

УДК 547.241

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФОРА В РЕАКЦИЯХ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Кутырев Г. А., Черкасов Р. А.

Рассмотрены и обобщены результаты исследований реакционной способности кремнийорганических производных трех- и четырехкоординированного фосфора, содержащих группировку $P-X-Si$ ($X=O, N, S$), в реакциях присоединения к различным неопределенным системам. Особое внимание уделено выявлению специфического влияния триалкилсилильной группы на характер реагирования фосфоркремниевых соединений.

Библиография — 137 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1675
II. Кремнийорганические производные трехвалентного фосфора	1675
III. Кремнийорганические производные четырехкоординированного фосфора	1698

I. ВВЕДЕНИЕ

Кремнийорганические производные фосфора в последние полтора десятилетия интенсивно исследуются во многих лабораториях мира. Интерес к этим соединениям обусловлен прежде всего возможностью получения на их основе широкого круга новых элементоорганических структур, многие из которых имеют важное практическое применение. Сочетание атомов фосфора и кремния в единой молекулярной системе находит своеобразное проявление в характере химического поведения фосфоркремниевых реагентов, отличающегося от поведения соответствующих фосфор- или кремнийорганических аналогов. Установление взаимосвязи между структурой и химической активностью таких диэлементных соединений, выявление специфической роли P- и Si-содержащих фрагментов молекулы представляет несомненный теоретический интерес для элементоорганической химии.

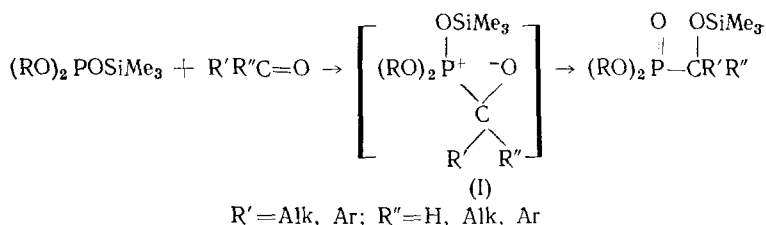
В литературе практически отсутствуют обзоры, посвященные реакционной способности фосфоркремниевых соединений. В монографии Воронкова и сотр. [1] и в работе японских исследователей [2] суммированы данные, касающиеся синтеза кремнийорганических производных фосфора и некоторых реакций силилфосфитов, которые могут быть использованы для получения соединений фосфора.

В настоящем обзоре рассмотрена реакционная способность кремнийорганических производных трех- и пятивалентного фосфора, содержащих группировку $P-X-Si$ ($X=O, N, S$), в реакциях присоединения. Проведено, где это возможно, сравнение реакционной способности силилированных фосфорных систем и аналогично построенных соединений фосфора, не содержащих кремнийорганических групп, с тем, чтобы выявить факторы, контролирующие протекание обсуждаемых процессов.

II. КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

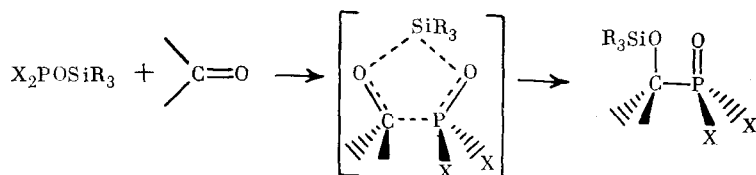
1. Реакции с альдегидами и кетонами

Силиловые эфиры кислот трехвалентного фосфора легко присоединяются по карбонильной группе альдегидов и кетонов с образованием α -триалкилсилоксиалкилфосфонатов [3—10]:

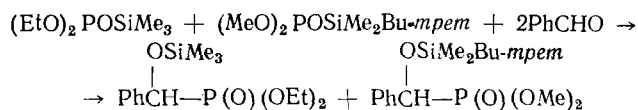


Полагают [6, 9—11], что реакция начинается нуклеофильной атакой атома фосфора на карбонильный углерод с образованием промежуточного биполярного иона (I). В пользу этой схемы свидетельствует то, что более нуклеофильный триметилсилилдибутилфосфинит присоединяется к уксусному альдегиду легче, чем триметилсилилдиэтилфосфит, а взаимодействие этого же фосфинита с трифторацетоном протекает значительно быстрее, чем с ацетоном [9].

Вместе с тем для фосфоркремниевых реагентов, в отличие от триалкилфосфитов [12], не исключена возможность реализации согласованного механизма 1,2-присоединения [10], поскольку миграция триалкилсилильной группы может происходить в результате фронтального замещения у атома кремния с сохранением его конфигурации [13, 14]:

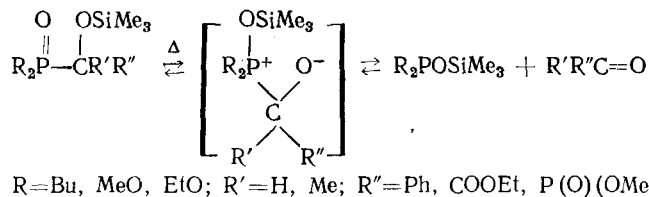


Данные «кросс-эксперимента» с участием эквимольных количеств триметилсилилдиэтилфосфита, диметил-трет-бутилсилилдиметилфосфита и двух эквивалентов бензальдегида подтверждают внутримолекулярный характер миграции атома кремния [10]:

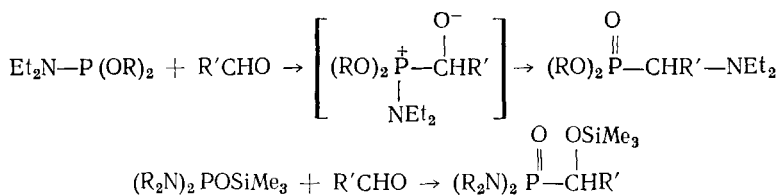


При этом с увеличением стерической загруженности атома кремния скорость присоединения уменьшается. Внедрение триалкилфосфитов по карбонильной группе осуществляется в результате межмолекулярного алкильного переноса [12].

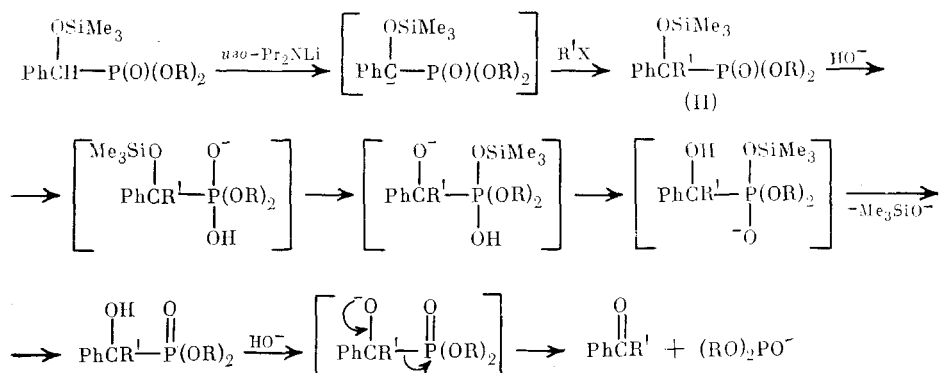
Аддукты, полученные взаимодействием силилфосфитов с ароматическими альдегидами и кетонами, термически нестабильны и при нагревании распадаются на исходные соединения [15]. Разложение α -триметилсилоксифосфонатов в направлении, обратном реакции Арбузова, ускоряется с ростом нуклеофильности фосфорильного кислорода и усилением поляризации связи Si—O за счет акцепторного влияния заместителей у α -атома углерода.



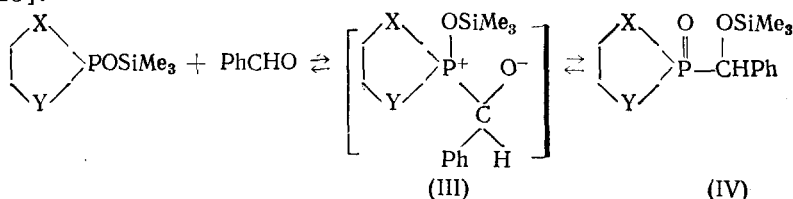
В отличие от диалкиламидофосфитов, которые реагируют с альдегидами, образуя α -аминофосфонаты [16], триметилсилил-бис-(диалкиламидо)фосфиты дают α -триметилсилоксифосфонаты [11, 17, 18]:



Аддукты силлфосфитов с альдегидами в последнее время широко используются в синтезе несимметричных кетонов [19—21]. Легкий разрыв связи P—C в соединении (II), полученном алкилированием сравнительно кислого α -атома водорода α -триметилсилоксибензилфосфоната, прототируется сигматронными переходами Me_3Si -группы в процессе нуклеофильной атаки гидроксил-аниона на атом фосфора:



При взаимодействии 2-алкокси(алкил)-1,3,2-оксазифосфоланов с карбонильными соединениями расщепляется связь P—N и образуются 1,4,2-оксазифосфоринаны [22]. В отличие от этого, в реакциях 2-силоксипроизводных 1,3,2-дигетерофосфоланов с бензальдегидом циклические фрагменты сохраняются. Реакция носит равновесный характер, и при нагревании α -триметилсилоксифосфонат распадается на исходные вещества [23]:



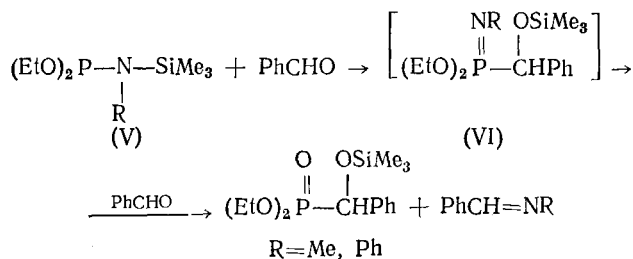
(III)

(IV)

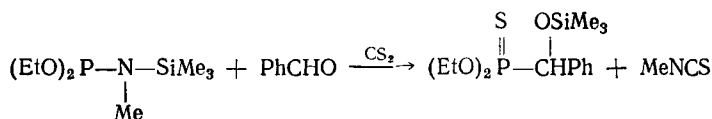
а) X=Y=O; б) X=NMe, Y=O; в) X=NPh, Y=O; г) X=Y=NBu

Два варианта взаимной ориентации молекул бензальдегида и оксазифосфоланов в интермедиатах (III б, в) обуславливают образование диастереоизомерных циклических α -триметилсилоксибензилфосфонатов (IV).

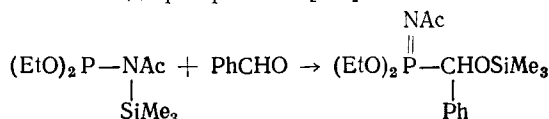
Иначе протекает взаимодействие N-триметилсиламилов фосфористых кислот (V) с бензальдегидом [24, 25]. Имидофосфонат (VI), образующийся в результате нуклеофильного присоединения амидофосфита по карбонильной группе, энергично реагирует со второй молекулой бензальдегида, приводя к α -триметилсилоксибензилфосфонату и бензальдимины:



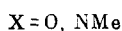
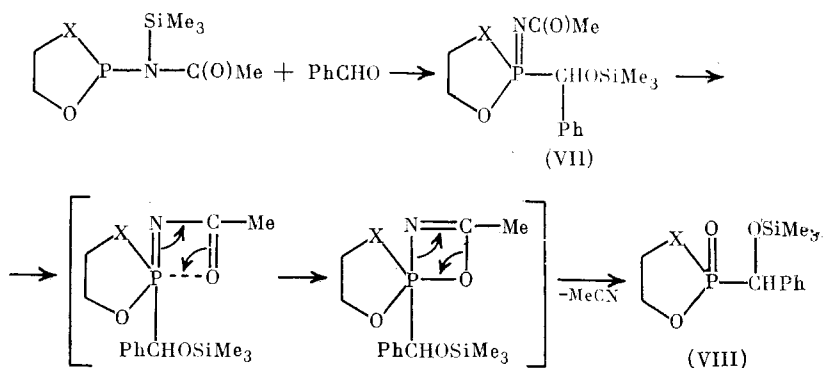
В присутствии сероуглерода промежуточный имидофосфонат (VI) превращается в тиофосфонат [24]:



Введение электроноакцепторной ацетильной группы к атому азота N-силиламидофосфита приводит к тому, что реакция останавливается на стадии образования имидофосфоната [23]:

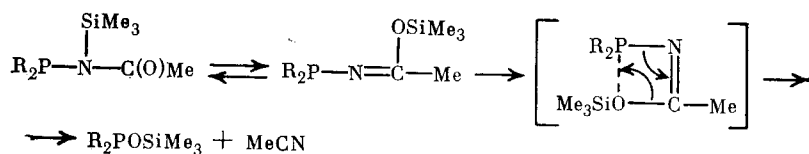


В случае 2-(N-ацетил-N-триметилсилиламино)-1,3,2-дигетерофосфоланов реакция с бензальдегидом приводит к образованию циклического α -триметилсилилоксибензилфосфоната [23]:



Процесс включает первоначальное образование N-ацетилимидофосфонатов (VII), которые в результате нуклеофильной атаки карбонильного кислорода на атом фосфора превращаются в фосфонаты (VIII). Легкость внутримолекулярной перегруппировки существенно зависит от природы заместителей у атома фосфора. В ряду 1,3,2-дигетерофосфоланов замена кислорода в цикле на более электронодонорный азот снижает электрофильность фосфимидного фосфора и тем самым стабилизирует имидофосфонатную структуру (VII) ($\text{X} = \text{NMe}$). Взаимодействие 2-(N-ацетил-N-триметилсилиламино)-3-метил-1,3,2-оксазафосфолана с бензальдегидом приводит к устойчивому в обычных условиях имидофосфонату (VII), который при нагревании до 65°C превращается в фосфонат (VIII). В ряду производных диоксафосфолана ($\text{X} = \text{O}$) имидофосфонат не удается зафиксировать даже при низкой температуре [23]. Подобная перегруппировка диэтил- α -триметилсилилоксибензилацетилимидофосфоната осуществляется лишь при 135°C .

Наличие ацетильного и триметилсилильного заместителей у атома азота существенно понижает термическую устойчивость амидофосфита. Миграция Me_3Si -группы N-ацетил-N-триметилсилиламинофосфита на карбонильный кислород промотирует протекание внутримолекулярного нуклеофильного замещения у фосфора и образованием силлфосфитов и ацетонитрила [26, 27]:



Распад N-силилированных ацетидапроизводных трехвалентного фосфора зависит от природы заместителей R при электрофильном центре и по данным дифференциально-термического анализа замедляется с увеличением их электронодонорной способности [27] (табл. 1).

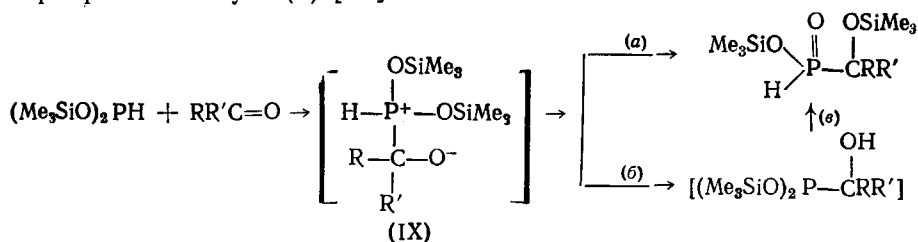
ТАБЛИЦА 1
Влияние природы заместителей у атома фосфора на скорость распада соединений $R_2P-N-SiMe_3$ [27]

Ac		
R_2	$T_H, ^\circ C$	$T_M, ^\circ C$
$-OCH_2CH_2O-$	35	88
$-OCH_2CH_2CH_2O-$	52	128
$-OCH_2CH_2N(Ph)-$	65	108
$-OCH_2CH_2N(Me)-$	70	130
$(EtO)_2$	95	135
Et_2^*		

Обозначения: T_H — температура начала эффектов, T_M — температура максимума эффектов.

* Устойчив до $200^\circ C$.

