казанский гос. ун-т, 1975.
172. *Пудовик А. Н., Коновалова И. В., Какурина В. П., Бурнаева Л. А.* Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 553.
173. *Коновалова И. В., Бурнаева Л. А., Пудовик А. Н.* Там же, 1974, т. 44, с. 261.
174. *Коновалова И. В., Фасхутдинова Т. А., Бурнаева Л. А., Монахова Т. Г., Пудовик А. Н.* Там же, 1979, т. 49, с. 739.
175. *Пудовик А. Н., Коновалова И. В., Ишмаева Э. А.* В сб.: Реакции и методы исследования органических соединений. М.: Химия, 1973, вып. 23.
176. *Bernard D., Burgada R. Compt. rend.*, 1971, t. 272 C, p. 2077.
177. *Goncalves H., Dormoy J. R., Chapleur Y., Castro B., Fauduet H., Burgada R. Phosphorus and Sulfur*, 1980, v. 8, p. 147.
178. *Bone S. A., Trippett S. J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, I, 1976, p. 156.
179. *Majoral J.-P., Kraemer R., N'Gando M'Pondo, Navech J. Tetrahedron Letters*, 1980, v. 21, p. 1307.
180. *Burger K., Ottlinger R., Goth H., Firl J. Chem. Ber.*, 1980, B. 113, S. 2699.
181. *Евстихов Ж. Л., Разумова Н. А., Петров А. А.* Докл. АН СССР, 1967, т. 177, с. 108.
182. *Багров Ф. В., Разумова Н. А.* Ж. общ. химии, 1970, т. 40, с. 2565.
183. *Ковалев Л. С., Разумова Н. А., Петров А. А.* Там же, 1969, т. 39, с. 869.
184. *Зубцова Л. И., Разумова Н. А., Петров А. А.* Там же, 1971, т. 41, с. 2425.
185. *Васильев В. В., Разумова Н. А., Захаров В. И., Грук М. П.* Там же, 1977, т. 47, с. 2485.
186. *Багров Ф. В., Разумова Н. А., Петров А. А.* Там же, 1979, т. 49, с. 955.
187. *Васильев В. В., Разумова Н. А.* Там же, 1978, т. 48, с. 1482.
188. *Разумова Н. А., Грук М. П., Петров А. А.* В кн.: Химия и применение фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1974, с. 80.
189. *Разумова Н. А., Васильев В. В.* Тезисы Юбилейной конференции по химии фосфорорганических соединений, посвященной 100-летию со дня рождения академика А. Е. Арбузова. Киев: 1977, с. 1177.
190. *Mukaijama T., Yokota J. Bull. Chem. Soc. Japan*, 1965, v. 38, p. 858.
191. *Mukaijama T., Kodaira J. Ibid.*, 1966, v. 39, p. 1297.
192. *Hudson R. F., Searle R. J. G. J. Chem. Soc.*, B, 1968, p. 1349.
193. *Hudson R. F. и др. Chem. Commun.*, 1969, p. 22.
194. *Greenhalgh R., Hudson R. F. Phosphorus*, 1972, v. 2, p. 1.
195. *Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Офицеров Е. Н., Синяшин О. Г., Ивасюк Н. В.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 1177.
196. *Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Офицеров Е. Н., Замалетдинова Г. У.* Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 992.
197. *Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Альфонсов В. А., Мижирицкий М. Д.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 216.
198. *Нифантьев Э. Е., Бебих Г. Ф., Сакодынская Т. П.* Ж. общ. химии, 1971, т. 41, с. 2011.

199. Пудовик М. А., Морозова Н. П., Пудовик А. Н. Там же, 1978, т. 48, с. 495.
200. Кочетков Н. К., Нифантьев Э. Е., Гудкова И. П., Коротеев М. П. Там же, 1970, т. 40, с. 2199.
201. Boudjebel H., Goncalves H., Mathis F. Bull. Soc. chim. France, 1974, p. 1671.
202. Пудовик М. А., Александрова И. А., Кибардина Л. К., Хайруллин В. К., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 1199.
203. Пудовик М. А., Кибардина Л. К., Гольдфарб Э. И., Зинин В. Н., Пудовик А. Н. Докл. АН СССР, 1978, т. 238, с. 1116.
204. Разумова Н. А., Евтихов Ж. Л., Петров А. А. Ж. общ. химии, 1968, т. 38, с. 1117.
205. Eisenhut M., Schmutzler R. Phosphorus, 1974, v. 4, p. 73.
206. Пудовик М. А., Кибардина Л. К., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 1932.