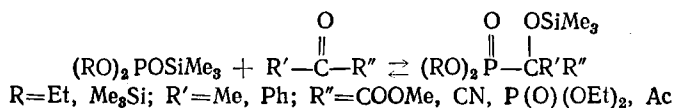
Присоединение бис(триметилсилил)гипофосфита к альдегидам и кетонам приводит к триметилсилил-(α -триметилсилокси)алкилфосфонитам с сохранением связи P—H [28, 29]. Первоначально образующийся биполярный ион (IX) может стабилизироваться путем миграции Me_3Si -группы, что приводит к конечному продукту реакции (путь (a)); возможен также внутримолекулярный перенос протона (путь (б)) и последующая перегруппировка промежуточного O,O-бис-(триметилсилил)- α -оксиалкилфосфонита по пути (в) [29]:



2. Взаимодействие с карбонильными соединениями, содержащими электроноакцепторные заместители

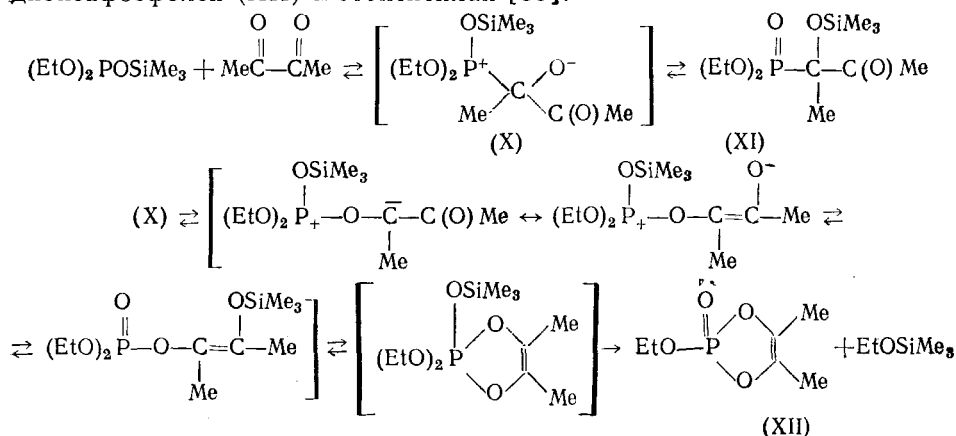
Введение электроноакцепторных заместителей к карбонильной группе не только увеличивает реакционную способность карбонильного соединения в реакциях с кремнийорганическими производными трехвалентного фосфора, но во многих случаях существенно влияет и на направление их взаимодействия.

Силилфосфиты энергично присоединяются к эфирам и нитрилу пировиноградной кислоты [30], ацетилфосфонатам [31], бензоилфосфонатам [32], диацетилю [33—35] с образованием соответствующих α -триметилсилоксифосфонатов:

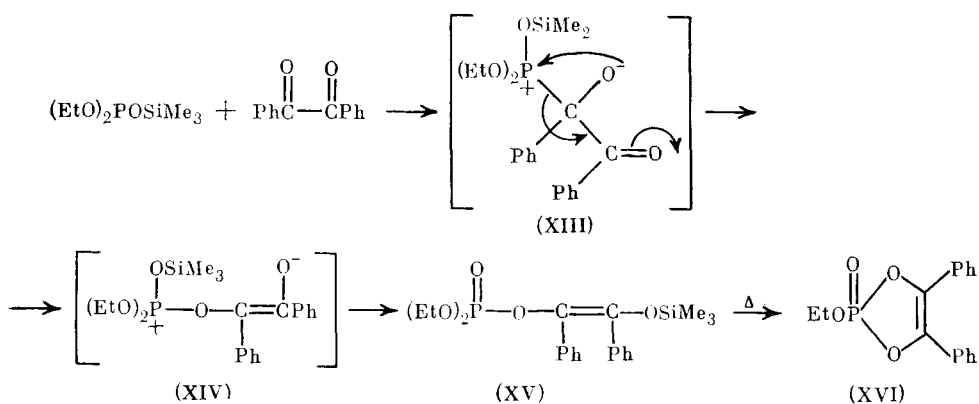


Эти реакции, как правило, носят обратимый характер. Однако при длительном нагревании аддуктов могут протекать и иные процессы. Так, из триметилсилилдиэтилфосфита и диацетила в результате силилотропных превращений и фосфонат-фосфатной перегруппировки образуются

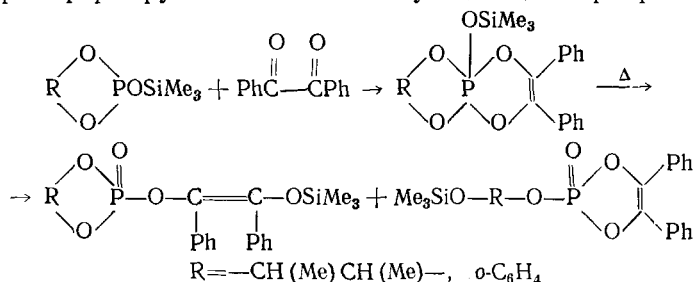
диоксафосфолен (XII) и этоксисилан [35]:



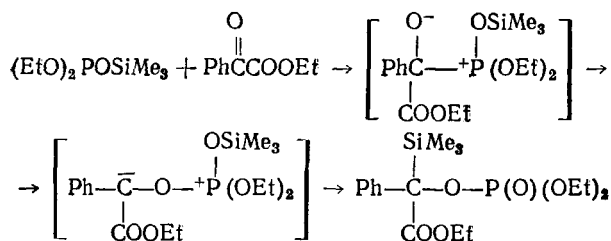
Стабилизация биполярного интермедиата может осуществляться путем внутримолекулярного переноса триметилсилильной или фосфорильной группы. Соотношение скоростей этих конкурирующих процессов зависит от строения карбонильного реагента. В случае диацетата α -силоксифосфонат (XI) является кинетически контролируемым продуктом. В реакции силлфосфитов с бензилом фосфонат-фосфатная перегруппировка (XIII) \rightarrow (XIV) опережает миграцию силильной группы, и единственным продуктом взаимодействия является 1,2-дифенил-2-триметилсилоксивинилфосфат (XV), который при нагревании превращается в диоксафосфолен (XVI) [34, 36]:



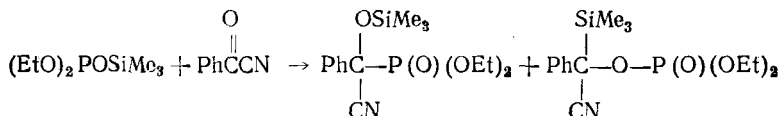
Характерное для взаимодействия 1,3,2-дигетерофосфоланов с дикарбонильными соединениями образование *спиро*-фосфорановых структур [37, 38] наблюдается и в реакции 2-триметилсилокси-1,3,2-диоксафосфоланов с бензилом [39]. При низкой температуре ($-40 \div -50^\circ\text{C}$) образуются силилированные *спиро*-фосфораны, которые при нагревании полностью трансформируются в соответствующие циклофосфаты:



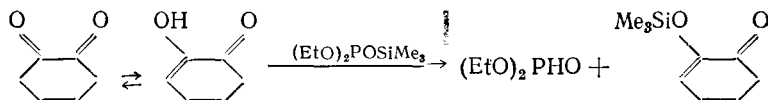
Продукт фосфатного строения выделен и в реакции силлфосфитов с эфиром бензоилмуравьиной кислоты [30]:



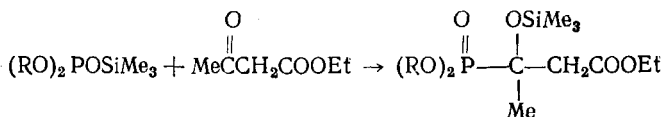
Оба направления стабилизации — миграция Me_3Si -группы и фосфонат-фосфатная перегруппировка — реализуются в реакции с нитрилом бензоилмуравьиной кислоты [30]:



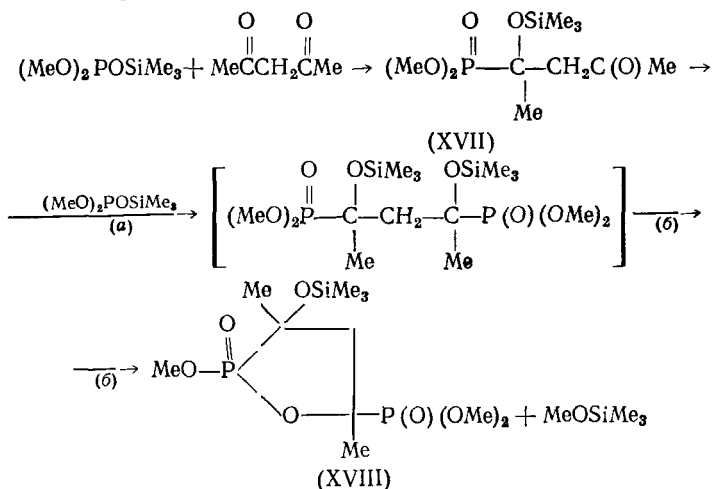
Попытка получить продукт присоединения триметилсилилдиэтилфосфита к 1,2-циклогександиону оказалась безуспешной. В результате реакции количественно образуются диэтилфосфористая кислота и 2-триметилсиликсициклогексенон, т. е. дикетон реагирует в енольной форме [40]:



Можно было бы ожидать участия енольной формы и в реакции силлфосфитов с ацетоуксусным эфиром, однако в этом случае образуется исключительно продукт присоединения по $\text{C}=\text{O}$ -группе [5, 41]:



В реакции ацетилаcetона наряду с α -силоксифосфонатом (XVII) выделен 5-диалкилфосфорил-1,2-оксафосфолан (XVIII) [41]:



Преимущественное образование единственного диастереомера 1,2-оксафосфолана (XVIII) объясняют [41] стереоспецифичностью атаки силлфосфита на карбонильную группу аддукта 1 : 1 (стадия (a)), а также стереоспецифичностью процесса циклизации (б), поскольку в переходном состоянии у взаимодействующих атомов оказываются три объемистые группировки: две диалкилфосфорильных и одна триметилсилильная.

$$(\text{MeO})_2\text{POSiMe}_3 + \text{HO}-\underset{\text{Me}}{\text{C}}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{Me} \rightarrow (\text{MeO})_2\text{PHO} + \text{Me}_3\text{SiOC}=\underset{\text{Me}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{Me}$$
$$\begin{aligned} (\text{RO})_3\text{P} + \text{MeC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{Me} &\rightleftharpoons \left[(\text{RO})_3\text{P} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array} \right] \rightleftharpoons \left[(\text{RO})_3\text{P}^+ \text{OCH}(\text{Me})\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{O}^- \right] \rightarrow \\ &\rightarrow (\text{RO})_3\text{P}=\text{O} + \left[\text{MeCH} \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{CMe} \right] \end{aligned}$$

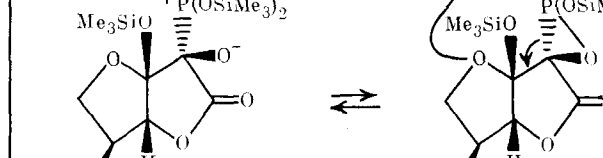
$(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{P} +$

 $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$

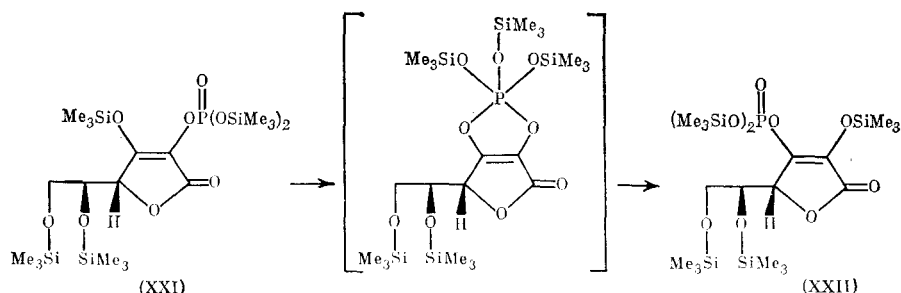
 (XIX)

 $+$

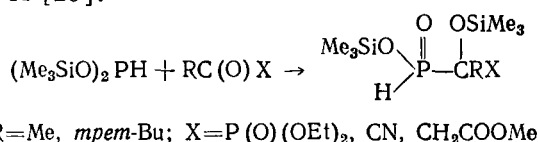
 (XX)

(XIX) \rightleftharpoons 

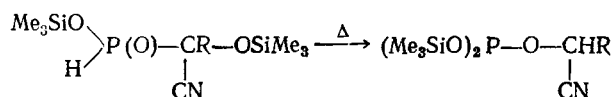
Превращение фосфоната (XX) в 2-О-фосфат (XXI), очевидно, включает распад (XX) на исходные соединения и последующее образование диастереомера (XIX), пиролиз которого приводит к фосфату (XXI). В процессе термической перегруппировки осуществляется также изомеризация 2-О-фосфата (XXI) в 3-О-фосфат (XXII) путем внутримолекулярной миграции фосфорильной группы:



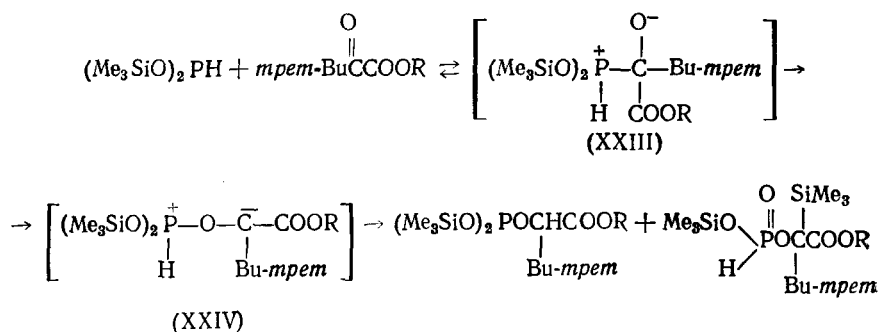
бис-(Триметилсилил)гипофосфиты присоединяются по карбонильной группе кетофосфонатов, кетонитрилов и ацетоуксусного эфира с сохранением связи P—H [29]:



Образующиеся при этом продукты термически неустойчивы и при нагревании распадаются на ряд соединений. В случае триметилсилил- α -триметилсилокси- α -цианалкилфосфонитов наблюдается образование *бис*-(триметилсилил)- α -цианалкилфосфитов [29].

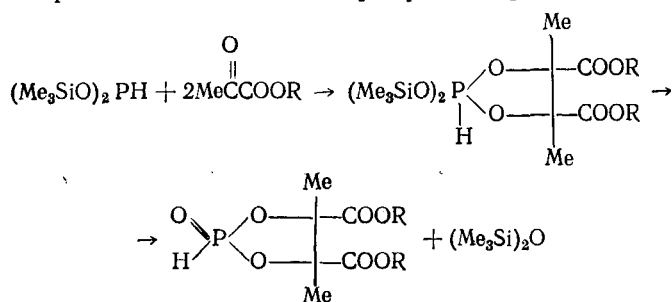


Увеличение стерической нагруженности карбонильного углерода в эфирах триметилпировиноградной кислоты в сочетании с акцепторным влиянием карбалкоксильной группы способствует протеканию перегруппировки промежуточного биполярного иона с P—C-связью (XXIII) в ион с P—O—C-связью (XXIV). При этом стабилизация интермедиата осуществляется путем миграции протона или Me_3Si -группы на карбанионный центр [29].



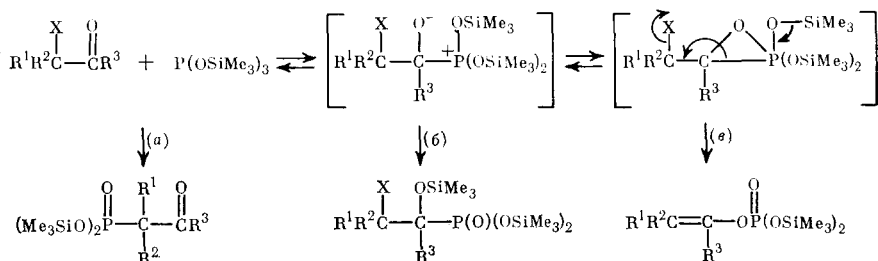
Взаимодействие силлгипофосфита с эфирами пировиноградной кислоты приводит к 2,2-*бис*-(триметилсилокси)-2-гидро-4,5-диметил-4,5-дикарбалкокси-1,3,2-диоксафосфоланам с пятикоординированным атомом фосфора, которые медленно превращаются в 2-гидро-2-оксо-4,5-ди-

метил-4,5-дикарбалкокси-1,3,2-диоксафосфоланы [29].



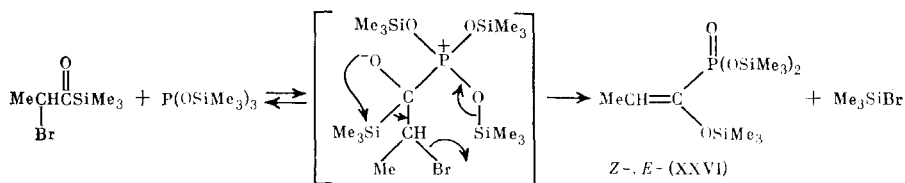
3. Взаимодействие с галогенсодержащими карбонильными соединениями

В реакциях триалкилфосфитов с α -галогенсодержащими карбонильными соединениями образуются либо эфиры енолфосфатов (реакция Перкова), либо 2-оксофосфонаты (реакция Арбузова) [12]. Соотношение продуктов зависит от структуры карбонильного соединения и условий эксперимента. Для кремнийорганических производных трехвалентного фосфора характерно иное направление взаимодействия с α -галогензамещенными альдегидами и кетонами — присоединение по $\text{C}=\text{O}$ -группе с образованием α -триметилсилоксиалкилфосфонатов (направление (б)) [43, 44]. Вместе с тем в случае фенацилгалогенидов, α -галогенацетатов и эфиров α -галогенпировиноградной кислоты выделены продукты реакций Арбузова (направление (а)) и Перкова (направление (с)) [36, 43, 44]:



Предложена [43] общая схема процесса, которая включает первоначальное образование биполярного интермедиата и последующий быстрый внутримолекулярный перенос Me_3Si -группы на O -анионный центр. Акцепторные заместители (Ph , COOR) у $\text{C}=\text{O}$ -группы способствуют протеканию фосфонат-фосфатной перегруппировки и образованию продуктов реакции Перкова. Электронодонорная алкоксигруппа в α -галогенацетатах подавляет процесс присоединения силлфосфитов по карбонильной группе — реализуется только прямое замещение галогена с образованием карбалкоксиалкилфосфонатов (реакция Арбузова).

Интересный результат получен в реакции α -бромэтилтриметилсиллкетона с *трис*(триметилсилл)фосфитом [44]. Быстрая 1,2-миграция триметилсиллильной группы на отрицательно заряженный кислород биполярного интермедиата (XXV) опережает 1,4-силлотропный переход и фосфонат-фосфатную перегруппировку. Последующее β -элиминирование бромид-иона приводит к смеси *Z*- и *E*-фосфонатов (XXVI):

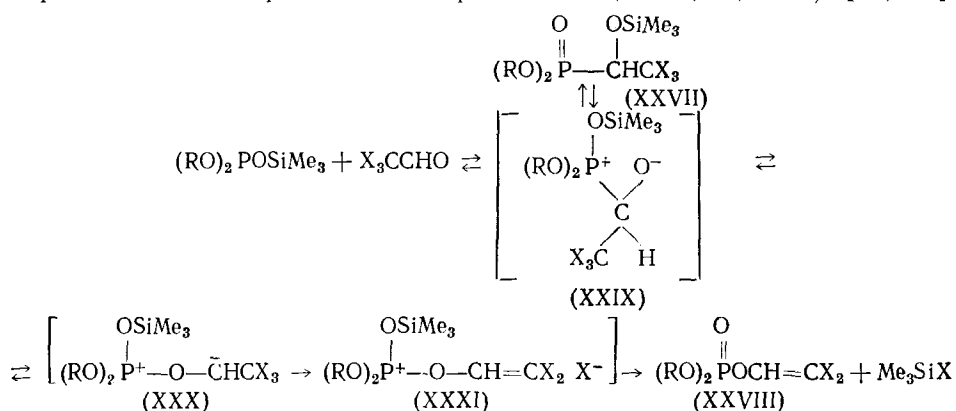


Относительная легкость осуществления различных направлений при взаимодействии производных Р(III) с галогенацетонами: Ад — присоединение по карбонильной группе, А — реакция Арбузова, П — реакция Перкова [44]

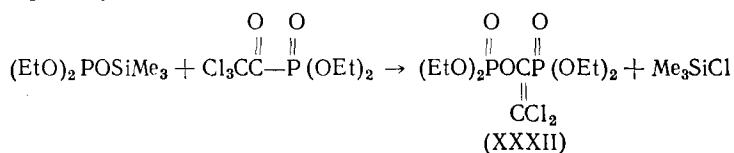
$\text{XCH}_2\text{C(O)Me}$	$(\text{EtO})_3\text{P}$	$(\text{EtO})_2\text{POSiMe}_3$	$\text{EtOP(OSiMe}_3)_2$	$\text{P(OSiMe}_3)_3$
$\text{X}=\text{Cl}$ $\text{X}=\text{Br}$	$\text{A} < \text{П}$ $\text{A} \sim \text{П}$	Ад $\text{A} < \text{П}$	Ад Ад	Ад Ад

Характерной особенностью химического поведения силлфосфитов в реакциях с различными карбонильными соединениями, в том числе и α -галогенсодержащими, является способность легко присоединяться по $\text{C}=\text{O}$ -группе. Этим, как было показано выше, силлфосфиты существенно отличаются от триалкилфосфитов. Одна из причин подобной активности силлфосфитов в процессах карбонильного присоединения заключается в возможности формирования пятичленного циклического переходного состояния стадии переноса триметилсилильной группы на О-анионный центр биполярного интермедиата с образованием α -триметилсилоксаналкилфосфонатов. Вместе с тем в реализации такого направления взаимодействия важную роль могут играть, по мнению авторов [44], и более выраженные, чем у RO -групп, электронодонорные свойства заместителя Me_3SiO . Электронодонорный эффект способствует стабилизации фосфониевого центра интермедиата и затрудняет процесс фосфонат-фосфатной перегруппировки. Последовательное введение триметилсилильных групп в молекулу фосфита приводит к изменению направления реакции: карбонильное присоединение становится доминирующим уже в случае *бис*(триметилсилил)этилфосфита [44]. Тенденция к присоединению по карбонильной группе хлорацетона выражена в большей степени, чем в реакции бромацетона (табл. 2).

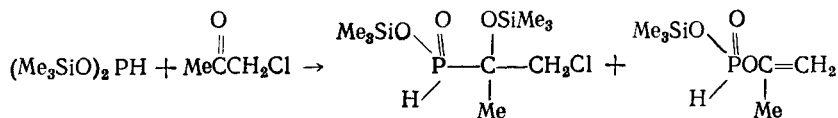
В тех случаях, когда возможно образование α -силоксифосфонатов и винилфосфатов, присоединение по карбонильной группе является кинетически контролируемым процессом, а реакция Перкова осуществляется в условиях термодинамического контроля. Так, взаимодействие силлфосфитов с тригалогенацетальдегидом первоначально приводит к образованию фосфонатов (XXVII), которые при длительном нагревании распадаются на винилфосфаты и галогенсилан по пути, включающему образование цвиттер-ионных интермедиатов (XXIX)–(XXXI) [45, 46]:



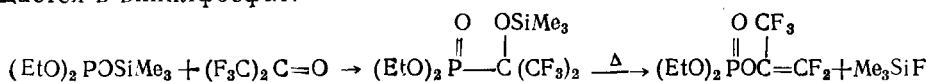
Реакция триметилсилилдиэтилфосфита с трихлорацетилфосфонатом протекает по аналогичной схеме и приводит к неопредельному фосфорил-оксифосфонату (XXXII) [47]:



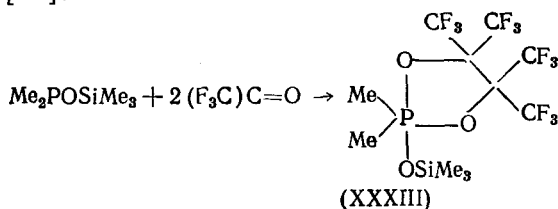
бис(Триметилсилил)гипофосфит реагирует с хлорацетоном, образуя α -силоксифосфонат и винилфосфат [29, 48]:



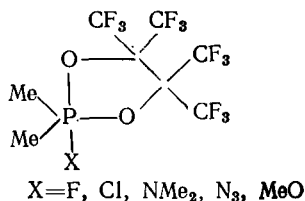
Различные направления взаимодействия отмечены и для реакций триметилсилилдиэтилфосфита и триметилсилилдиметилфосфинита с гексафторацетоном. В первом случае авторы [15] фиксируют образование промежуточного диэтил- α -триметилсилоксигексафторизопротилфосфоната, который при высокой температуре (160°C) за 3 ч превращается в винилфосфат:



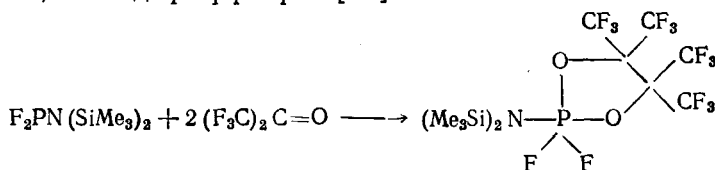
Триметилсилиловый эфир диметилфосфинистой кислоты уже при -78°C реагирует с двумя молями гексафторацетона, причем количественно образуется термически очень стабильный λ^5 -1,3,2-диоксафосфолан (XXXIII) [49]:



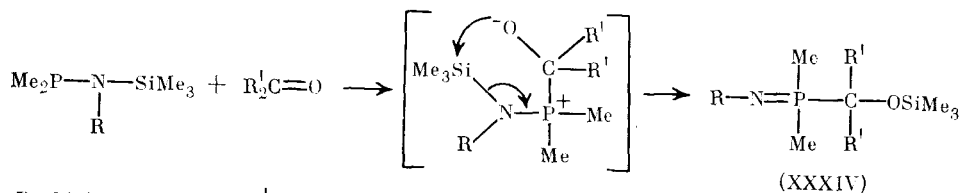
Наличие подвижной Me_3SiO -группы в (XXXIII) позволяет легко синтезировать ряд производных пятикоординированного фосфора:



Подобным же образом взаимодействует с гексафторацетоном *бис*(триметилсилил)аминодифторфосфин [50]:



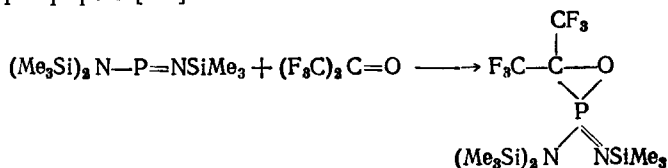
Однако при переходе к N-сил-ил-N-алкиламинодиалкилфосфинам процесс развивается иначе. Нуклеофильная атака атома фосфора аминофосфина на карбонильный углерод сопровождается 1,4-переходом Me_3Si -группы от азота к кислороду и приводит к аддукту иминной структуры (XXXIV) [51]:



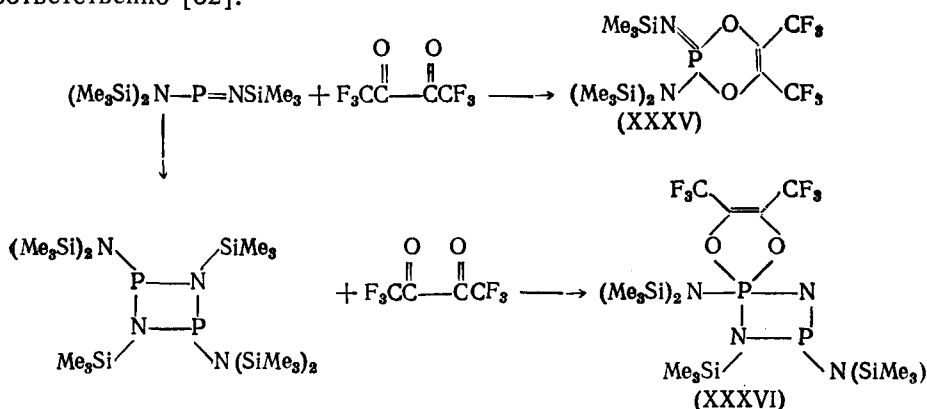
$\text{R} = \text{MeSi}$, *мет*-Bu; $\text{R}^1 = \text{CF}_3, \text{Me}$

Таким образом, вариация нуклеофильных свойств Р(III)-центра в сочетании с высокой лабильностью связи Si—N в силиламинофосфинах отражается существенным образом на характере их взаимодействия с карбонильными реагентами, позволяя синтезировать различные типы функционально-замещенных фосфорорганических соединений.

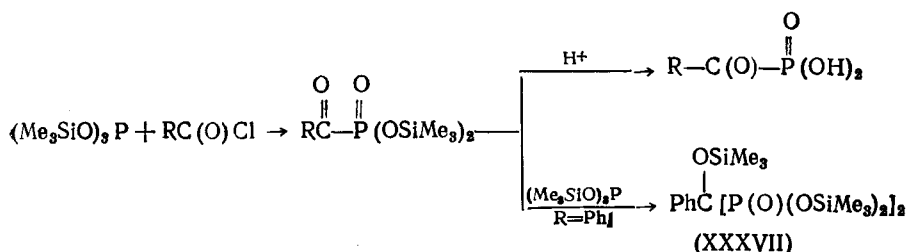
Необычно проходит реакция N-силилированного амида имидофосфенистой кислоты с гексафторацетоном. В результате [1+2]-циклоприсоединения получен новый трехчленный циклический аддукт 2-[бис(триметилсилил)амино]-3,3-бис(трифторметил) - 2 - триметилсилилимино-1,2-λ⁵-оксафосфиран [52]:



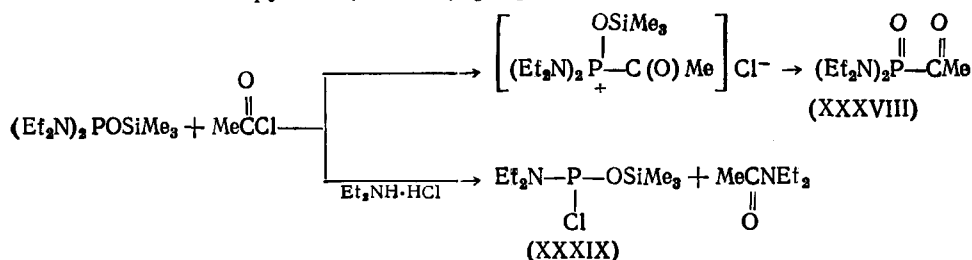
Реакции амидоимидофосфенита и его димера с гексафтордиацетилем приводят к продуктам [1+4]-циклоприсоединения (XXXV) и (XXXVI), соответственно [52].