207. Charbonnel Y., Barrans J. Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 2039.
208. Gloede J., Gross H. V. Int. Conf. Organic Phosphorus Chemistry, Gdansk: 1974, p. 100.
209. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Замалетдинова Г. У., Гирфанова Ю. Н. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 952.
210. Альфонсов В. А., Замалетдинова Г. У., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. Там же, 1981, т. 51, с. 11.
211. Пудовик М. А., Кибардина Л. К., Медведева М. Д., Аношина Н. П., Пудовик А. Н. Там же, 1978, т. 48, с. 2648.
212. Пудовик М. А., Кибардина Л. К., Пестова Т. А., Медведева М. Д., Пудовик А. Н. Там же, 1975, т. 45, с. 2568.
213. Пудовик М. А., Кибардина Л. К., Медведева М. Д., Аношина Н. П., Пестова Т. А., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 672.
214. Пудовик М. А., Кибардина Л. К., Пестова Т. А., Пудовик А. Н. Там же, 1977, с. 2637.
215. Нифантьев Э. Е., Завалишина А. И., Комлев И. В. Ж. общ. химии, 1971, т. 41, с. 1451.
216. Комлев И. В., Завалишина А. И., Серникевич И. П., Предводителев Д. А., Нифантьев Э. Е. Там же, 1972, т. 42, с. 802.
217. Maryanoff B. E., Hutchins R. O. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 3475.
218. Hutchins L. D., Paine R. T., Campana C. F. J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 4521.
219. Montemayer R. G., Sauer D. T., Fleming S. S., Bennett D. W., Thomas M. S., Parry R. W. Ibid., 1978, v. 100, p. 2231.
220. Light R. W., Paine R. T. Ibid., 1978, v. 100, p. 2230.
221. Das M. K., Zuckerman J. J. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 1028.
222. Журавлева М. Г., Бебих Г. Ф., Нифантьев Э. Е. Авт. свид. СССР, № 278689, (1970); Бюл. изобр., 1970, № 26, с. 23.
223. Пудовик М. А., Терентьева С. А., Самитов Ю. Ю., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 226.
224. Пудовик М. А., Терентьева С. А., Пудовик А. Н. Там же, 1973, т. 43, с. 1860.
225. Пудовик М. А., Михайлов Ю. А., Малых Т. А., Альфонсов В. А., Замалетдинова Г. У., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. Там же, 1980, т. 50, с. 1677.
226. Пудовик М. А., Терентьева С. А., Пудовик А. Н. Там же, 1975, т. 45, с. 518.
227. Пудовик М. А., Морозова Н. П., Медведева М. Д., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 1637.
228. Нифантьев Э. Е., Завалишина А. И., Курочкин В. В., Николаева Е. В., Васянина Л. К. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 474.
229. Пудовик М. А., Терентьева С. А., Пудовик А. Н. Там же, 1973, т. 43, с. 2619.
230. Терентьева С. А., Пудовик М. А., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 1150.
231. Пудовик М. А., Пестова Т. А., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 230.
232. Нифантьев Э. Е., Гусев А. Р., Тарасов В. В. Там же, 1965, т. 35, с. 1124.
233. Fluck E., Gross H., Binder H., Gloede J. Z. Naturforsch., 1966, B. 21b, S. 1125.
234. Dutasta J. P., Guimaraes A. C., Robert J. B. Tetrahedron Letters, 1977, p. 801.
235. Dutasta J. P. и др. Tetrahedron, 1979, v. 35, p. 197.
236. Dutasta J. P., Martin J., Robert J. B. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 1662.
237. Harwood H. J., Patel N. K. Macromolecules, 1968, v. 1, p. 233.
238. Robert J. B., Weichman H. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 3031.
239. Albrand J., Dutasta J. P., Robert J. B. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 4584.
240. Пудовик А. Н., Пудовик М. А., Терентьева С. А., Гольдфарб Э. И. Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 1901.
241. Пудовик М. А., Михайлов Ю. Б., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, с. 1108.
242. Mikajima T., Fujisawa T., Tamura Y., Yokota Y. J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 2572.
243. Петров К. А., Нифантьев Э. Е., Сопикова И. И. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, с. 685.
244. Круковский С. П. В кн.: Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. Ред. Коршак В. В. М.: Наука, 1966, с. 147.
245. Пудовик А. Н., Евстафьев Г. И. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, с. 2139.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина
Институт органической и физической
химии им. А. Е. Арбузова