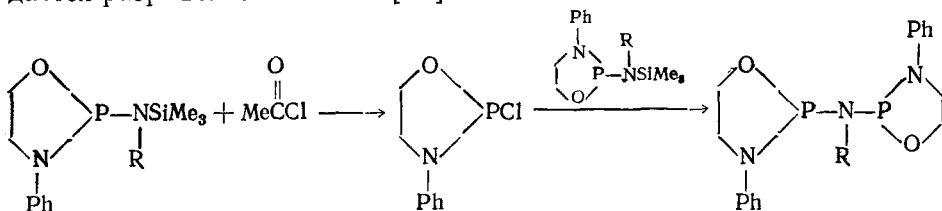
Подобно триалкилфосфитам, силилфосфиты при взаимодействии с ацилгалогенидами образуют соответствующие ацилфосфонаты [53, 54]. Использование в этой реакции *трис*(триметилсилил)фосфита позволяет легко синтезировать свободные ацилфосфоновые кислоты; с бензоилхлоридом может быть получен силилированный α-оксibenзилдифосфонат (XXXVII):



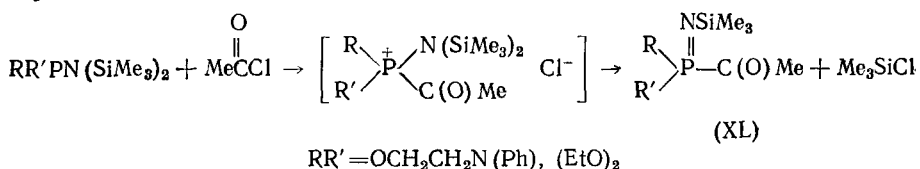
Тетраалкилдиамидотриметилсилилфосфиты реагируют с хлористым ацетилом, образуя продукты реакции Арбузова (XXXVIII) и продукты замещения аминогруппы (XXXIX) [55]:



Взаимодействие моносилилированных 2-амино-1,3,2-оксафосфоланов с ацетилхлоридом происходит с участием атома азота и сопровождается разрывом связи P—N [56]:



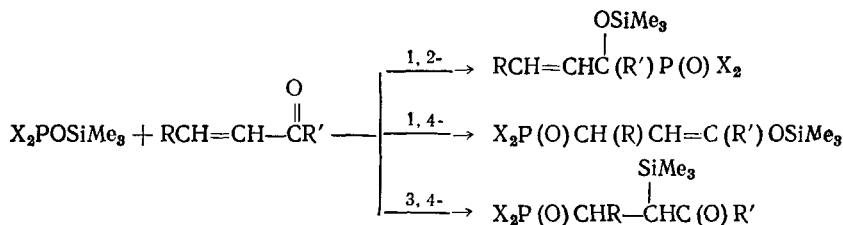
Введение второй Me_3Si -группы приводит к смене реакционного центра — в реакции образуются N-триметилсилилимидоацетилфосфонаты (XL) [56]:



Таким образом, характер взаимодействия кремнийорганических производных трехвалентного фосфора с галогенкарбонильными соединениями зависит от природы заместителей в реагентах. В большинстве случаев реакции, по-видимому, протекают по нуклеофильному механизму; первоначально образуется биполярный ион с P—C-связью, стабилизация которого может осуществляться различными путями: 1) 1,4-перенос Me_3Si -группы на ион кислорода с образованием α -силоксифосфонатов; 2) реакция Перкова с отщеплением галогенсилана; 3) присоединение второй молекулы карбонильного соединения и образование 1,3,2-диоксафосфоланов. Возможны и иные направления взаимодействия, особенно с участием фосфоркремниевых реагентов, содержащих фрагмент P(III)—N—Si.

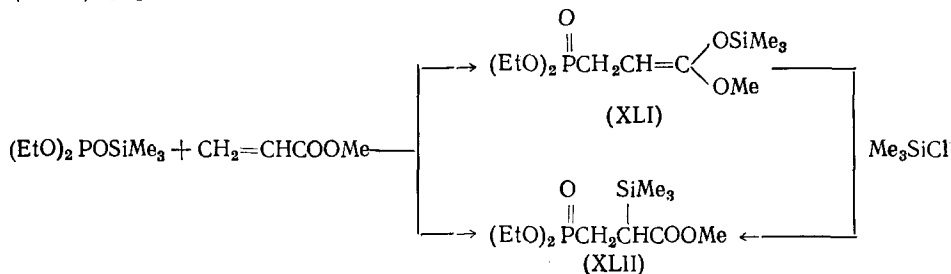
4. Реакции с α,β -непредельными карбонильными соединениями

Важное место в химии фосфоркремниевых соединений, содержащих группировку P(III)—X—Si (X=O, N), занимают реакции присоединения к непредельным карбонильным соединениям. Возможность участия в этих процессах карбонильного и винильного центров ненасыщенного реагента обуславливает одновременное протекание трех конкурентных реакций: присоединение в 1,2-, 3,4- и 1,4-положения енона; их соотношение определяется природой заместителей в исходных соединениях.

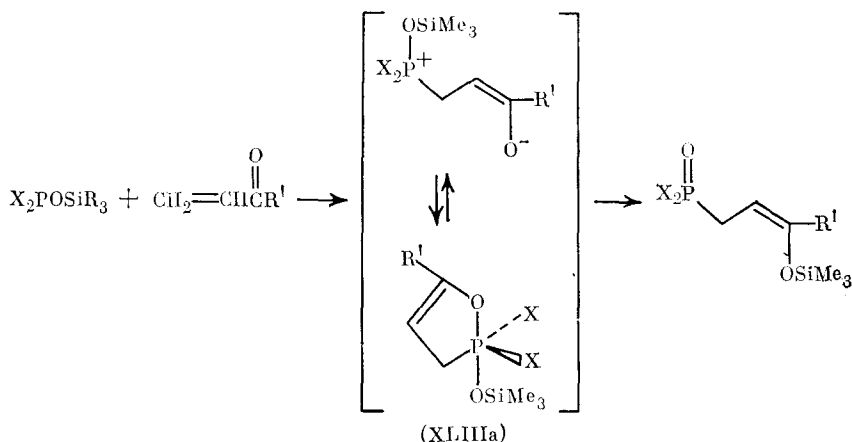


Триметилсилилдиалкилфосфиты в отсутствие катализаторов энергично реагируют с непредельными альдегидами по пути 1,2- и 1,4-присоединения [5, 10, 11, 18–20], силиламидофосфиты образуют исключительно 1,2-аддукты [11]. Взаимодействие триалкилсилилфосфитов и триалкилсилиламидофосфитов с винилкетонами проходит в более жестких условиях и сопровождается преимущественным образованием продуктов 1,4-присоединения [10, 11, 19, 57]. Введение донорных алкоксильных заместителей к карбонильному центру (эфиры α, β -непредельных карбоновых кислот) делает энергетически выгодными лишь процессы 1,4- и 3,4-присоединения [4, 5, 58]. При этом фосфорилированные про-

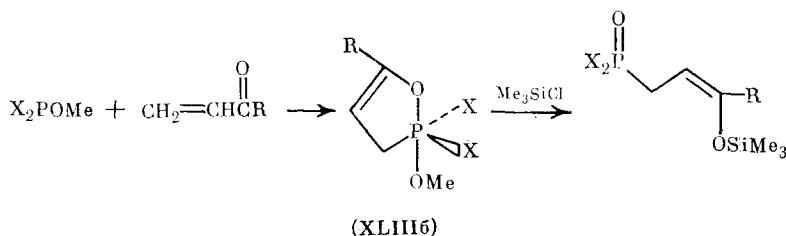
изводные алкилтриметилсилилкетенацеталей (XLI) под действием галогенсиланов перегруппировываются в С-силилированные фосфонаты (XLII) [7].



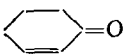
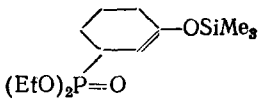

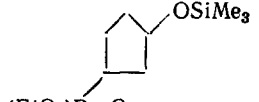
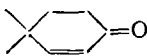
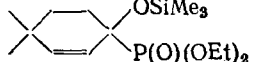
На основании изучения стереохимических особенностей протекания реакций силилфосфитов с непредельными карбонильными соединениями и выяснения факторов, определяющих состав продуктов взаимодействия, предложено [19] два независимых пути образования 1,2- и 1,4-аддуктов. Первый путь аналогичен рассмотренному выше механизму присоединения силилфосфитов по карбонильной группе насыщенных альдегидов и кетонов. Механизм 1,4-присоединения представлен на схеме:



Преимущественное образование Z-аддукта, а также отсутствие взаимодействия силилфосфита с эквимольным количеством циклогексенона (100° С, 52 ч) свидетельствует о том, что цисоидная геометрия енона способствует 1,4-присоединению. Авторы работы [19] считают вероятным промежуточное образование в ходе реакции оксафосфоленана (XLIIIa), поскольку силилирование метоксильных аналогов (XLIIIb) также приводит к фосфорилированным Z-енолсиланам:



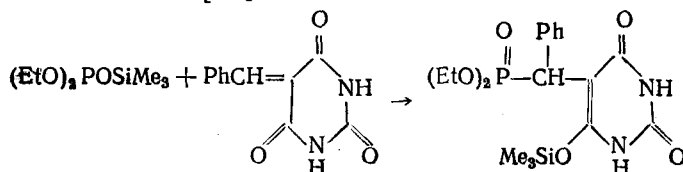
Независимое протекание процессов 1,2- и 1,4-присоединения подтверждается тем, что соответствующие аддукты термически стабильны и не изомеризуются один в другой (200° С, 24 ч) [19]. Малая чувствительность соотношения 1,2- и 1,4-аддуктов к изменению сольватирующих свойств среды указывает на небольшую степень разделения заря-

Исходный енон	Основной продукт	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	α
	 $(\text{EtO})_2\text{P}=\text{O}$	80 180	75 12	8:1 16:1
	 $(\text{EtO}_2)\text{P}=\text{O}$	80 180	12 12	100:1 100:1
	 $\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$	80 180	200 18	1:3 1:19

Обозначения: T — температура реакции, τ — ее продолжительность, α — соотношение аддуктов 1,4/1,2-присоединения.

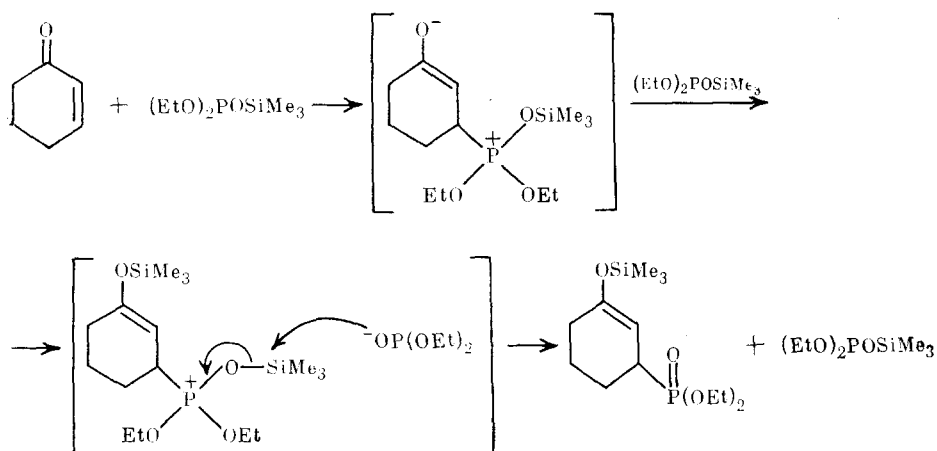
дов в переходных состояниях скорость-определяющих стадий обоих процессов присоединения.

В соответствии с рассмотренной схемой 1,4-взаимодействия идет, по-видимому, и реакция триметилсилилдиэтилфосфита с 5-бензилиденбарбитуровой кислотой [59]:



Жесткое закрепление *s-транс*-конформации непредельного карбонильного соединения приводит к изменению механизма присоединения. Циклические еноны образуют устойчивые 1,4- и 1,2-аддукты с триметилсилилдиэтилфосфитом лишь при длительном нагревании реагентов [60]. Соотношение продуктов 1,4- и 1,2-присоединения существенно зависит от температурных условий эксперимента и от стерической доступности β -атома углерода непредельного циклического кетона (табл. 3).

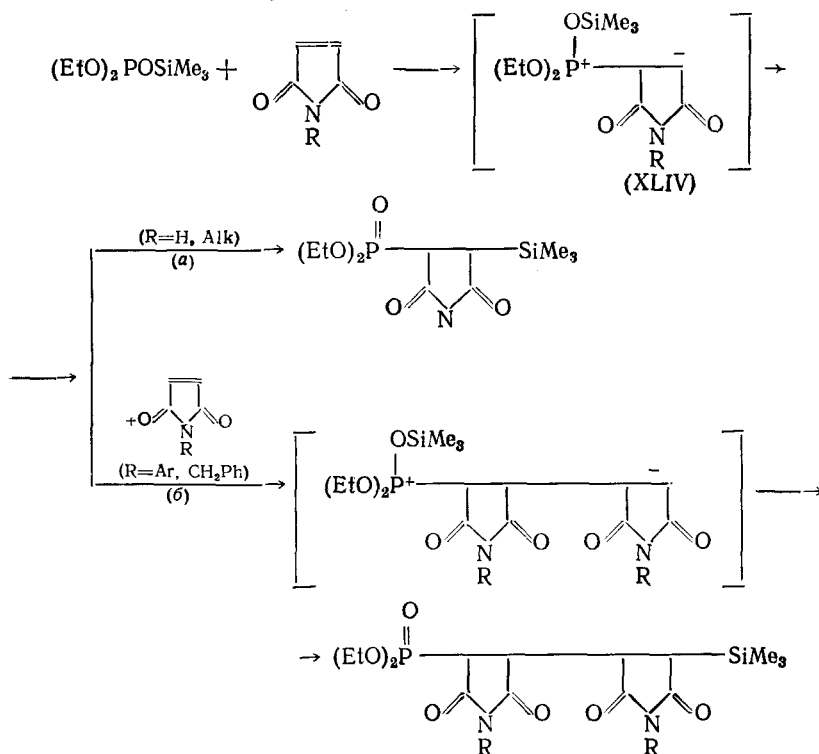
Механизм образования 1,4-аддуктов в случае циклических енонов предусматривает межмолекулярный перенос Me_3Si -группы с участием второй молекулы силилфосфита:



В пользу предлагаемой авторами работы [60] схемы свидетельствуют заметное ускорение реакции в присутствии избытка силилфосфита и вы-

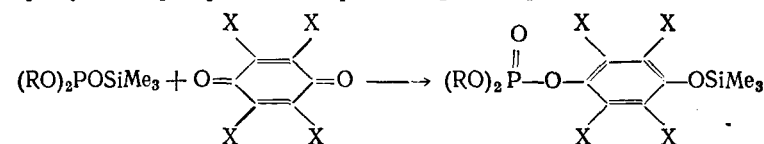
сокая чувствительность процесса к изменению диэлектрических свойств среды (реакция в CHCl_3 проходит значительно медленнее, чем в MeCN), чем подтверждается образование промежуточных биполярных структур.

В реакции силлфосфитов с малениимидами, также имеющими *s-транс*-конфигурацию $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ -связей, стабилизация интермедиата (XLIV) может осуществляться различными путями в зависимости от природы заместителей R у атома азота [61, 62]:



Для выяснения причины неодинакового химического поведения *N*-замещенных маленимидов были измерены потенциалы полуволн полярографического восстановления этих веществ [61]. Значения $E_{1/2}$ для соединений с $\text{R}=\text{Ph}$, CH_2Ph , $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$, определенные в ДМФА, оказались больше, чем соответствующие величины для имидов с $\text{R}=\text{H}$, Bu ; это указывает на более сильные электрофильные свойства *N*-арильных и *N*-бензильных структур. Малениимиды, содержащие электроноакцепторные заместители, легко присоединяются к карбанионному центру промежуточного цвиттер-иона (XLIV) (путь (б)), и эта реакция опережает 1,4-сдвиг триметилсилильной группы (путь (а)). Важную роль в образовании аддуктов состава 1 : 2 играет также стабилизация интермедиата (XLIV) акцепторными группировками в малениимиде, которая увеличивает время жизни промежуточного соединения и тем самым благоприятствует протеканию межмолекулярного присоединения второй молекулы неопредельного реагента (путь (б)). С другой стороны, уменьшение степени нуклеофильности карбаниона в интермедиате состава 1 : 1 снижает скорость конкурентного силитропного процесса.

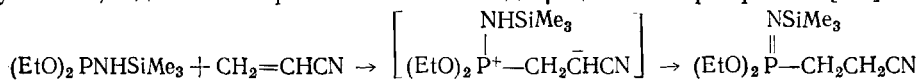
Иначе протекает взаимодействие силлфосфитов с *n*-хинонами. Присоединение осуществляется в 1,6-положения хиноидной системы и приводит к продуктам фосфатного строения [34, 63]:



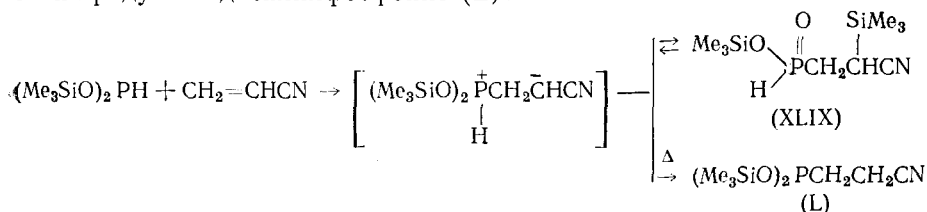
$\text{X}=\text{H, Cl}$

$$\Delta = \frac{1}{2} \text{trace}(\mathbf{M}^T \mathbf{J}^T \mathbf{J} \mathbf{M}) = 0.08$$

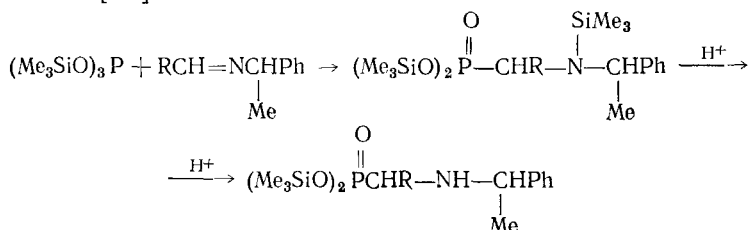

акрилонитрилом. При этом в результате прототропного перехода образуется О,О-диэтил-N-триметилсилилимидо-β-цианэтилфосфонат [70]:



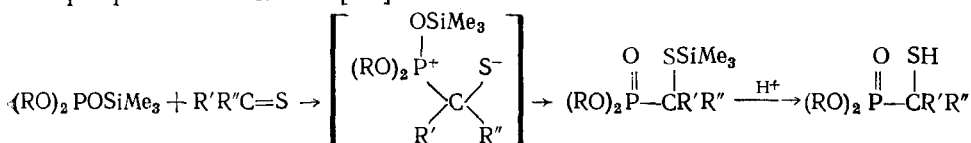
Взаимодействие бис(триметилсилил)гипофосфита с акрилонитрилом и стиролом приводит к замещенным бис(триметилсилил)этилфосфонатам [71, 72]. Методом низкотемпературной спектроскопии ЯМР ^{31}P установлено [72], что в ходе реакции гипофосфита с акрилонитрилом первоначально в результате миграции Me_3Si -группы образуется моносилиловый эфир фосфонистой кислоты (XLIX), который при более высокой температуре изомеризуется в термодинамически контролируемый продукт — дисилилфосфонит (L):



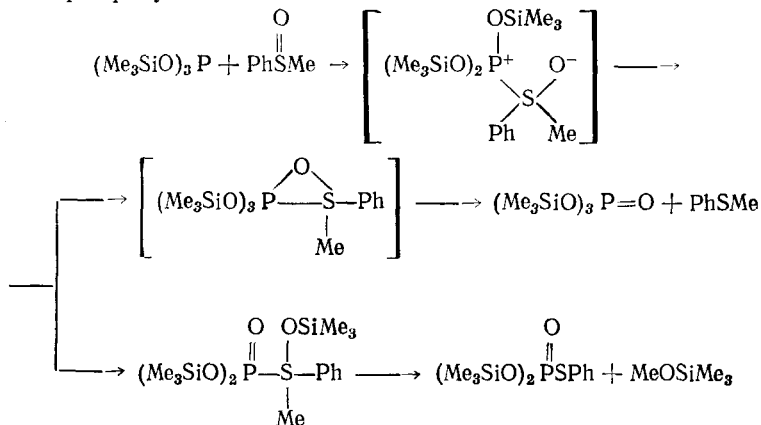
трис(Триметилсилил)фосфит способен присоединяться по $\text{C}=\text{N}$ -связи альдиминов [73]:



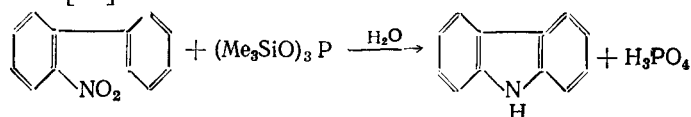
Реакции силилфосфитов с циклогексантионом и метилэтилтиокетонем легко приводят к диалкиловым эфирам α-(триметилсилилтио)алкилфосфоновой кислоты [74].



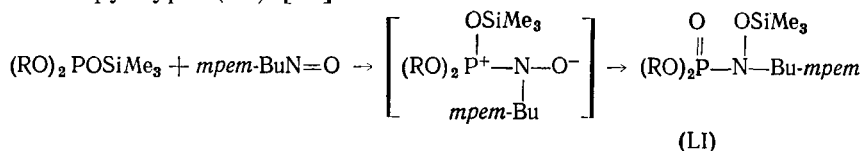
трис(Триметилсилил)фосфит проявляет очень высокую дезоксигенирующую активность при взаимодействии с сульфоксидами и нитросоединениями [75]. В реакции с фенилметилсульфоксидом основными продуктами являются сульфид и силиловый эфир фосфорной кислоты. Однако распад возникающего на первой стадии биполярного интермедиата частично осуществляется и путем 1,4-миграции кремнийорганической группировки и приводит через фосфорилированный сульфуран к S-фенилтиофосфату:



Дезоксигенирование нитросоединений может приводить к азотистым гетероциклам [75]:

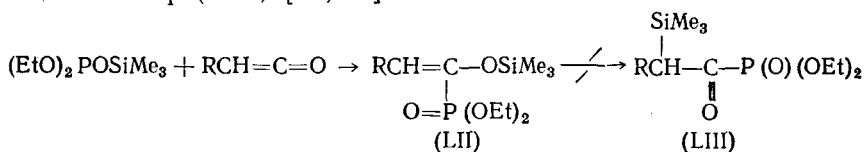


Нитрозоалканы реагируют с силилфосфитами подобно карбонильным соединениям: первоначальным актом взаимодействия является нуклеофильная атака атомом фосфора на азот нитрозогруппы; последующий 1,4-силилотропный сдвиг приводит к стабильным аддуктам амидофосфатной структуры (LI) [76]:

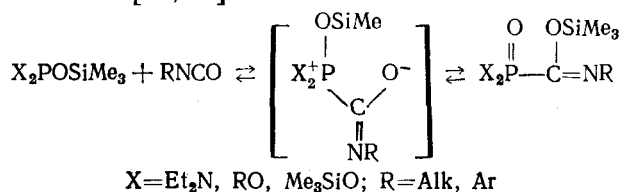


Триалкилфосфиты окисляются нитрозоалканами до фосфатов [77].

Особенностью взаимодействия силилфосфатов с гетерокумуленами является возможность участия в реакции одного или нескольких реакционных центров непердельной системы. Присоединение силилфосфитов к кетену приводит к количественному образованию О-силильного производного (LII), которое не подвергается термической перегруппировке в С-изомер (LIII) [78, 79]:



Аналогичное присоединение по карбонильному фрагменту гетерокумулена наблюдается и в реакции силилфосфитов или силиламидофосфитов с изоцианатами [80, 81]:

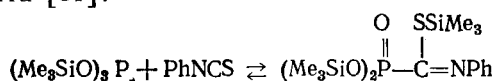


При нагревании продукты реакции распадаются на исходные соединения. Термическая стабильность аддуктов с фенилизотиоцианатом значительно выше, чем с алкильным аналогом, благодаря сопряжению связи $\text{C}=\text{N}$ с ароматическим кольцом [81].

Не столь однозначно протекает взаимодействие фосфоркремниевых реагентов с изотиоцианатами. Силиламидофосфиты легко присоединяются по $\text{C}=\text{N}$ -связи фенилизотиоцианата с образованием амидов. N-триметилсиллил-N-фенилтиокарбамоилфосфоновых кислот [80]:

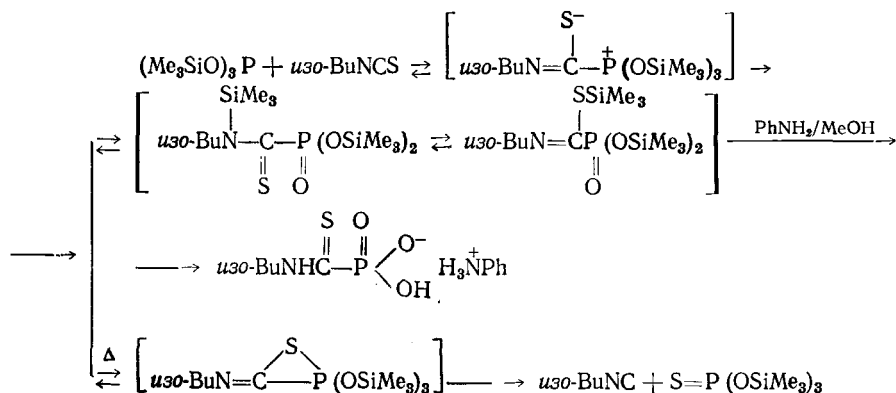


В случае *трис* (триметилсиллил) фосфита Me_3Si -группа мигрирует на атом серы изотиоцианата [81]:

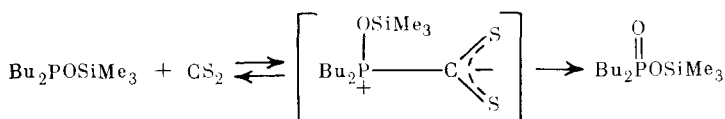


Направление реакции силилфосфита с изобутилизоцианатом определяется температурными условиями эксперимента. При комнатной температуре образуется аддукт состава 1 : 1, который был выделен

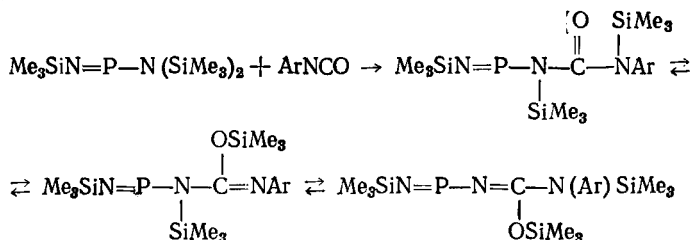
в виде моноанилиниевой соли N-изобутилтиокарбамоилфосфоновой кислоты (LIV). Нагревание реакционной смеси при 100° С сопровождается десульфированием изотиоцианата [81]:



Механизм образования тиофосфатов в этой реакции, по-видимому, аналогичен механизму взаимодействия силлфосфинитов с сероуглеродом [82]:

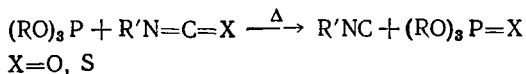


Присоединение N-силилированного амида имидофосфенистой кислоты к арилизоцианатам приводит к равновесной смеси аддуктов [83]; атом фосфора остается при этом двухкоординированным:

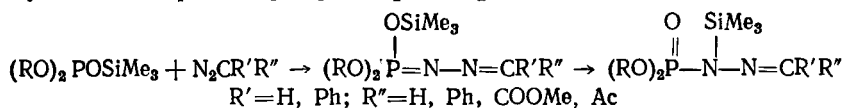


Сложный характер сигналов Me_3Si -группы в ПМР-спектре, его зависимость от температуры и природы растворителя свидетельствует, по мнению авторов [83], о существовании амидо-имидной таутомерии и 1,3-миграции силильной группировки в триаде $\text{N}=\text{P}=\text{N}$.

Триалкилфосфиты, как известно [84], реагируют с изотиоцианатами и изотиоцианатами в жестких условиях (150–180° С) с образованием изонитрилов:

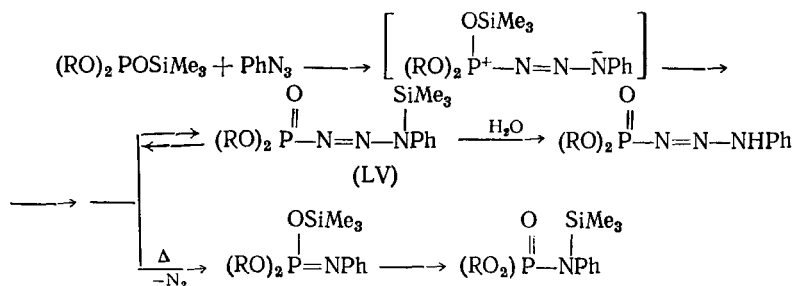


На первой стадии реакции силлфосфитов с диазосоединениями образуются фосфазины, которые уже при комнатной температуре изомеризуются в гидразидофосфаты [85, 86]:

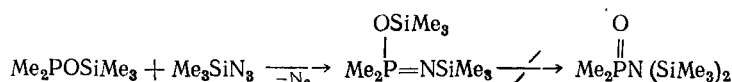


При взаимодействии силлфосфита с фенилазидом кинетически контролируемым продуктом является 1-диалкилфосфорил-3-силл-3-фенил-триазен (LV), который легко гидролизует влажностью воздуха. С ростом

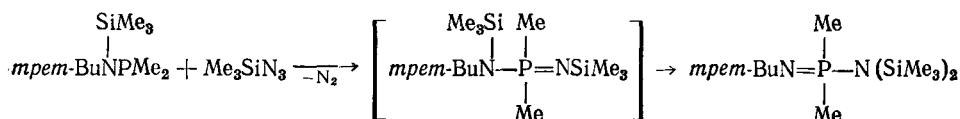
температуры достигаются условия для необратимого распада промежуточного бетайна с выделением азота и образованием N-силиламинофосфата [87]:



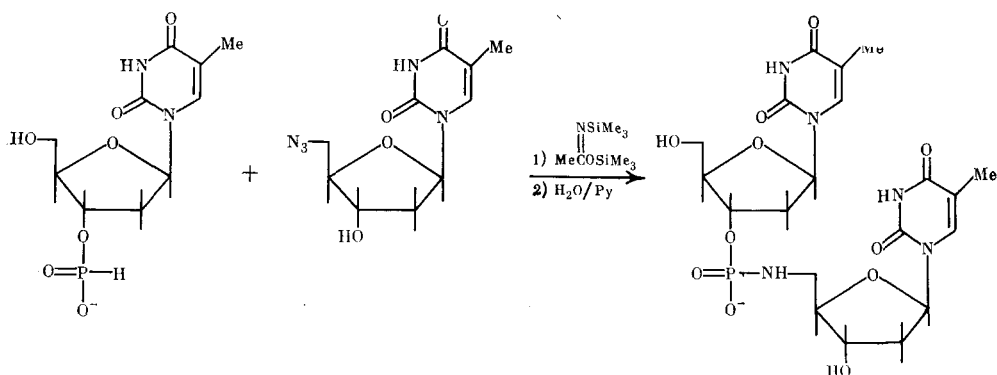
Увеличение стерической загруженности атома азота в фосфимине препятствует O→N-миграции группы Me₃Si [88, 89]:



При иминировании N-триметилсилил-N-трет-бутиламинодиметилфосфина триметилсилилазидом образуется фосфимин с пространственно наиболее благоприятным расположением объемистых группировок [90]:



Силилфосфит-азидный метод получения амидофосфатов может быть успешно применен для синтеза биологически важных соединений [88]:



Рассмотренные в этой главе данные по реакциям присоединения кремнийорганических производных трехвалентного фосфора к различным непредельным соединениям свидетельствуют о том, что в большинстве процессов, как и в случае систем, содержащих фрагмент Р—Х—С, первоначальным актом взаимодействия является атака электрофильного центра партнера атомом Р(III). Следовательно, замена органического заместителя в фосфорсодержащем реагенте триалкилсилильной группой не оказывает существенного влияния на нуклеофильный характер атома фосфора.

В литературе накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал, свидетельствующий о том, что суммарный электронный эффект R₃Si-группы складывается из индуктивного и мезомерного

взаимодействий [91–98]. Индуктивный эффект количественно выражается σ^* -константами [99]. Акценторное влияние R_3Si -группы (сопряжение $(p-d)_{\pi}$, $(\sigma-4s)$ - и $(\sigma-3d)_{\sigma}$ -типа) зависит как от природы гетеро-

атома X во фрагменте $\overset{\curvearrowright}{Si}-\ddot{X}-R$, так и от конкурирующего взаимодей-

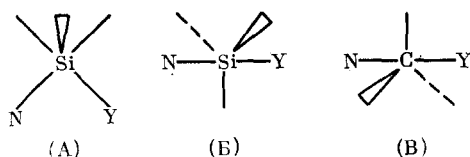
ствия $\ddot{X}-R$ [93, 100]. Замена алкильного заместителя у атомов

кислорода или азота на триметилсилильную группу в однотипных соединениях приводит к уменьшению электронной плотности на гетероатоме. Основность простых силиловых эфиров и силиламинов меньше, чем их углеродных аналогов [101–105].

Имеющиеся в литературе данные по сравнительной оценке нуклеофильных свойств кремнийорганических производных трехвалентного фосфора противоречивы. Качественное сопоставление реакционной способности триалкил- и силилфосфитов свидетельствуют, по мнению ряда исследователей [19, 106, 107], о том, что введение Me_3SiO -заместителя к атому фосфора увеличивает нуклеофильную активность $P(III)$ -систем. С другой стороны, значения потенциалов полуволн $E_{1/2}(B)$ полных эфиров фосфористых кислот, определенные на платиновом электроде в $MeCN$ [108, 109] (1,60 для $(EtO)_3$; 1,66 для $(MeO)_3P$; 1,74 для $(EtO)_2POSiMe_3$; 1,78 для $(MeO)_2POSiMe_3$; 1,96 для $(Me_3SiO)_3P$) указывают на электроноакцепторное влияние кремнийорганической группировки.

Спектральное изучение H-комплексов диалкил- и бис(триметилсилил)фосфористых кислот с фенолом показало примерно одинаковую основность кислорода $P=O$ -группы в этих соединениях [110].

Все это дает основания полагать, что своеобразие химического поведения систем, включающих группировку $P(III)-X-Si$, определяется не только и даже не столько изменением электронной плотности у атома фосфора, как специфической ролью триалкилсилильной группировки в стабилизации образующихся биполярных интермедиатов. Нуклеофильное замещение у кремния требует малой энергии активации и может протекать через два близких по энергии переходных состояния типа (A) и (B) [111–113]. В зависимости от строения промежуточного соединения и условий эксперимента легко реализуется тот или иной вариант силлотропного перехода.



В случае алкильных производных трехвалентного фосфора единственно возможный путь подхода нуклеофила к sp^3 -углероду приводит к тригонально-бипирамидальной структуре переходного состояния (B) с аксиальным расположением входящей (N) и уходящей (Y) групп. При этом расстояние между нуклеофильными центрами должно составлять 3,5–4,5 Å [113]. Все это резко повышает энергетический барьер для процесса внутримолекулярного переноса алкильной группы и обуславливает межмолекулярный механизм реакции.

Движущей силой Ad-реакций силилфосфитов с неопределяемыми соединениями является, по нашему мнению, термодинамическая выгодность образования фосфорильной группы; для N-силиламидофосфитов важную роль в стабилизации аддуктов играют как различия в энергии связей $N-P(III)$ и $N=P(IV)$, так и большая прочность связи $Si-O$ по сравнению со связью $Si-N$.

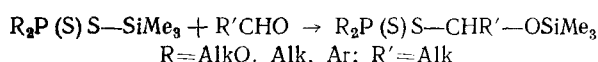
III. КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЧЕТЫРЕХКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА

Реакционная способность кремнийорганических производных четырехкоординированного фосфора изучена в значительно меньшей степени, чем соответствующих соединений P(III). Известно, что системы, содержащие группировку P(IV)—X—Si (X=O, N, S), способны легко отщеплять триалкилсилильную группу под действием протодонорных реагентов [1, 114], галогенангидридов кислот [115], солей некоторых металлов [114]. Реакции силлфосфатов, их тио- и селеноаналогов с триметилдосиланом обобщены в обзоре [116]. В литературе отсутствуют данные о присоединении О-силлфосфатов или N-силламидофосфатов к непредельным соединениям, однако достаточно подробно изучены Ад-процессы с участием S-триметилсиллдитиофосфатов. Причина такой ситуации будет обсуждена ниже.

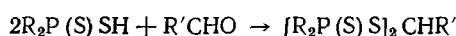
Анализ реакционной способности S-триметилсиллдитиофосфатов в реакциях присоединения проведен нами в сравнении с дитиокислотами фосфора, поскольку S-органилдитиофосфаты не вступают в Ад-реакции. Подобное сопоставление химической активности дитиофосфатов, содержащих S—Si- и S—H-связи, позволяет достаточно отчетливо выявить специфику реагирования кремнийсодержащих фосфорных систем.

1. Взаимодействие с карбонильными и нитросоединениями

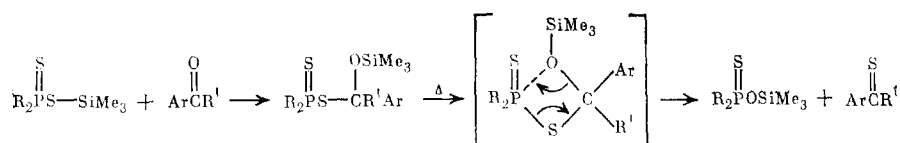
S-Триметилсилиловые эфиры дитиокислот фосфора в отсутствие катализатора легко присоединяются к алифатическим альдегидам с образованием S-(α -триметилсилокси) алкиловых эфиров [117]:



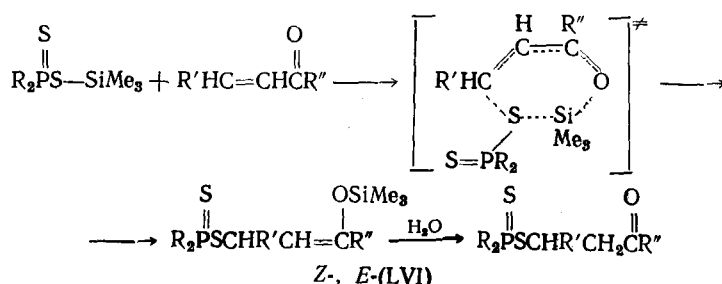
Дитиокислоты в аналогичных реакциях образуют тетраалкил-бис(дитиофосфинил) алканы [118]:



Аддукты силлдитиофосфатов с ароматическими альдегидами и кетонами неустойчивы и при нагревании распадаются по пути O,S-обменного процесса [117], отмеченного ранее для дитиокислот фосфора [119]:

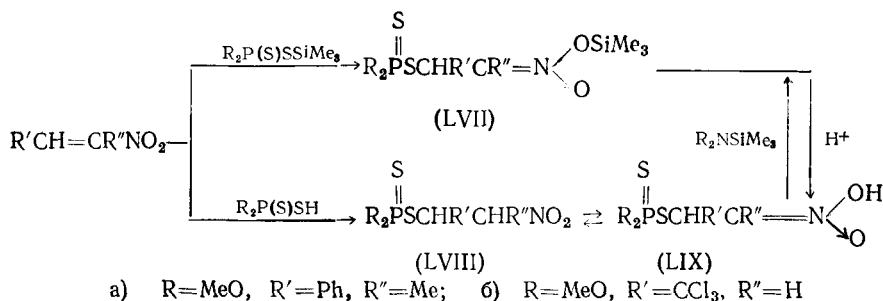


Непредельные альдегиды и кетоны энергично присоединяют силлдитиофосфаты с образованием смеси Z- и E-изомеров фосфорилированных енолсиланов (LVI) [120]. Гидролиз аддуктов приводит к 3-оксоалкилдитиофосфатам, полученным из соответствующих дитиофосфорных кислот:

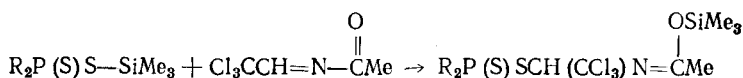


Заметное, а в случае акролеина преимущественное образование Z-изомеров может быть обусловлено циклическим характером переходного состояния реакции. Подобная структура активированного комплекса предложена для аналогичных реакций дитиокислот фосфора [121].

Взаимодействие силилдитиофосфатов с нитроолефинами приводит к образованию продуктов 1,4-присоединения (LVII а,б); гидролиз аддукта (LVIIa) дает смесь изомеров — нитро- и *аци*-нитросоединения (LVIIIa), (LIXa) [117]:



Силиловые эфиры дитиокислот фосфора не присоединяются к акрилонитрилу, алкилакрилатам, винилсульфонам, алкилвиниловым эфирам и бензальанилину, тогда как дитиокислоты фосфора легко образуют 1,2-аддукты с этими соединениями [121, 122]. Вместе с тем силилдитиофосфаты энергично реагируют с N-ацетилтрихлоральдиминном [117]:



Таким образом, силилдитиофосфаты и дитиокислоты фосфора обнаруживают много общего при взаимодействии с ароматическими альдегидами и кетонами, но различаются в реакциях с алифатическими альдегидами. Сопоставление характера реагирования дитиофосфатов с непредельными карбонильными и нитросоединениями позволяет полагать, что фосфорный адденд присоединяется в концевые положения непредельной системы. В случае силилдитиофосфатов образовавшиеся 1,4-аддукты являются термодинамически стабильными. Присоединение дитиофосфорных кислот в большинстве случаев сопровождается прототропной изомеризацией [121].

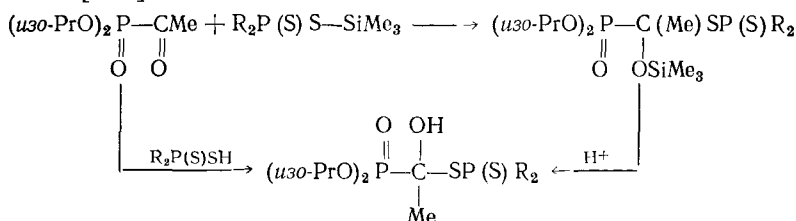
Тот факт, что силилдитиофосфаты, в отличие от систем с группой P(III)—X—Si, не присоединяются по C=C-связи непредельных карбонильных реагентов, по-видимому, связан с необходимостью 1,4-ориентации кремнийсодержащих дитиофосфатов в ходе взаимодействия. Движущей силой такой ориентации является высокая энергия связи Si—O (89,3 ккал/моль) по сравнению со связями Si—C (69,3 ккал/моль) и Si—S (60,9 ккал/моль) [123]. Координация атомов кремния и кислорода в переходном состоянии способствует также повышению нуклеофильности атома серы дитиофосфатного фрагмента. Все это существенно снижает энергию активации Ad-процесса.

Реакции силилфосфитов начинаются нуклеофильной атакой *sp*²-углерода этиленовой связи непредельного партнера атомом фосфора [107]. Миграция Me₃Si-группы на основной центр интермедиата происходит во второй стадии реакции. При этом фактором, определяющим реакционную способность силилфосфитов, является термодинамическая выгодность образования P=O-связи.

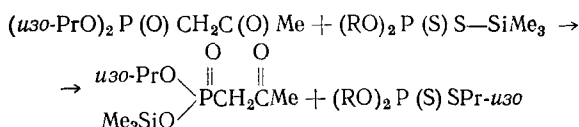
Отсюда понятно, почему фосфоркремниевые реагенты, содержащие группировку P(IV)—O—Si, в отличие от силилфосфитов не способны присоединяться к различным непредельным, в том числе и карбонильным, системам. В значительной степени это относится и к N-силилами-дофосфатам, хотя в данном случае целенаправленный поиск подходящих реагентов может привести к реализации Ad-взаимодействия.

2. Реакции с фосфорорганическими соединениями, содержащими группу C=O

Направление реакций силилдитиофосфатов с фосфорсодержащими карбонильными соединениями существенным образом зависит от структуры последних. Ацетилдиизопропилфосфонат присоединяет силилдитиофосфаты по карбонильной группе с образованием силоксипроизводных. Гидролиз аддуктов приводит к фосфорилированным карбинолам, полученным встречным синтезом—реакцией дитиокислот с α -кетофосфонатами [124]:

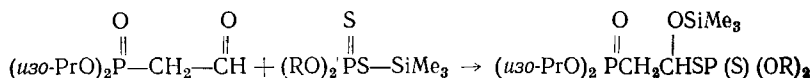


О,О-Диизопропилфосфорилацетон в этих условиях подвергается дезалкилированию:

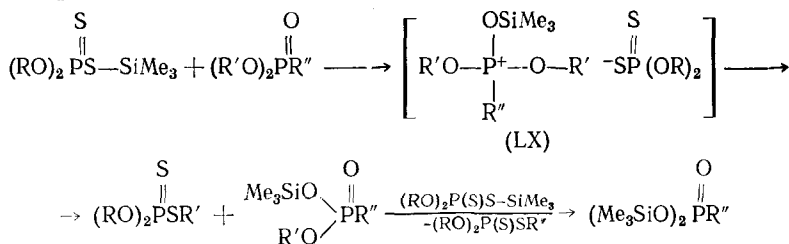


При использовании избытка силилдитиофосфата и при введении метокси- или этокси групп к атому фосфора фосфорилацетона наблюдается полное силилирование фосфоната [124].

Следует отметить, что О,О-диизопропилфосфорилацетальдегид, который дезалкилируется труднее и содержит более активную карбонильную группу, образует в реакциях с силилдитиофосфатами продукты присоединения по C=O-группе [124]:

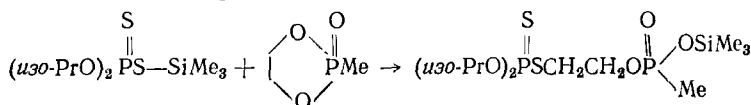


Дезалкилирование фосфонатов силилдитиофосфатами носит общий характер [124]:

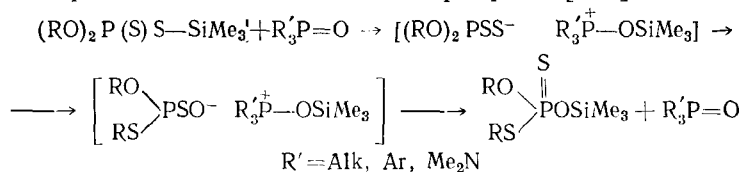


Первоначально Me_3Si -группа дитиофосфата мигрирует на фосфорильный кислород с образованием промежуточного квазифосфониевого соединения (LX). Дитиофосфорильный анион атакует далее алкильный радикал фосфония, давая соответствующий S-алкиловый эфир дитиофосфорной кислоты и О-алкил-О-триметилсилилфосфонат. В случае О,О-диметил- и О,О-диэтилфосфонатов и при избытке силилдитиофосфата процесс дезалкилирования развивается дальше.

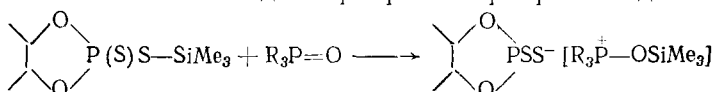
Использование циклических фосфонатов в этой реакции позволяет легко синтезировать дифосфорные соединения [124]:



При взаимодействии силилдитиофосфатов с фосфорорганическими системами, в которых процесс дезалкилирования невозможен (фосфины, фосфиноксиды, ГМФА), реакция не останавливается на стадии образования квазифосфониевых структур: в результате изомеризации дитиофосфорил-аниона и последующего силилирования образуются О-алкил-О-триметилсил-С-алкилдитиофосфаты [124].



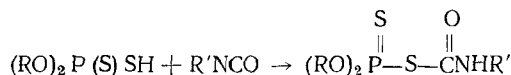
Устойчивые квазифосфониевые соединения удалось выделить в реакции циклического S-силилдитиофосфата с фосфиноксидами и ГМФА.



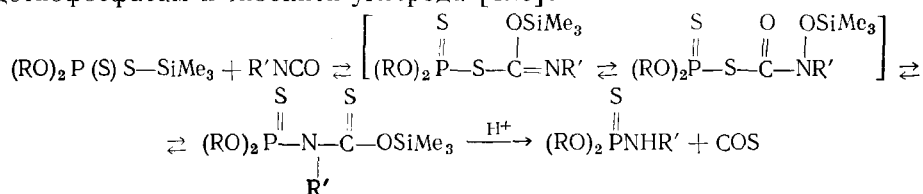
Дитиокислоты фосфора образуют с фосфорильными соединениями Н-комплексы [125].

3. Реакции с гетерокумуленами

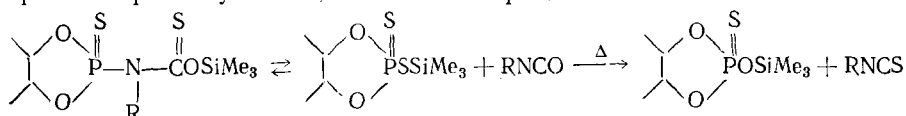
Известно, что дитиофосфорные кислоты энергично присоединяются по С=N-связи изоцианатов с образованием N-органилкарбаонилдитиофосфатов [122]:



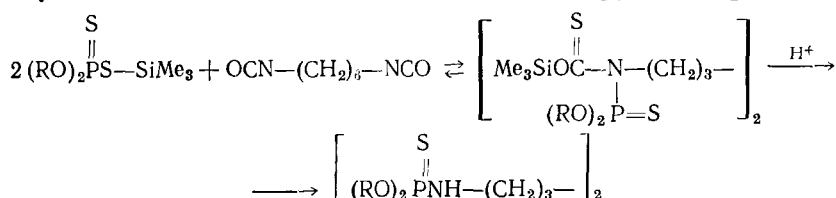
Широко изучены реакции силилдитиофосфатов с различными изоцианатами [126]. С алкилизотиоцианатами первоначально образуются продукты присоединения по N=C=O-группе гетерокумулена, которые далее перегруппировываются в N-тиофосфорилированные тиокарбаматы путем внутримолекулярной S→N-миграции тиофосфорильной группы. Аддукты устойчивы в обычных условиях, однако при фракционировании в вакууме распадаются на исходные вещества. Этим доказывался обратимый характер присоединения и дитиофосфат-амидотиофосфатной перегруппировки. Гидролиз продуктов реакции приводит к амидотиофосфатам и тиоокиси углерода [126]:



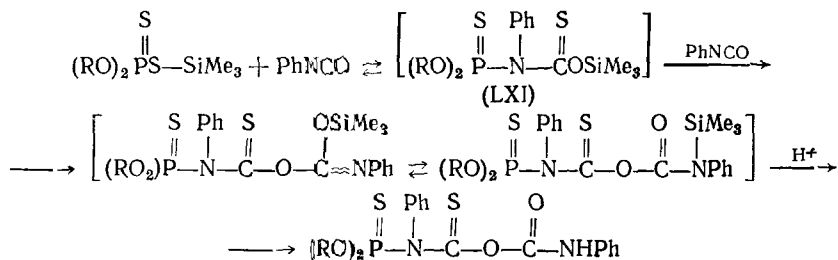
В случае циклических силилдитиофосфатов образуются устойчивые при комнатной температуре N-тиофосфорилтиокарбаматы, однако при нагревании реализуется O,S-обменный процесс:



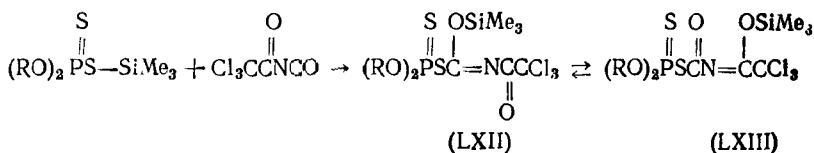
Реакции силиловых эфиров дитиофосфорных кислот с гексаметилендиизоцианатом могут протекать, в зависимости от соотношения реагентов, с участием одной или обеих изоцианатных групп [126]:



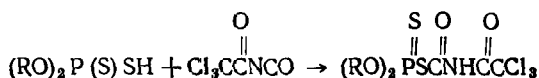
Замена алкильного радикала в изоцианате на фенильный понижает реакционную способность гетерокумулена — реакция идет при более высокой температуре. При этом в процесс вовлекаются две молекулы фенилизотиоцианата: электронный эффект ароматического кольца способствует нуклеофильному присоединению интермедиата (LXI) ко второй молекуле неперделённого реагента [126]:



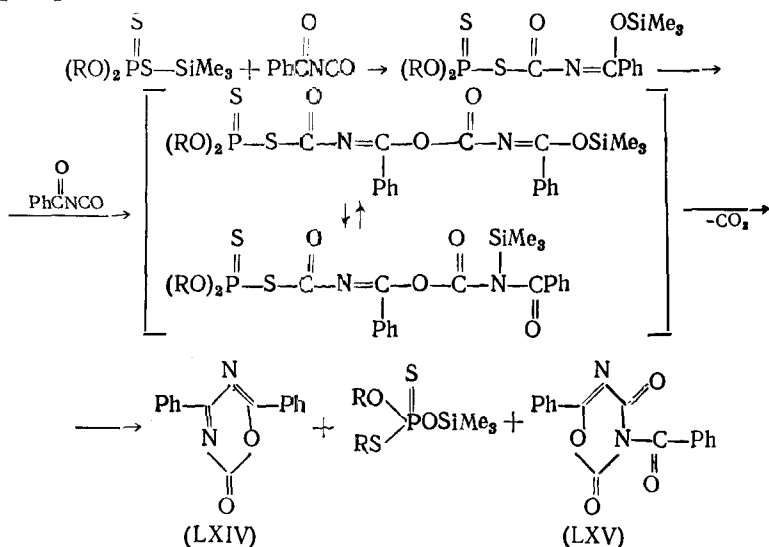
Трихлорацетилизотиоцианат легко присоединяет силилдитиофосфаты с образованием равновесной смеси (LXII) \rightleftharpoons (LXIII), существование которой связано с обратимой 1,5-миграцией триметилсилильной группы:



Реакция с дитиокислотами фосфора приводит к продукту присоединения по связи C=N [126]:



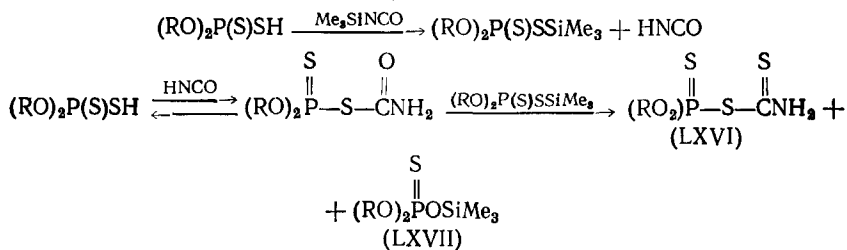
При взаимодействии силилдитиофосфатов с бензоилизотиоцианатом вслед за образованием аддуктов состава 1 : 2 происходит внутримолекулярное замещение дитиофосфатного фрагмента под действием силоксановой или силазановой группировок. В первом случае циклизация сопровождается декарбоксилизацией и приводит к 2,4-дифенил-6-оксо-1,3,5-оксадиазину (LXIV) — этот путь является основным. Во втором случае образуется димер бензоилизотиоцианата (LXV). Дитиофосфатный анион изомеризуется и превращается в соответствующий S-алкиловый эфир [126]:



$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{PSSiMe}_3 + \text{RNCO} \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{POSiMe}_3 \end{array} + \text{RNCS} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$$

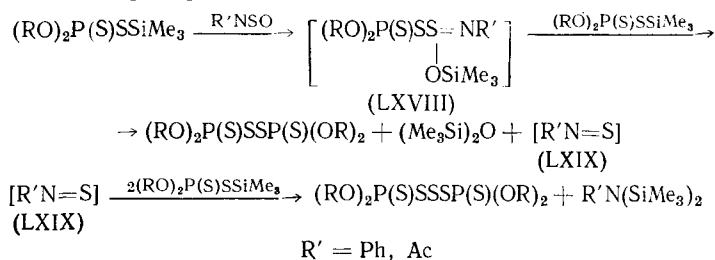
$\text{R} = \text{Ph}, \text{Cl}_3\text{CC}(\text{O}), \text{PhC}(\text{O})$

Дитиокислоты фосфората легко разрывают связь Si—N в молекуле триметилсилилизоаната, и в результате последующих превращений образуются S-тиокарбаомилдитиофосфат (LXVI) и O-силиловый эфир тиофосфорной кислоты (LXVII) [127]:


$$\begin{array}{c} \text{S} \qquad \qquad \qquad \text{S} \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ (\text{RO})_2\text{PSiMe}_3 + \text{R}'\text{NCO} \rightarrow (\text{RO})_2\text{PSR}' + \text{Me}_3\text{SiNCO} \\ \text{R}' = \text{Alk}_3\text{Sn}, \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{P} \end{array}$$
$$\begin{aligned} &(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SH} + \text{PClO} \rightarrow (\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SP} + \text{HCl} + \\ &+ (\text{RO})_2\text{P}(=\text{S})\text{S}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{P} + (\text{HClO})_n \end{aligned}$$
$$\begin{aligned}
 (\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SH} + \text{R}'\text{NSO} &\rightarrow \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}-\text{S}-\text{NHR}' \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array} \right] \xrightarrow{(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}} \\
 &\rightarrow (\text{RO})_2\text{PSSP}(\text{OR})_2 + \text{R}'\text{NH}_2 + \text{SO} \\
 \text{R}' &= \text{Alk, Ar, Ac, (MeO)}_3\text{P}(\text{O})
 \end{aligned}$$

1703

рил)дисульфид, гексаметилдисилоксан и неустойчивый интермедиат (LXIX) тионитрозостроения, который реагирует с двумя молекулами силилдитиофосфата, образуя бис(тиофосфорил)трисульфид и дисилилированный амин [130]:

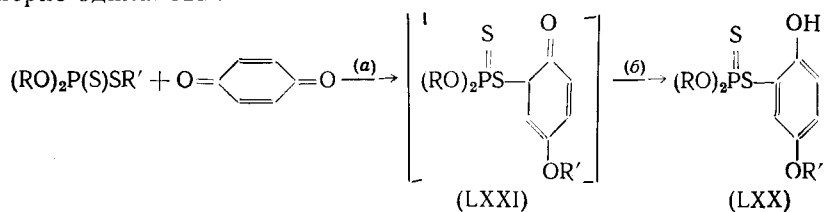


Таким образом, различия в характере реагирования силилдитиофосфатов и дитиокислот с сульфениламинами связаны прежде всего с неодинаковой структурой первоначально образующихся интермедиатов: дитиофосфорные кислоты образуют аддукты с участием связи $S=N$, а силилдитиофосфаты присоединяются по связи $S=O$ молекулы гетерокумулена.

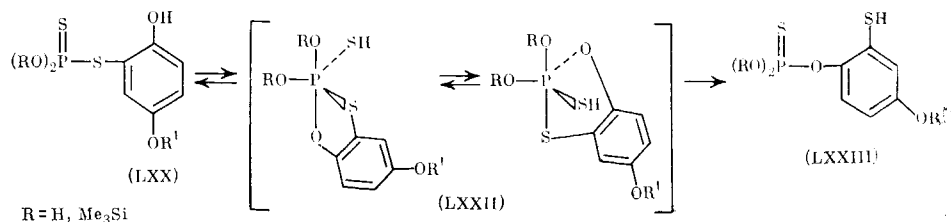
4. Реакции с *n*-хинонами

S-Триметилсилилдитиофосфаты [131], подобно дитиокислотам фосфора [122], способны легко присоединяться к *n*-хинонам, имеющим жестко закрепленное *s*-транс-расположение связей $C=C$ и $C=O$. Реакции с *n*-бензохиноном протекают энергично в отсутствие катализатора и сопровождаются количественным образованием S-арилдитиофосфатов.

Кинетическое исследование этих процессов в различных растворителях с использованием дейтерированных реагентов показало [132], что как дитиокислоты фосфора, так и их силиловые эфиры первоначально образуют с *n*-бензохиноном продукты 1,4-присоединения (LXX). В неполярных малоосновных средах первая стадия этой реакции (а) определяет скорость всего процесса ($(k_H/k_D)=1$ для *n*-бензохинона), поэтому дитиокислоты активнее силилдитиофосфатов. С увеличением степени нуклеофильности растворителей лимитирующим становится перенос протона с ароматического кольца интермедиата (LXXI) на карбонильную группу (стадия (б)) (k_H/k_D) значительно больше единицы). Скорости реагирования дитиофосфатов ($R'=H$ или $SiMe_3$) в этих условиях примерно одинаковы.

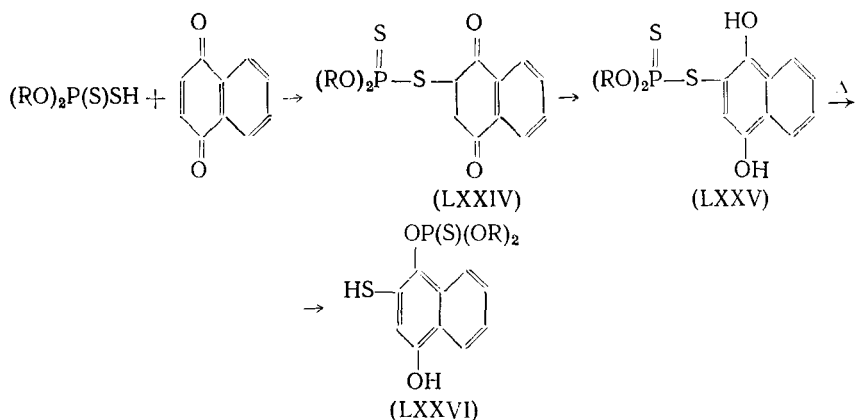


При перегонке в вакууме или нагревании S-арилдитиофосфаты (LXX) изомеризуются в соответствующие моностиофосфаты [131, 132]. Механизм перегруппировки включает промежуточное образование меркаптофосфоранов (LXII):

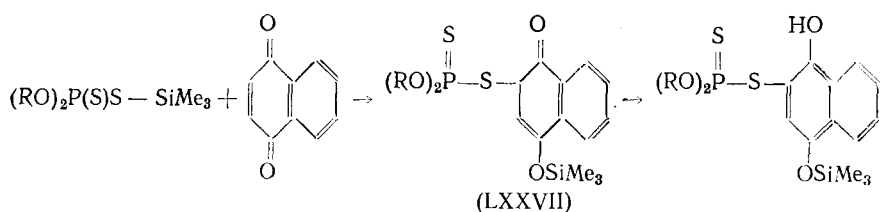


Кинетическое изучение изомеризации [132], протекающей по мономолекулярному механизму, показало, что влияние природы заместителей у атома фосфора определяется совокупностью электронных и стерических факторов и хорошо описывается правилами «оксифосфорановой концепции» [133]. Введение атома фосфора в диоксафосфорановый цикл настолько ускоряет процесс изомеризации, что аддукт дитиофосфатной структуры (LXX) выделить не удастся — сразу образуется монотиофосфат (LXXIII). Подобный эффект связан с низкой энергией промежуточно образующихся спироциклических меркаптофосфоранов (LXXII), $RR=CH(CH_3)CH(CH_3)$. Как известно [133—136], спироциклизация благоприятствует всем прототропным процессам, протекающим с образованием гидроксифосфоранов.

Взаимодействие дитиокислот фосфора и силилдитиофосфатов с *n*-нафтохиноном протекает по схеме, формально аналогичной реакции с *n*-бензохиноном. Однако детальный анализ временных изменений ИК-спектров смеси растворов *n*-нафтохинона и дитиокислоты в CCl_4 свидетельствует о том, что первоначально образуется продукт присоединения по связи $C=C$ хинона (LXXIV), который постепенно превращается в дитиофосфорилированный дигидроксинафталин (LXXV) [137]. В жестких условиях ($100^\circ C$) дитиофосфат изомеризуется в монотиофосфат (LXXVI) [132]:



В случае силилдитиофосфатов промежуточным является продукт 1,4-присоединения (LXXVII), аналогично реакции с *n*-бензохиноном:



Следовательно, механизм реакций дитиокислот фосфора с *n*-хинонами зависит от строения неопределенного реагента; силилдитиофосфаты во всех случаях первоначально образуют 1,4-аддукты.

* * *

Подводя итог рассмотрению реакционной способности кремнийорганических производных фосфора в реакциях присоединения, следует отметить, что введение триалкилсилильной группировки в молекулу фосфорсодержащих систем вносит существенные, подчас кардинальные изменения в характер протекания Ад-процессов. Знание и целенаправленное использование специфики химического поведения фосфоркремне-

вых реагентов позволяет успешно синтезировать новые типы элементо-органических соединений, что способствует развитию и взаимопроникновению химии фосфора и химии кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисов С. Н., Воронков М. Г., Лукевиц Э. Я. Химия кремнийорганических производных фосфора и серы. Л.: Химия, 1968.
2. Hata T., Sekine M. Synth. Org. Chem. Japan, 1981, v. 39, p. 918.
3. Новикова З. С., Машонина С. Н., Луценко И. Ф. Ж. общ. химии, 1971, т. 41, с. 2110.
4. Новикова З. С., Луценко И. Ф. Там же, 1970, т. 40, с. 2129.
5. Новикова З. С., Машонина С. Н., Сапожникова Т. А., Луценко И. Ф. Там же, 1971, т. 41, с. 2622.
6. Нестеров Л. В., Крепышева Н. Е., Сабиров Р. А., Романова Г. Н. Там же, 1971, т. 41, с. 2449.
7. Новикова З. С., Машонина С. Н., Луценко И. Ф. В сб.: Химия и применение фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1974, с. 86.
8. Пудовик А. Н., Газизов Т. Х., Сударев Ю. И. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 2086.
9. Кибардин А. М., Газизов Т. Х., Пудовик А. Н. В сб.: Химия элементоорганических соединений. Л.: Наука, 1976, с. 167.
10. Evans D. A., Hurst K. M., Truesdale L. K., Takaes J. M. Tetrahedron Letters, 1977, p. 2495.
11. Evans D. A., Hurst K. M., Takaes J. M. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 3467.
12. Кирби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора. М.: Мир, 1971, с. 53.
13. Brook A. G. Acc. Chem. Res., 1974, v. 7, p. 77.
14. Corriu P. J. P., Guerin C. Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 2467.
15. Пудовик А. Н., Сударев Ю. И., Пашилкин А. П., Коваленко В. И., Кибардин А. М., Газизов Т. Х. Докл. АН СССР, 1974, т. 218, с. 359.
16. Евдаков В. П., Мизрах Л. И., Сандалова Л. Ю. Там же, 1965, т. 162, с. 573.
17. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Альфонсов В. А. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 939.
18. Evans D. A., Takaes J. M., Hurst K. M. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 371.
19. Hata T., Hashizume A., Nakajima M., Sekine M. Tetrahedron Letters, 1978, p. 363.
20. Sekine M., Nakajima M., Hata T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1982, v. 55, p. 218.
21. Hata T., Sekine M. Synth. Org. Chem. Japan, 1981, v. 39, p. 918.
22. Пудовик А. Н., Самитов Ю. Ю., Кибардина Л. К., Пудовик М. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 211, с. 1128.
23. 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.
24. Пудовик М. А., Медведева М. Д., Кибардина Л. К., Пудовик А. Н. Там же, 1975, т. 45, с. 941.
25. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Альфонсов В. А., Гирфанова Ю. Н. Там же, 1975, т. 45, с. 1641.
26. Пудовик М. А., Кибардина Л. К., Пестова Т. А., Медведева М. Д., Пудовик А. Н. Там же, 1975, т. 2568.
27. 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.
28. Pudovik A. N., Kowalowa I. W., Romanov G. W., Nasmutdinov P. J. Phosphorus, 1975, v. 5, p. 105.
29. Пудовик А. Н., Романов Г. В., Назмутдинов Г. В. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 257.
30. Коновалова И. В., Бурнаева Л. А., Сайфуллина Н. Ш., Пудовик А. Н. Там же, 1976, т. 46, с. 18.
31. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Замалетдинова Г. У. Там же, 1973, т. 43, с. 680.
32. Sekine M., Hata T. Chem. Commun., 1978, p. 285.
33. Газизов Т. Х., Кибардин А. М., Пашилкин А. П., Сударев Ю. И., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 679.
34. Пудовик А. Н., Кибардин А. М., Пашилкин А. П., Сударев Ю. И., Газизов Т. Х. Там же, 1974, т. 44, с. 522.
35. Газизов Т. Х., Кибардин А. М., Пудовик А. Н. Там же, 1976, т. 46, с. 926.
36. Sekine M., Nakajima M., Hata T. J. Org. Chem., 1981, v. 46, p. 4030.
37. Арбузов Б. А., Полежаева Н. А. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 933.
38. Коновалова И. В., Пудовик А. Н. Там же, 1972, т. 41, с. 799.
39. Овчинников В. В., Евстафьева Ю. Г., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1983, т. 53, с. 1923.
40. Пудовик А. Н., Газизов Т. Х., Кибардин А. М. Там же, 1975, т. 45, с. 2094.
41. Офицерова Э. Х., Иванова О. Е., Офицеров Е. Н., Коновалова И. В., Пудовик А. Н. Там же, 1981, т. 51, с. 505.
42. Sekine M., Futatsugi T., Hata T., Cramer F. J. Org. Chem., 1982, v. 47, p. 3453.
43. Sekine M., Okimoto K., Hata T. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 1001.
44. Sekine M., Okimoto K., Yamada K., Hata T. J. Org. Chem., 1981, v. 46, p. 2097.
45. Газизов Т. Х., Сударев Ю. И., Кибардин А. М., Белялов Р. У., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 8.
46. Кибардин А. М., Газизов Т. Х., Грязнов П. И., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1095.

47. Коновалова И. В., Бурнаева Л. А., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 2567.
48. Пудовик А. Н., Романов Г. В., Назмутдинов Р. Я. Там же, 1974, т. 44, с. 226.
49. Volkholz M., Stelzerand O., Schmutzler R. Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 890.
50. Gibson J. A., Roschenthaler G.-V., Schmutzler R. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 919.
51. Neilson R. H., Goebel D. W. Chem. Commun., 1979, p. 769.
52. Roschenthaler G. V., Sanerbreu K., Schmutzler R. Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 3105.
53. Орлов Н. Ф., Кауфман Б. Л. Ж. общ. химии, 1968, т. 38, с. 1842.
54. Sekine M., Hata T. Chem. Commun., 1978, p. 285.
55. Альфонсов В. А., Гирфанова Ю. Н., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 19.
56. Пудовик М. А., Кибардина Л. К., Медведева М. Д., Пудовик А. Н. Там же, 1979, т. 49, с. 988.
57. Арбузов Б. А., Тудрий Г. А. Там же, 1981, т. 51, с. 467.
58. Okamoto Y., Sakurai H. Synthesis, 1982, p. 497.
59. Пудовик А. П., Батыева Э. С., Замалетдинова Г. У. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 947.
60. Liotta D., Sunay V., Ginsberg S. J. Org. Chem., 1982, v. 47, p. 2227.
61. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Замалетдинова Г. У., Аношина Н. П., Кондранина В. З. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 953.
62. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Замалетдинова Г. У. Там же, 1975, т. 45, с. 940.
63. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Замалетдинова Г. У. Там же, 1972, т. 42, с. 2577.
64. Пудовик А. Н., Романов Г. В., Назмутдинов Р. Я. Там же, 1979, т. 49, с. 1942.
65. Гареев Р. Д., Борисова Е. Е., Шермергорн И. М. Там же, 1975, т. 45, с. 944.
66. Гареев Р. Д., Логинова Г. М., Самитов Ю. Ю., Пудовик А. Н. Там же, 1977, т. 47, с. 2663.
67. Борисова Е. Е., Гареев Р. Д., Шермергорн И. М. Там же, 1980, т. 50, с. 2215.
68. Борисова Е. Е., Гареев Р. Д., Гусева Г. А., Шермергорн И. М. Там же, 1975, т. 45, с. 943.
69. Лебедев Е. П., Пудовик А. Н., Цыганов Б. Н., Назмутдинов Р. Я., Романов Г. В. Там же, 1977, т. 47, с. 765.
70. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Офицеров Е. Н. Там же, 1975, т. 45, с. 2095.
71. Воронков М. Г., Мармур М. З., Долгов О. Н., Пестунович В. А., Покровский Е. И., Попел Ю. И. Там же, 1971, т. 41, с. 1987.
72. Пудовик А. Н., Романов Г. В., Назмутдинов Р. Я. Там же, 1977, т. 47, с. 555.
73. Zon J. Pol. J. Chem., 1981, v. 55, p. 643.
74. Зимин М. Г., Бурилов А. Р., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 2140.
75. Sekine M., Yamagata H., Hata T. Tetrahedron Letters, 1979, p. 375.
76. Нестеров Л. В., Александрова Н. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 971.
77. Нифантьев Э. Е. Химия фосфорорганических соединений. М.: Изд. МГУ, 1971, с. 37.
78. Луценко И. Ф. В сб.: Химия и применение фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1974, с. 172.
79. Пономарев С. В., Москаленко А. И., Луценко И. Ф. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 296.
80. Батыева Э. С., Гирфанова Ю. Н., Замалетдинова Г. У., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 455.
81. Sekine M., Yamagata H., Hata T. Tetrahedron Letters, 1979, p. 3013.
82. Issleib K., Walther B. J. Organometal. Chem., 1970, v. 22, p. 375.
83. Марковский Л. Н., Романенко В. Д., Рубан А. В., Волков Г. И. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 1668.
84. Mikaiyama T., Nambu H., Okamoto M. J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 3651.
85. Пудовик А. Н., Гареев Р. Д. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 235.
86. Гареев Р. Д., Пудовик А. Н. Там же, 1976, т. 46, с. 1717.
87. Гареев Р. Д. Там же, 1975, т. 45, с. 2557.
88. Gibbs D. E. Tetrahedron Letters, 1977, p. 679.
89. Volkholz M., Stelzer O., Schmutzler R. Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 890.
90. Wibburn J. C., Wisian-Neilson P., Neilson C. H. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 1429.
91. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. New York: Cornell University Press, 1948.
92. Ebsworth E. A. V. Organometallic Compounds of the Group IV Elements. The Bond to Carbon, v. 6/Ed. by M. Diarmid. New York: Marcel Dekker, 1968.
93. Егорочкин А. Н., Вязанкин Н. С., Хоршев С. Я. Успехи химии, 1972, т. 41, с. 828.
94. Craig D. P., Maccoll A., Nyholm R. S., Orgel L. E., Sutton L. E. J. Chem. Soc., 1954, p. 332.
95. Jaffer H. H. J. Phys. Chem., 1954, v. 58, p. 185.
96. Джаффе Г. Успехи химии, 1957, т. 26, с. 1060.
97. Рейсхфельд В. О., Евдокимов А. М. В сб.: Химия и применение кремнийорганических соединений. Л.: Наука, 1971, с. 87.
98. Егоров Ю. П. Теорет. и эксперим. химия, 1965, т. 1, с. 30.
99. Егорочкин А. Н., Хоршев С. Я. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 1863.
100. Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Муслин Д. В., Васильевская Н. С. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, с. 1118.
101. Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976.

102. Андрианов К. А., Сырцова Ж. С., Копылов В. М., Филимонова М. И. Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 218.
103. West R., Whalley L. S., Lake K. J. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 761.
104. Gibbon G. A., Wang J. T., Van Dyke H. Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 1989.
105. Шевченко С. Г., Бродская Э. И., Фролов Ю. Л., Склянова А. М., Мирсков Р. Г., Воронков М. Г. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 1925.
106. Chojnowski J., Cypryk M., Michalski J. J. Organometal. Chem., 1981, v. 215, p. 355.
107. Газизов Т. Х., Карелов А. А., Сударев Ю. И., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1983, т. 53, с. 276.
108. Каргин Ю. М., Никитин Е. В., Паракин О. В., Романов Г. В., Пудовик А. Н. Докл. АН СССР, 1978, т. 242, с. 1108.
109. Никитин Е. В., Игнатьев Ю. А., Малаев В. Т., Ромахин А. С., Паракин О. В., Романов Г. В., Каргин Ю. М., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1983, т. 53, с. 233.
110. Brazior I.-F., Haualla D., Wolf R. Bull. Soc. chim. France, 1970, p. 1089.
111. Соммер Л. Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений. М.: Мир, 1966.
112. Brook A. G. Acc. Chem. Res., 1974, v. 7, p. 77.
113. Минкин В. И., Олехнович Л. П., Жданов Ю. А. Молекулярный дизайн таутомерных систем. Ростов: Изд-во Рост. ун-та, 1977.
114. Kuchen W., Steinberger H. Z. anorg. allgem. Chem., 1975, B. 413, S. 266.
115. Halege G., Kuchen W., Steinberger H. Z. Naturforsch., 1974, B. 29b, S. 349.
116. Olah G. A., Narang S. C. Tetrahedron, 1982, v. 38, p. 2225.
117. Кутырев Г. А., Кутырев А. А., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, с. 616.
118. Землянский Н. Н., Бачинский Т. П. Ж. общ. химии, 1968, т. 38, с. 2086.
119. Oae S., Nakanishi A., Tsuyimoto N. Chem. and Ind., 1972, p. 575.
120. Кутырев Г. А., Нургаалиева А. А., Кутырев А. А., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 520.
121. Черкасов Р. А. В сб.: Строение и реакционная способность органических соединений/Под ред. Б. А. Арбузова. М.: Наука, 1978, с. 107.
122. Пудовик А. Н., Гурьянова И. В., Ишмаева Э. А. В сб.: Реакции и методы исследования органических соединений. М.: Химия, 1968, т. 19.
123. Eaborn C. J. Chem. Soc., 1950, p. 3077.
124. Кутырев Г. А., Кутырев А. А., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 2738.
125. Кашина Н. В., Кутырев Г. А., Липатова И. П., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Там же, 1974, т. 44, с. 504.
126. Кутырев Г. А., Лыгин А. В., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Там же, 1982, т. 52, с. 501.
127. Кутырев Г. А., Нигаметзянов Р. Т., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Там же, 1979, т. 49, с. 724.
128. Кутырев Г. А., Лыгин А. В., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Там же, 1983, т. 53, с. 1213.
129. Кутырев Г. А., Маврин В. Ю., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1402.
130. Кутырев Г. А., Лыгин А. В., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1983, т. 53, с. 649.
131. Кутырев Г. А., Кутырев А. А., Исламов Р. Г., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, с. 601.
132. Kutyrer G. A., Kutyrer A. A., Cherkasov R. A., Pudovik A. N. Phosphorus and Sulfur, 1982, v. 13, p. 135.
133. Ramirez F., Ugi I. Bull. Soc. chim. France, 1974, p. 453.
134. Черкасов Р. А., Овчинников В. В., Пудовик М. А., Пудовик А. Н. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 1305.
135. Ramirez F., Nowakowski M., Marecek I. F. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 4515.
136. Segall Y., Granoth J. Ibid., 1978, v. 100, p. 5131.
137. Кутырев Г. А., Исламов Р. Г., Лыгин А. В., Ягфарова Л. М., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1983, т. 53, с. 645.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина