

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 непредельным 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.

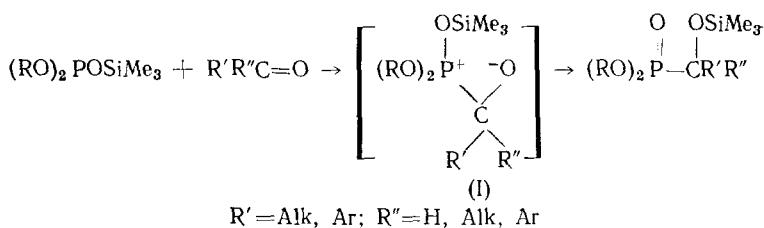
В литературе практически отсутствуют обзоры, посвященные реакционной способности фосфоркремниевых соединений. В монографии Воронкова и сотр. [1] и в работе японских исследователей [2] суммированы данные, касающиеся синтеза кремнийорганических производных фосфора и некоторых реакций силилфосфитов, которые 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. Приведено, где это возможно, сравнение реакционной способности силированных 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

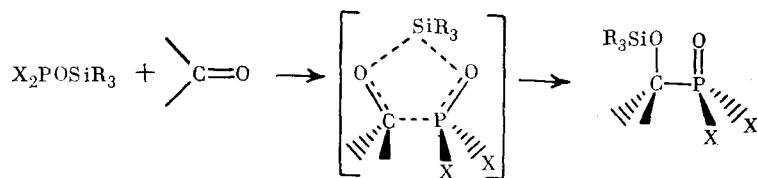
#### 1. Реакции с альдегидами и кетонами

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

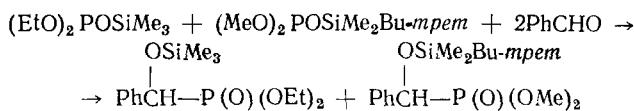


Полагают [6, 9–11], что реакция начинается нуклеофильной атакой атома фосфора на карбонильный углерод с образованием промежуточного биполярного иона (I). В пользу этой схемы свидетельствует то, что более нуклеофильный триметилсилилдибутилфосфинит присоединяется к уксусному альдегиду легче, чем триметилсилилдиэтилфосфит, 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]:

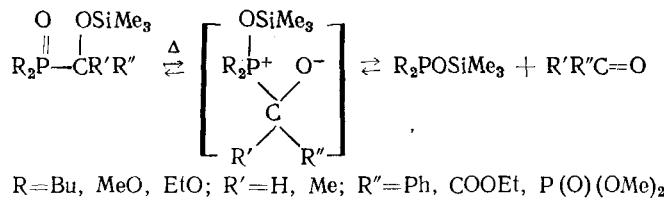


Данные «кросс-эксперимента» с участием эквимольных количеств trimethylsilyldiethylphosphite, dimethyl-*tert*-butylsilyldimethylphosphite и двух эквивалентов бензальдегида подтверждают внутримолекулярный характер миграции атома кремния [10]:

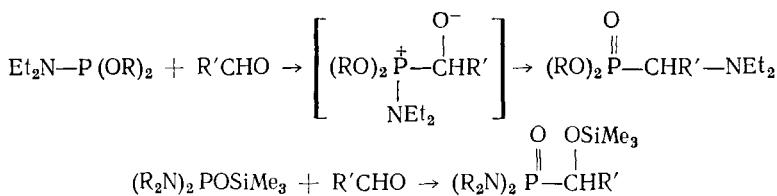


При этом с увеличением стерической загруженности атома кремния скорость присоединения уменьшается. Внедрение триалкилфосфитов по карбонильной группе осуществляется в результате межмолекулярного алкильного переноса [12].

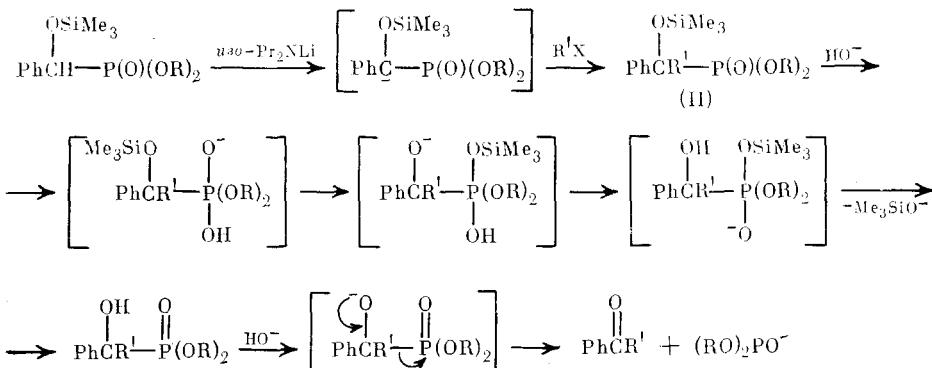
Аддукты, полученные взаимодействием силилфосфитов с ароматическими альдегидами и кетонами, термически нестабильны и при нагревании распадаются на исходные соединения [15]. Разложение  $\alpha$ -треметилсилоксиfosфонатов в направлении, обратном реакции Арбузова, ускоряется с ростом нуклеофильности фосфорильного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



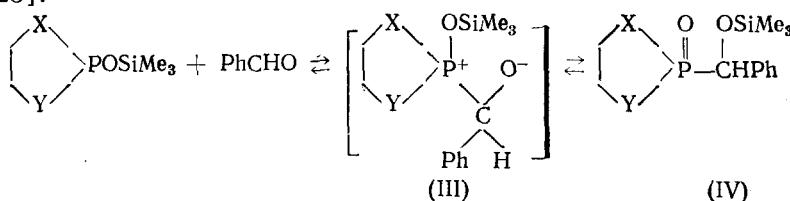
В отличие от диалкиламидофосфитов, которые реагируют с альдегидами, образуя  $\alpha$ -аминофосфонаты [16], триметилсилил-бис-(диалкиламидо)fosфиты дают  $\alpha$ -триметилсилоксифосфонаты [11, 17, 18]:



Аддукты силилфосфитов с альдегидами в последнее время широко используются в синтезе несимметричных кетонов [19–21]. Легкий разрыв связи Р—С в соединении (II), полученным алкилированием сравнительно кислого  $\alpha$ -атома водорода  $\alpha$ -триметилсилоксибензилфосфоната, промотируется сигматропными переходами  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группы в процессе нуклеофильной атаки гидроксил-аниона на атом фосфора:



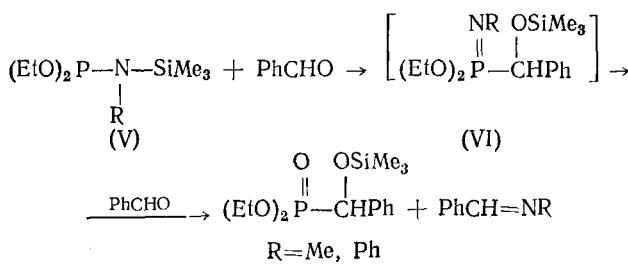
При взаимодействии 2-алкокси(алкил)-1,3,2-оксазафосфоланов с карбонильными соединениями расщепляется связь Р—N и образуются 1,4,2-оксазафосфоринаны [22]. В отличие от этого, в реакциях 2-силокси-производных 1,3,2-дигетерофосфоланов с бензальдегидом циклические фрагменты сохраняются. Реакция носит равновесный характер, и при нагревании  $\alpha$ -триметилсилоксифосфонат распадается на исходные вещества [23]:



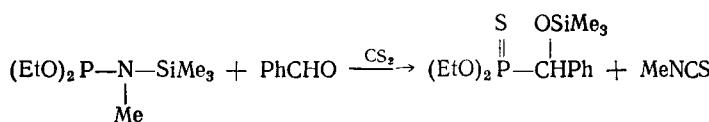
a)  $X=Y=O$ ; б)  $X=NMe$ ,  $Y=O$ ; в)  $X=NPh$ ,  $Y=O$ ; г)  $X=Y=NBu$

Два варианта взаимной ориентации молекул бензальдегида и окса-  
зафосфоланов в интермедиатах (IIIб, в) обусловливают образование  
диастереоизомерных циклических  $\alpha$ -триметилсилоксибензилфосфона-  
тов (IV).

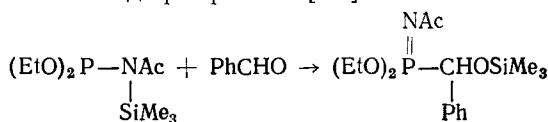
Иначе протекает взаимодействие N-триметилсиламидов фосфористых кислот (V) с бензальдегидом [24, 25]. Имиофосфонат (VI), образующийся в результате нуклеофильного присоединения амидоfosфита по карбонильной группе, энергично реагирует со второй молекулой бензальдегида, приводя к  $\alpha$ -триметилсиликсилензилфосфонату и бензаль-имину:



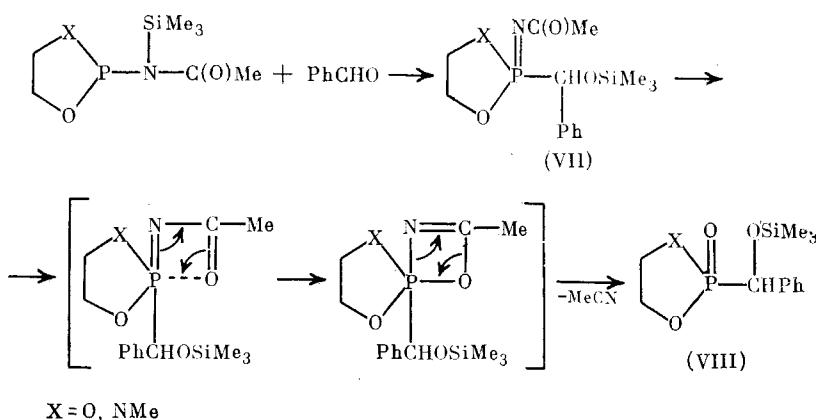
В присутствии сероуглерода промежуточный имидофосфонат (VI) превращается в тиофосфонат [24]:



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

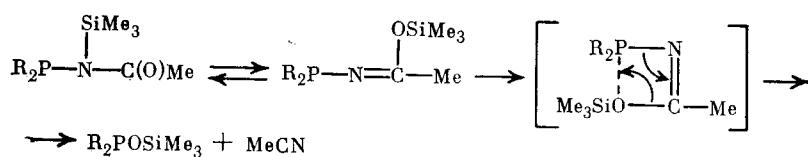


В случае 2-(N-ацетил-N-триметилсилиламида)-1,3,2-дигетерофосфоланов реакция с бензальдегидом приводит к образованию циклического  $\alpha$ -триметилсилоксибензилфосфоната [23]:



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) ( $X=NMe$ ). Взаимодействие 2-(N-ацетил-N-триметилсилиламида)-3-метил-1,3,2-оксазафосфолана с бензальдегидом приводит к устойчивому в обычных условиях имидофосфонату (VII), который при нагревании до 65°С превращается в фосфонат (VIII). В ряду производных диоксафосфолана ( $X=O$ ) имидофосфонат не удается зафиксировать даже при низкой температуре [23]. Подобная перегруппировка диэтил- $\alpha$ -триметилсилилксилазилимидофосфоната осуществляется лишь при 135°С.

Наличие ацетильного и триметилсилильного заместителей у атома азота существенно понижает термическую устойчивость амидафосфита. Миграция  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группы N-ацетил-N-триметилсилиламидафосфита на карбонильный кислород промотирует протекание внутримолекулярного нуклеофильного замещения у фосфора и образованием силилфосфитов и ацетонитрила [26, 27]:



Распад N-силированных ацетамидопроизводных трехвалентного фосфора зависит от природы заместителей R при электрофильном центре и по данным дифференциального 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]

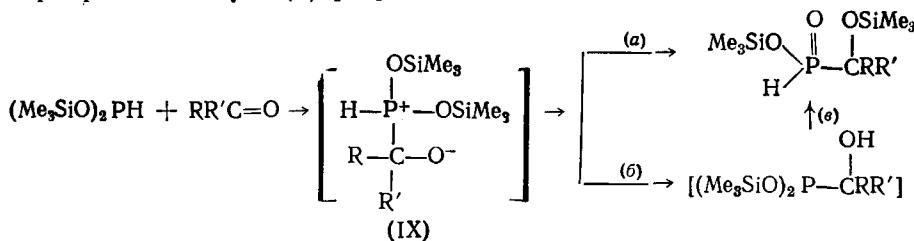
Ac

$R_2$	$T_H, ^\circ C$	$T_M, ^\circ C$
$-OCH_2CH_2O-$	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 <sub>2</sub> *		

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

\* Устойчив до 200°С.

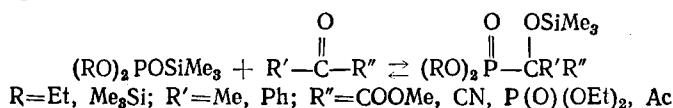
Присоединение бис-(триметилсилил)гипофосфита к альдегидам и кетонам приводит к триметилсилил-( $\alpha$ -триметилсилокси)алкилфосфонитам с сохранением связи P—H [28, 29]. Первоначально образующийся биполярный ион (IX) может стабилизироваться путем миграции Me<sub>3</sub>Si-группы, что приводит к конечному продукту реакции (путь (a)); возможен также внутримолекулярный перенос протона (путь (б)) и последующая перегруппировка промежуточного O,O-бис-(триметилсилил)- $\alpha$ -оксиалкилфосфонита по пути (в) [29]:



## 2. Взаимодействие с карбонильными соединениями, содержащими электроноакцепторные заместители

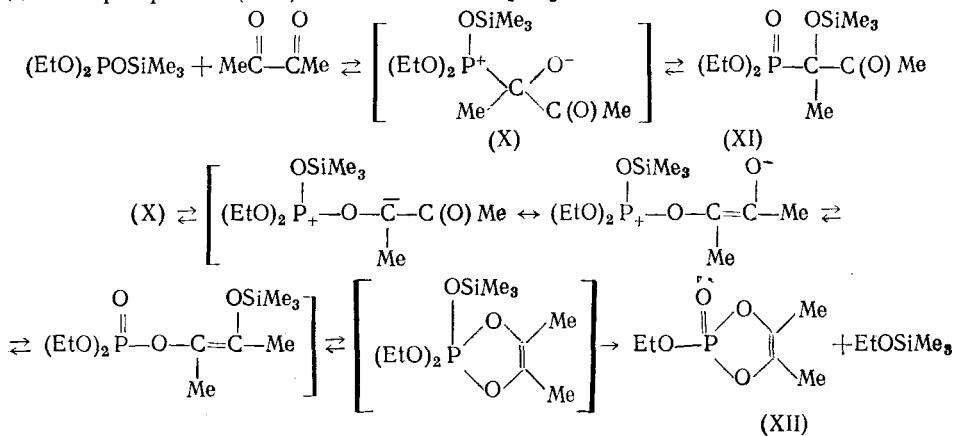
Введение электроноакцепторных заместителей к карбонильной группе не только увеличивает реакционную способность карбонильного соединения в реакциях с кремнийорганическими производными трехвалентного фосфора, но во многих случаях существенно влияет и на направление их взаимодействия.

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

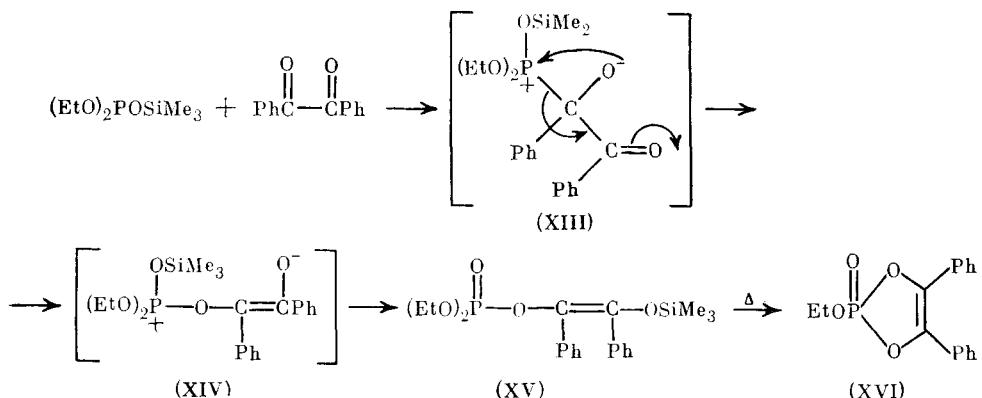


Эти реакции, как правило, носят обратимый характер. Однако при длительном нагревании аддуктов могут протекать и иные процессы. Так, из триметилсилиддиэтилфосфита и диацетила в результате силилтропных превращений и фосфонат-фосфатной перегруппировки образуются

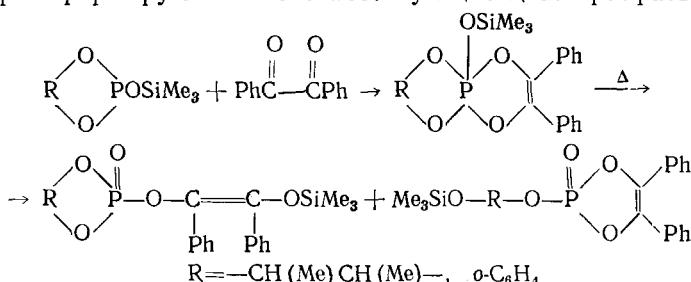
диоксафосфолен (XII) и этоксисилан [35]:



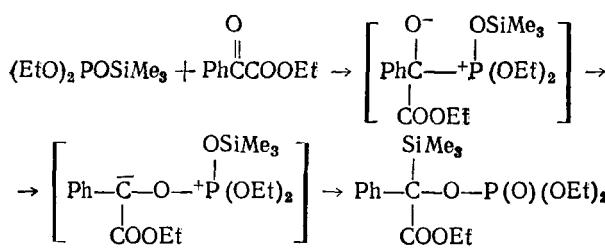
Стабилизация биполярного интермедиата может осуществляться путем внутримолекулярного переноса триметилсилильной или фосфорильной группы. Соотношение скоростей этих конкурирующих процессов зависит от строения карбонильного реагента. В случае диацетата  $\alpha$ -силоксифосфонат (XI) является кинетически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



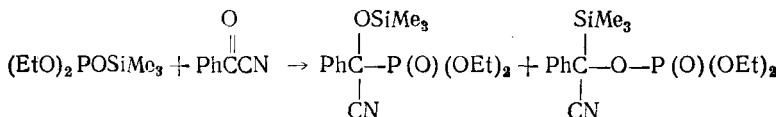
Характерное для взаимодействия 1,3,2-дигетерофосфоланов с дикарбонильными соединениями образование *спиро*-фосфорановых структур [37, 38] наблюдается и в реакции 2-триметилсилокси-1,3,2-диоксафосфоланов с бензилом [39]. При низкой температуре ( $-40 \div -50^\circ\text{C}$ ) образуются силилированные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



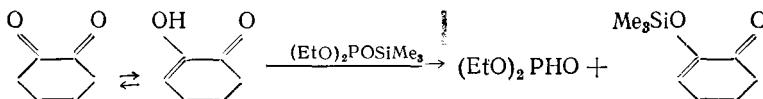
Продукт фосфатного строения выделен и в реакции силилфосфитов с эфиром бензоилмуравьиной кислоты [30]:



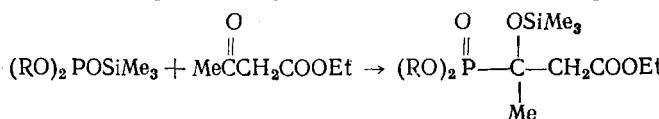
Оба направления стабилизации — миграция  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группы и фосфонат-фосфатная перегруппировка — реализуются в реакции с нитрилом бензоилмуравьиной кислоты [30]:



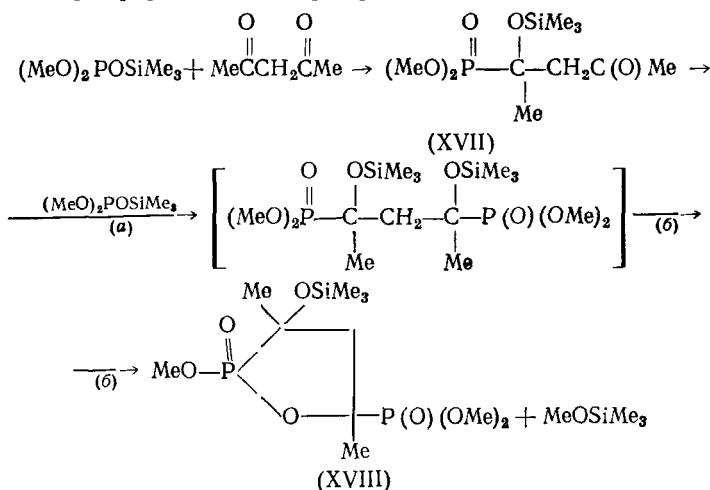
Попытка получить продукт присоединения триметилсилилдиэтилфосфита к 1,2-циклогександиону оказалась безуспешной. В результате реакции количественно образуются диэтилфосфористая кислота и 2-три-метилсилоксициклогексенон, т. е. дикетон реагирует в енольной форме [40]:



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

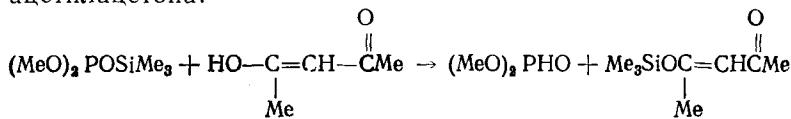


В реакции ацетилацетона наряду с  $\alpha$ -силоксифосфонатом (XVII) выделен 5-диалкилфосфорил-1,2-оксафосфолан (XVIII) [41]:

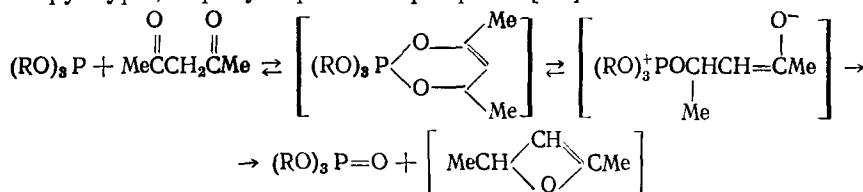


Преимущественное образование единственного диастереомера 1,2-оксафосфолана (XVIII) объясняют [41] стереоспецифичностью атаки силилфосфита на карбонильную группу аддукта 1 : 1 (стадия (a)), а также стереоспецифичностью процесса циклизации (b), поскольку в переходном состоянии у взаимодействующих атомов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

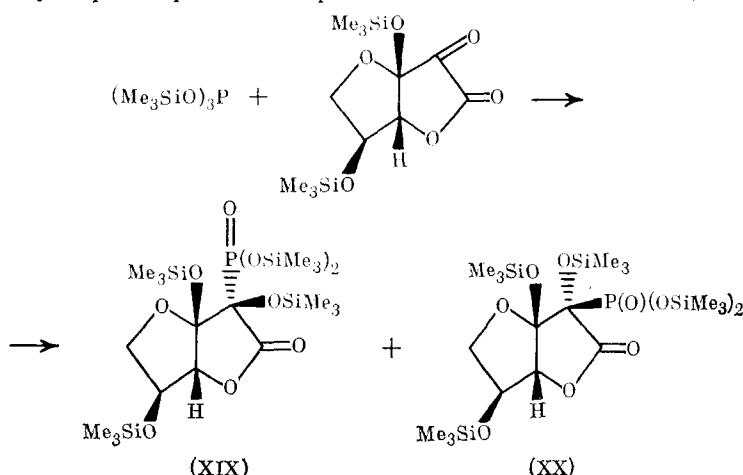
Отмечено и другое направление взаимодействия — силирирование енола ацетилацетона:



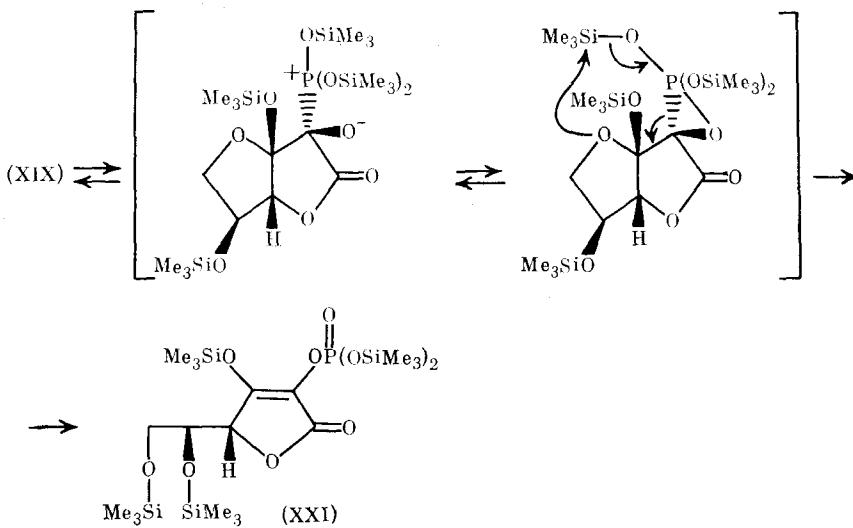
Триалкилфосфиты, в отличие от силилфосфитов, реагируют с ацетил-ацетоном и ацетоуксусным эфирем через промежуточные фосфорановые структуры, образуя триалкилфосфаты [41]:



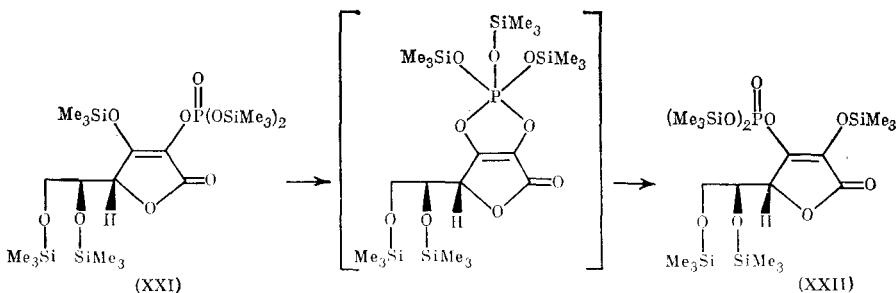
Конформационные особенности бициклических  $\alpha$ -кетолактонов обуславливают возможность образования диастереомерных фосфонатов (XIX), (XX) в результате нуклеофильной атаки силилфосфита на карбонильный углерод с разных сторон плоскости лактонового цикла [42]:



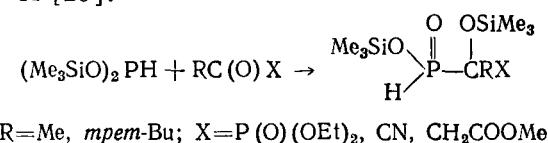
Аддукты (XIX), (XX) при нагревании изомеризуются в 2-О-фосфат (XXI). При этом диастереомер (XIX), являющийся продуктом атаки силилфосфита на карбонильную группу с тыльной стороны плоскости цикла, претерпевает термическую перегруппировку быстрее, чем изомер (XX). Это вызвано благоприятными условиями для формирования шестичленного циклического переходного состояния:



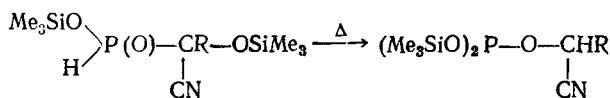
Превращение фосфоната (XX) в 2-O-фосфат (XXI), очевидно, включает распад (XX) на исходные соединения и последующее образование диастереомера (XIX), пиролиз которого приводит к фосфату (XXI). В процессе термической перегруппировки осуществляется также изомеризация 2-O-фосфата (XXI) в 3-O-фосфат (XXII)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



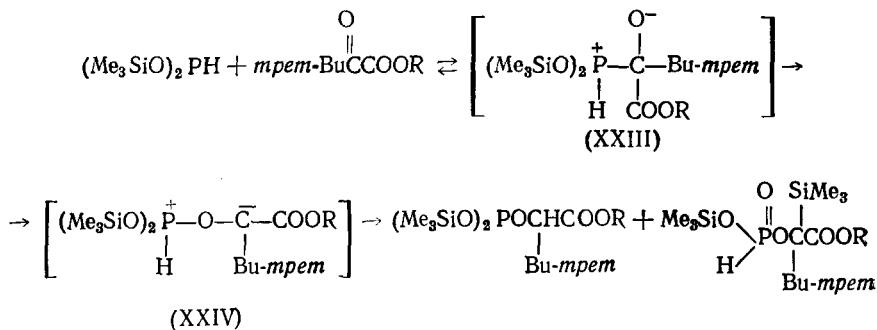
*бис*- (Триметилсилил)гипофосфиты присоединяются по карбонильной группе кетофосфонатов, кетонитрилов и ацетоуксусного эфира с сохранением связи Р—Н [29]:



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

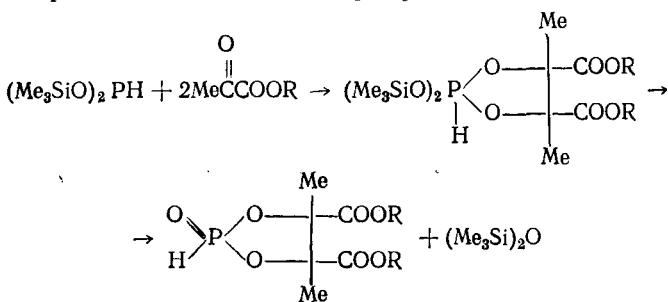


Увеличение стерической нагруженности карбонильного углерода в эфирах триметилпировиноградной кислоты в сочетании с акцепторным влиянием карбальковильной группы способствует протеканию перегруппировки промежуточного биполярного иона с Р—С-связью (XXIII) в ион с Р—О—С-связью (XXIV). При этом стабилизация интермедиата осуществляется путем миграции протона или  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группы на карбонийный центр [29].



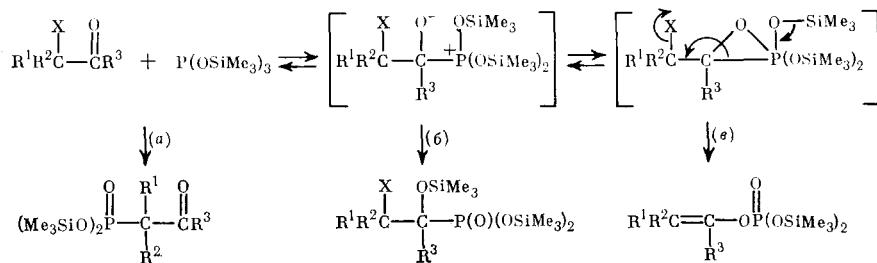
Взаимодействие силилгипофосфита с эфирами пировиноградной кислоты приводит к 2,2-бис(триметилсилокси)-2-гидро-4,5-диметил-4,5-дикарбальковси-1,3,2-диоксафоланам с пятикоординированным атомом фосфора, которые медленно превращаются в 2-гидро-2-оксо-4,5-ди-

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



### 3. Взаимодействие с галогенсодержащими карбонильными соединениями

В реакциях триалкилфосфитов с  $\alpha$ -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  $\alpha$ -галогензамещенными альдегидами и кетонами — присоединение по  $C=O$ -группе с образованием  $\alpha$ -триметилсиликатных производных (направление (б)) [43, 44]. Вместе с тем в случае фенацилгалогенидов,  $\alpha$ -галогенацетатов и эфиров  $\alpha$ -галогенированной кислоты выделены продукты реакций Арбузова (направление (а)) и Перкова (направление (в)) [36, 43, 44]:



Предложена [43] общая схема процесса, которая включает первоначальное образование биполярного интермедиата и последующий быстрый внутримолекулярный перенос  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группы на О-анионный центр. Акцепторные заместители (Ph, COOR) у C=O-группы способствуют протеканию фосфонат-фосфатной перегруппировки и образованию продуктов реакции Перкова. Электронодонорная алcoxигруппа в  $\alpha$ -галогенацетатах подавляет процесс присоединения силилфосфитов по карбонильной группе — реализуется только прямое замещение галогена с образованием карбаллоксиалкилфосфонатов (реакция Арбузова).

Интересный результат получен в реакции  $\alpha$ -бромэтилтритиметилсилкетона с *трис*(триметилсилил)fosфитом [44]. Быстрая 1,2-миграция триметилсilyльной группы на отрицательно заряженный кислород биполярного интермедиата (XXV) опережает 1,4-силilotропный переход и фосфонат-fosфатную перегруппировку. Последующее  $\beta$ -эlimинирование бромид-иона приводит к смеси *Z*- и *E*-фосфонатов (XXVI):

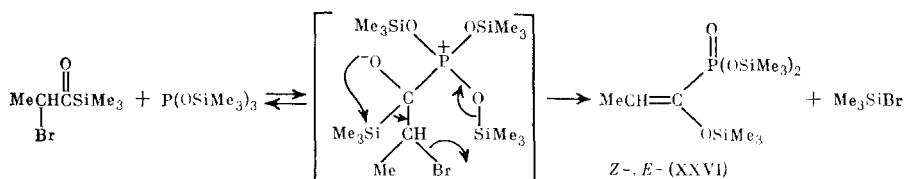


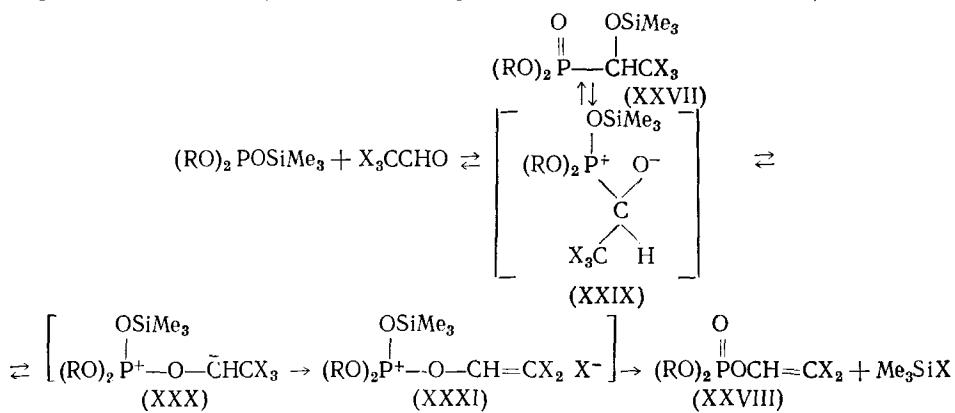
ТАБЛИЦА 2

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

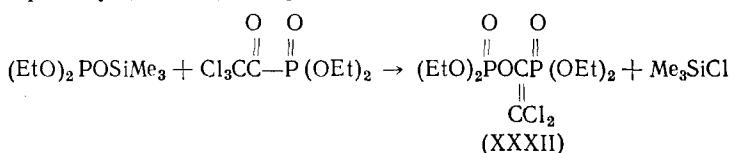
$XCH_2C(O)Me$	$(EtO)_3P$	$(EtO)_2POSiMe_3$	$EtOP(OSiMe_3)_2$	$P(OSiMe_3)_3$
$X=C1$	A< $\Pi$	Ad	Ad	Ad
$X=Br$	A~ $\Pi$	A< $\Pi$	Ad	Ad

Характерной особенностью химического поведения силилфосфитов в реакциях с различными карбонильными соединениями, в том числе и  $\alpha$ -галогенсодержащими, является способность легко присоединяться по  $C=O$ -группе. Этим, как было показано выше, силилфосфиты существенно отличаются от триалкилфосфитов. Одна из причин подобной активности силилфосфитов в процессах карбонильного присоединения заключается в возможности формирования пятичлененного циклического переходного состояния стадии переноса триметилсилильной группы на О-анионный центр биполярного интермедиата с образованием  $\alpha$ -три-метилсилиоксиалкилфосфонатов. 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-fosфатной перегруппировки. Последовательное введение триметилсилильных групп в молекулу фосфита приводит к изменению направления реакции: карбонильное присоединение становится доминирующим уже в случае *bis*(триметилсилил)этилфосфита [44]. Тенденция к присоединению по карбонильной группе хлорацетона выражена в большей степени, чем в реакции бромацетона (табл. 2).

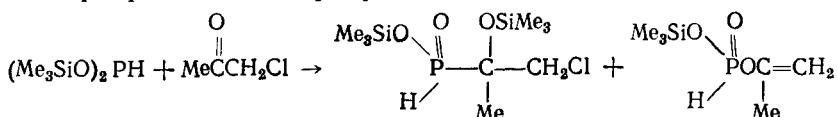
В тех случаях, когда возможно образование  $\alpha$ -силоксифосфонатов и винилфосфатов, присоединение по карбонильной группе является кинетически контролируемым процессом, а реакция Перкова осуществляется в условиях термодинамического контроля. Так, взаимодействие силилфосфитов с тригалогенациетальдегидом 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]:



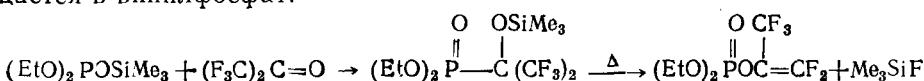
Реакция триметилсилилдиэтилфосфита с трихлорацетилфосфонатом протекает по аналогичной схеме и приводит к непредельному фосфорилоксифосфонату (XXXII) [47]:



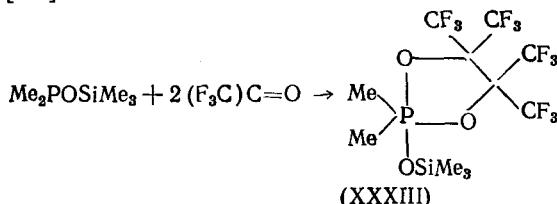
бис(Триметилсilyл)гипофосфит реагирует с хлорацетоном, образуя  $\alpha$ -силоксифосфонат и винилфосфат [29, 48]:



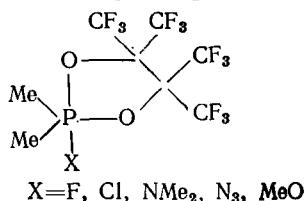
Различные направления взаимодействия отмечены и для реакций триметилсilyлдиэтилфосфита и триметилсilyлдиметилфосфината с гексафторацетоном. В первом случае авторы [15] фиксируют образование промежуточного диэтил- $\alpha$ -триметилсилоксигексафторизопропилфосфоната, который при высокой температуре ( $160^\circ\text{C}$ ) за 3 ч превращается в винилфосфат:



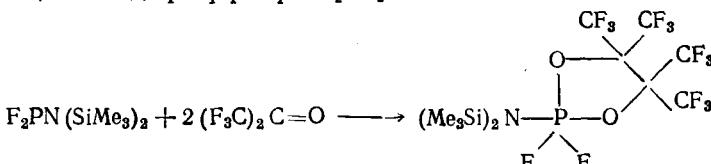
Триметилсilyловый эфир диметилфосфинистой кислоты уже при  $-78^\circ\text{C}$  реагирует с двумя молями гексафторацетона, причем количественно образуется термически очень стабильный  $\lambda^5$ -1,3,2-диоксафосфолан (XXXIII) [49]:



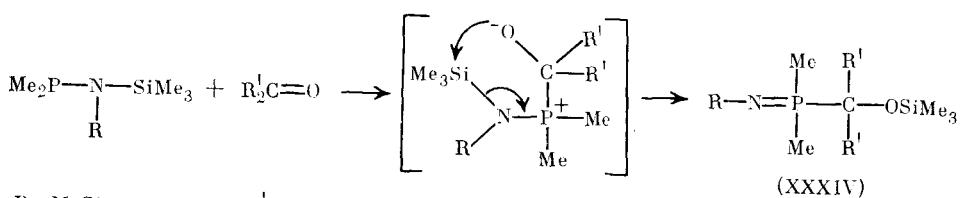
Наличие подвижной  $\text{Me}_3\text{SiO}$ -группы в (XXXIII) позволяет легко синтезировать ряд производных пятикоординированного фосфора:



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

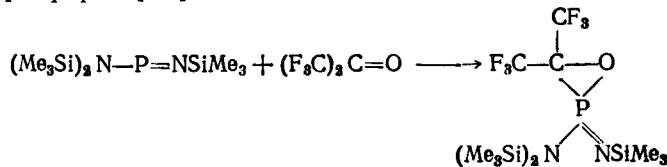


Однако при переходе к N-силил-N-алкиламинодиалкилфосфинам процесс развивается иначе. Нуклеофильная атака атома фосфора аминофосфина на карбонильный углерод сопровождается 1,4-переходом  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группы от азота к кислороду и приводит к аддукту иминной структуры (XXXIV) [51]:

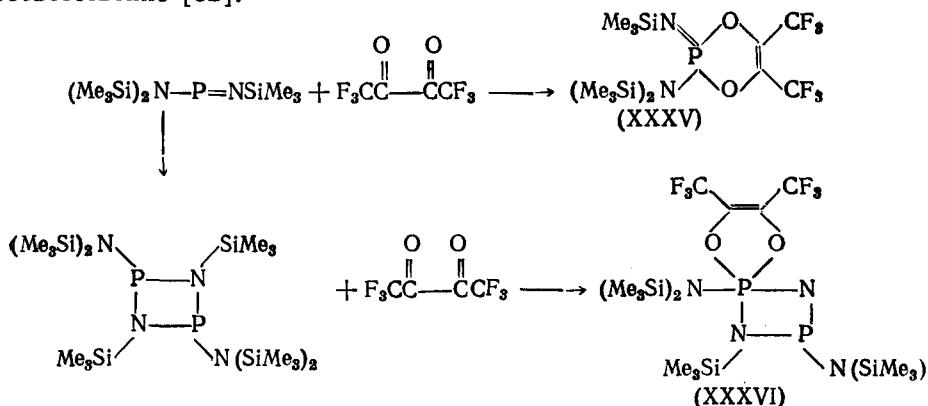


Таким образом, вариация нуклеофильных свойств Р(III)-центра в сочетании с высокой лабильностью связи Si—N в силиламинофосфинах отражается существенным образом на характере их взаимодействия с карбонильными реагентами, позволяя синтезировать различные типы функционально-замещенных фосфорорганических соединений.

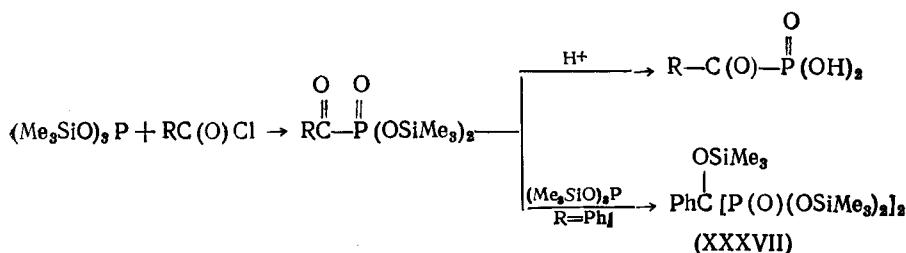
Необычно проходит реакция N-силированного амида имидофосфенистой кислоты с гексафторацетоном. В результате [1+2]-цикlopрисоединения получен новый трехчленный циклический аддукт 2-[бис(три-*м*етилсilyл)амино]-3,3-бис(трифторметил)-2- trimetilsiilimino-1,2-λ<sup>5</sup>-оксафосфиран [52]:



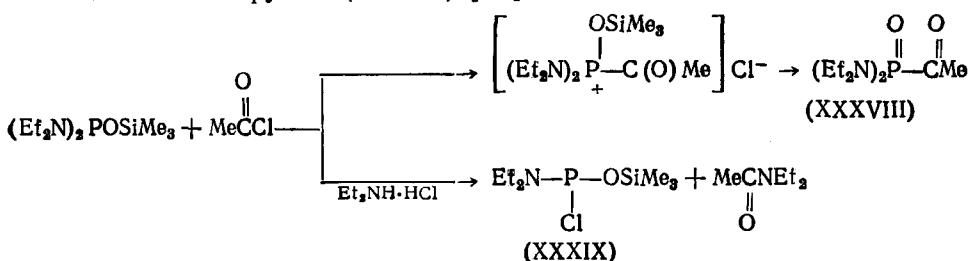
Реакции амидоимидофосфенита и его димера с гексафтордиацетилом приводят к продуктам [1+4]-цикlopрисоединения (XXXV) и (XXXVI), соответственно [52].



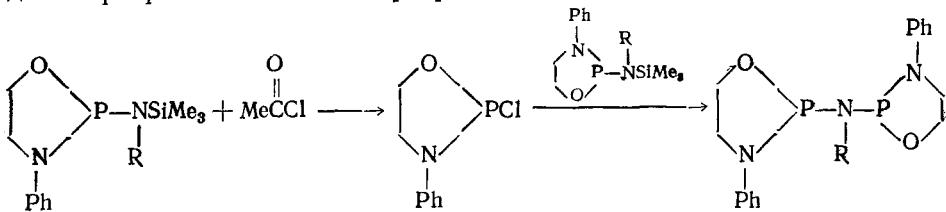
Подобно триалкилфосфитам, силилфосфиты при взаимодействии с ацилгалогенидами образуют соответствующие ацилфосфонаты [53, 54]. Использование в этой реакции *tris*(триметилсilyl)fosfita позволяет легко синтезировать свободные ацилфосфоновые кислоты; с бензоилхлоридом может быть получен силированный α-оксибензилдифосфнат (XXXVII):



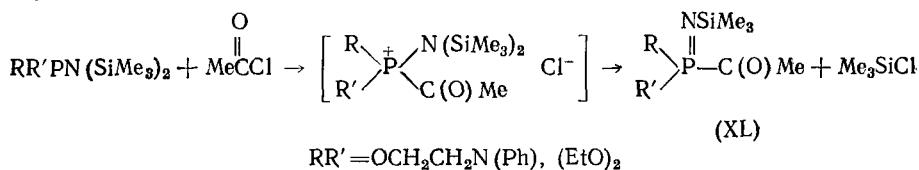
Тетраалкилдиамидотриметилсilyлфосфиты реагируют с хлористым ацетилом, образуя продукты реакции Арбузова (XXXVIII) и продукты замещения аминогруппы (XXXIX) [55]:



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



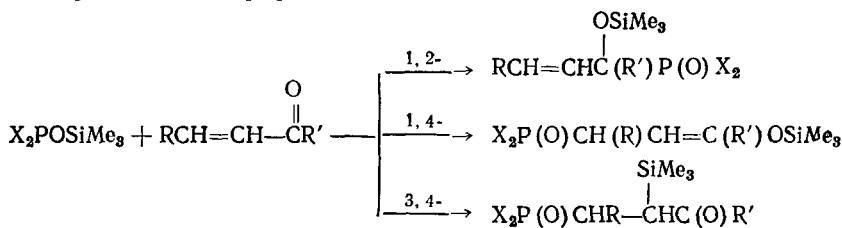
Введение второй  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группы приводит к смене реакционного центра — в реакции образуются N-триметилсилимидоацетилфосфонаты (XL)



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  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группы на ион кислорода с образованием  $\alpha$ -силоксифосфонатов; 2) реакция Перкова с отщеплением галогенсилана; 3) присоединение второй молекулы карбонильного соединения и образование 1,3,2-диоксифосфоланов. Возможны и иные направления взаимодействия, особенно с участием фосфоркремниевых реагентов, содержащих фрагмент  $\text{P(III)}-\text{N}-\text{Si}$ .

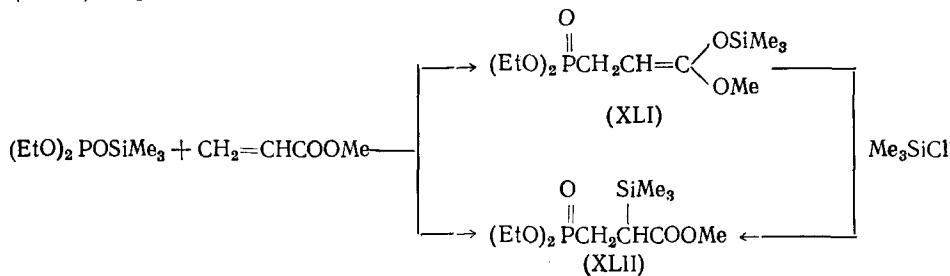
#### 4. Реакции с $\alpha,\beta$ -непредельными карбонильными соединениями

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

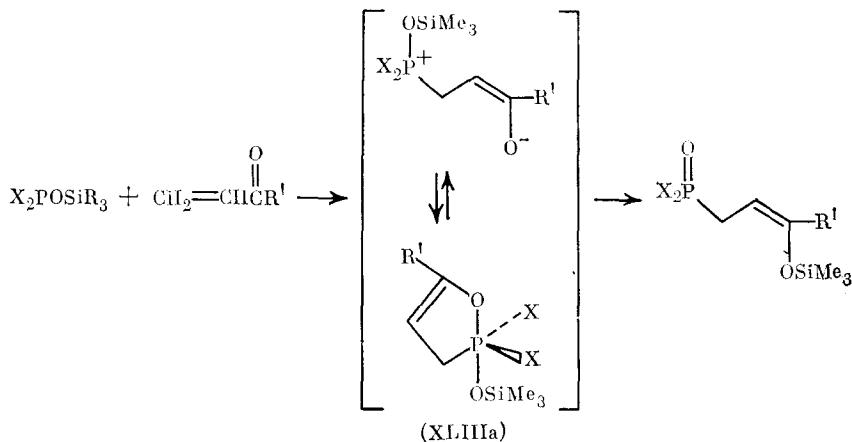


Триметилсилилдиалкилфосфиты в отсутствие катализаторов энергично реагируют с непредельными альдегидами по пути 1,2- и 1,4-присоединения [5, 10, 11, 18–20], силиламилофосфиты образуют исключительно 1,2-аддукты [11]. Взаимодействие триалкилсилилфосфитов и триалкилсилиламилофосфитов с винилкетонами проходит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

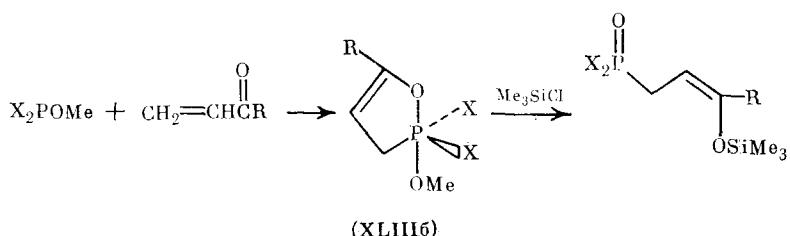
изводные алкилтриметилсилилкетенацеталей (XL1) под действием галогенсиланов перегруппировываются в С-силированные фосфонаты (XLII) [7].



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 ( $100^\circ\text{C}$ , 52 ч) свидетельствует о том, что цисоидная геометрия еона способствует 1,4-присоединению. Авторы работы [19] считают вероятным промежуточное образование в ходе реакции оксафосфолена (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 ( $200^\circ\text{C}$ , 24 ч) [19]. Малая чувствительность соотношения 1,2- и 1,4-аддуктов к изменению сольватирующих свойств среды указывает на небольшую степень разделения заря-

Реакции циклических енонов с  $(EtO)_2POSiMe_3$  [60]

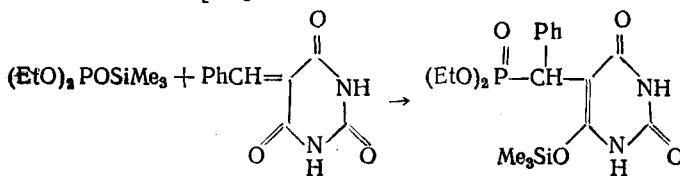
ТАБЛИЦА 3

Исходный еон	Основной продукт	$T, ^\circ C$	$\tau, ч$	$\alpha$
		80 180	75 12	8:1 16:1
		80 180	12 12	100:1 100:1
		80 180	200 18	1:3 1:19

Обозначения:  $T$  — температура реакции,  $\tau$  — ее продолжительность,  $\alpha$  — соотношение аддуктов 1,4/1,2-присоединения.

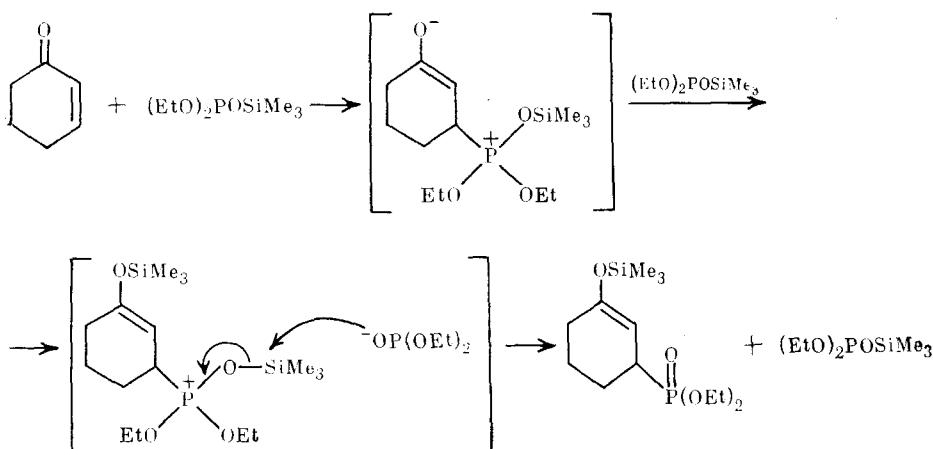
дов в переходных состояниях скорость-определяющих стадий обоих процессов присоединения.

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



Жесткое закрепление *s-trans*-конформации непредельного карбонильного соединения приводит к изменению механизма присоединения. Циклические еоны 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  $\beta$ -атома углерода непредельного циклического кетона (табл. 3).

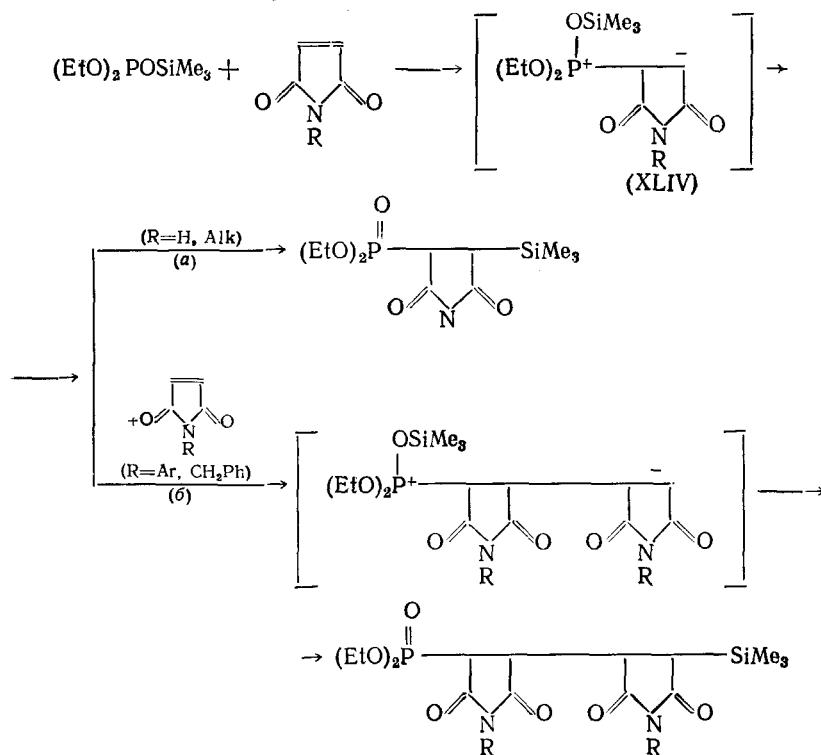
Механизм образования 1,4-аддуктов в случае циклических еонов предусматривает межмолекулярный перенос  $Me_3Si$ -группы с участием второй молекулы силилфосфита:



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

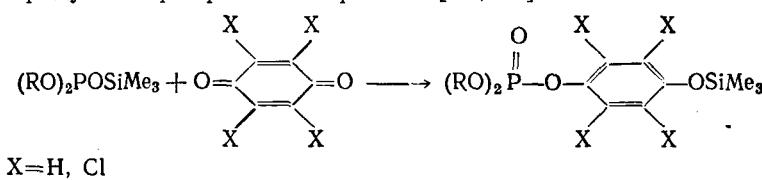
сокая чувствительность процесса к изменению диэлектрических свойств среды (реакция в  $\text{CHCl}_3$  проходит значительно медленнее, чем в  $\text{MeCN}$ ), чем подтверждается образование промежуточных биполярных структур.

В реакции силилфосфитов с малеинимидами, также имеющими *s-trans*-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]:



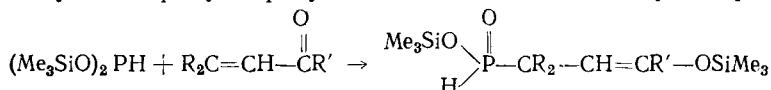
Для выяснения причины неодинакового химического поведения N-замещенных малеинимидов были измерены потенциалы полуволн полярографического восстановления этих веществ [61]. Значения  $E_{1/2}$  для соединений с  $\text{R}=\text{Ph}, \text{CH}_2\text{Ph}, n\text{-C}_6\text{H}_4$ , определенные в ДМФА, оказались больше, чем соответствующие величины для имидов с  $\text{R}=\text{H}$ , Ви; это указывает на более сильные электрофильные свойства N-арильных и N-бензильных структур. Малеинимиды, 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 малеинимиде, которая увеличивает время жизни промежуточного соединения и тем самым благоприятствует протеканию межмолекулярного присоединения второй молекулы непредельного реагента (путь (б)). С другой стороны, уменьшение степени нуклеофильности карбаниона в интермедиате состава 1:1 снижает скорость конкурентного силилотропного процесса.

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

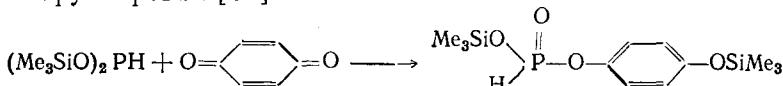


$\text{X}=\text{H, Cl}$

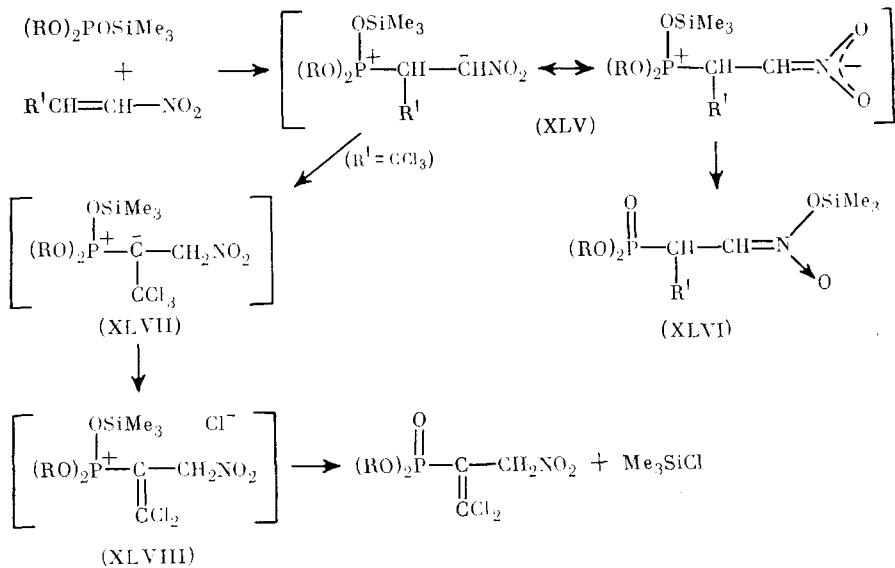
В реакциях *бис*(триметилсилил)гипофосфита с непредельными карбонильными соединениями в результате миграции  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группы к карбонильному кислороду образуются в основном 1,4-аддукты [29]:



Присоединение к *n*-хинонам также проходит с участием кремнийорганической группировки [64]:



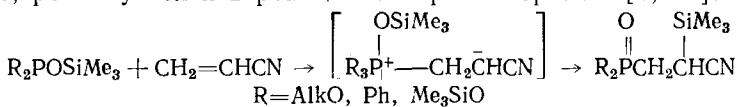
Характер взаимодействия силилфосфитов с нитроолефинами во многом сведен с процессами 1,4-присоединения к непредельным карбонильным соединениям. В результате нуклеофильной атаки атомом фосфора на  $\beta$ -углерод этиленовой связи образуется промежуточный биполярный ион (XLV), который быстро изомеризуется в силиловый эфир фосфорилированной нитроновой кислоты (XLVI) [65, 66]. В случае 1-нитро-3,3,3-трихлор-1-пропена биполярный интермедиат может стабилизоваться не только за счет переноса  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группы, но и путем прототропного перехода (XLV)  $\rightarrow$  (XLVII) с последующим отщеплением хлорсилана от ненасыщенного квазифосфониевого промежуточного продукта (XLVIII) [67]:



Триалкилфосфиты в тех же условиях образуют эфиры алкиленфосфоновой кислоты и алкилнитриты [68].

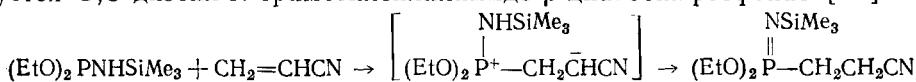
## 5. Реакции с другими непредельными соединениями

Кремнийорганические производные трехвалентного фосфора способны реагировать с различными непредельными соединениями, содержащими  $\text{C}=\text{C}$ -,  $\text{C}=\text{N}$ -,  $\text{C}=\text{S}$ -,  $\text{N}=\text{O}$ -,  $\text{S}=\text{O}$ -связи и гетерокумуленовые фрагменты. Один из примеров — присоединение к малеинимидам — был рассмотрен выше. Механизм, включающий первоначальное присоединение силилфосфитов к  $\beta$ -атому углерода активированной двойной связи и последующую миграцию силильной группы на карбанионный центр, очевидно, реализуется и в реакции с акрилонитрилом [5, 69]:

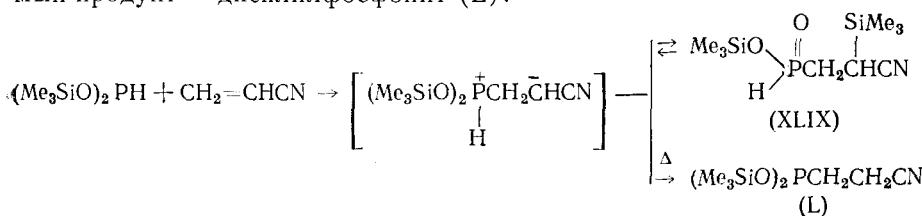


О,О-Диэтил-*N*-триметилсиламидофосфит также легко реагирует с:

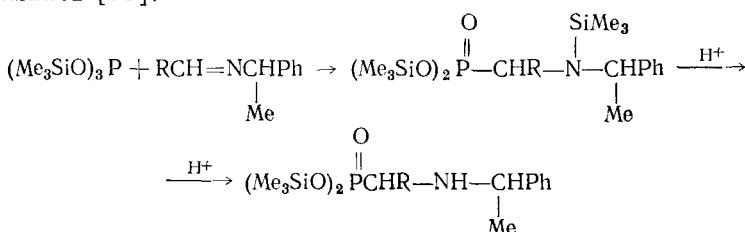
акрилонитрилом. При этом в результате прототропного перехода образуется O,O-диэтил-N-триметилсилилимидо- $\beta$ -цианэтилfosfonat [70]:



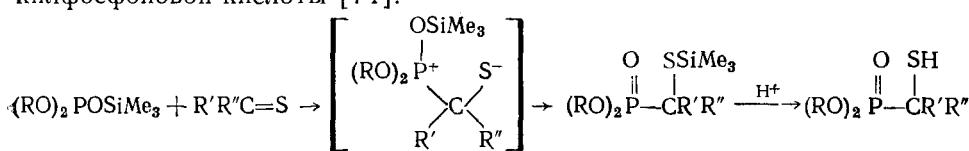
Взаимодействие *bis*(триметилсилил)гипофосфита с акрилонитрилом и стиролом приводит к замещенным *bis*(триметилсилил)этилfosfonитам [71, 72]. Методом низкотемпературной спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  установлено [72], что в ходе реакции гипофосфита с акрилонитрилом первоначально в результате миграции  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группы образуется моносилиловый эфир fosфонистой кислоты (XLIX), который при более высокой температуре изомеризуется в термодинамически контролируемый продукт — дисилилfosfonит (L):



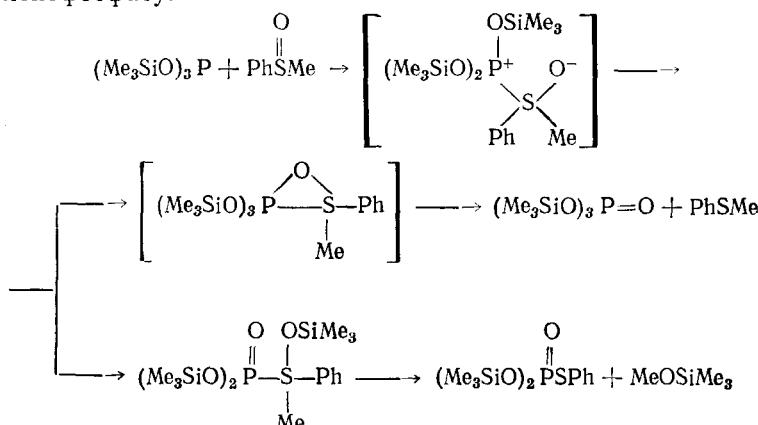
*tris*(Триметилсилил)фосфит способен присоединяться по C=N-связи альдиминов [73]:



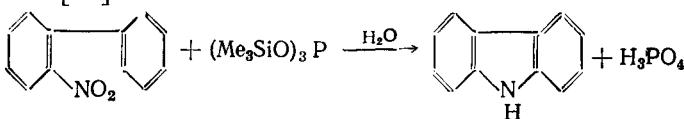
Реакции силилфосфитов с циклогексантионом и метилэтилтиокетоном легко приводят к диалкиловым эфирам  $\alpha$ -(триметилсилилтио)алкилfosfonовой кислоты [74].



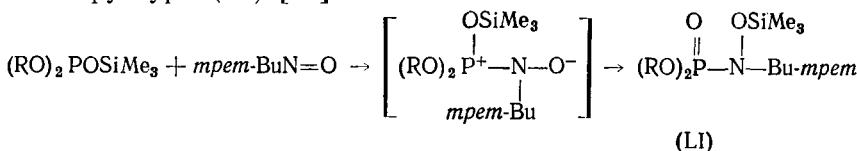
*tris*(Триметилсилил)фосфит проявляет очень высокую дезоксигенирующую активность при взаимодействии с сульфоксидами и нитросоединениями [75]. В реакции с фенилметилсульфоксидом основными продуктами являются сульфид и силиловый эфир фосфорной кислоты. Однако распад возникающего на первой стадии биполярного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



Дезоксигенирование нитросоединений может приводить к азотистым гетероциклям [75]:

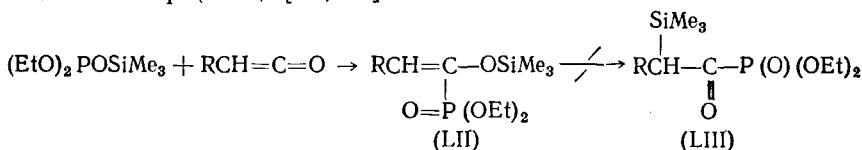


Нитрозоалканы реагируют с силилфосфитами подобно карбонильным соединениям: первоначальным актом взаимодействия является нуклеофильная атака атомом фосфора на азот нитрозогруппы; последующий 1,4-силилотропный сдвиг приводит к стабильным аддуктам амидофосфатной структуры (LI) [76]:

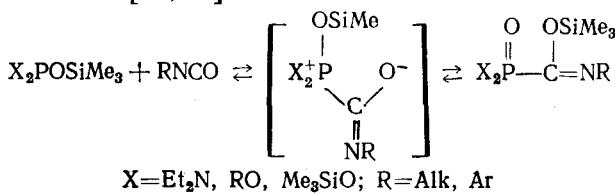


Триалкилфосфиты окисляются нитрозоалканами до фосфатов [77].

Особенностью взаимодействия силилфосфатов с гетерокумуленами является возможность участия в реакции одного или нескольких реакционных центров непредельной 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 гетерокумулены наблюдается и в реакции силилфосфитов или силиламидафосфитов с изоцианатами [80, 81]:

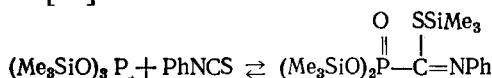


При нагревании продукты реакции распадаются на исходные соединения. Термическая стабильность аддуктов с фенилизоцианатом значительно выше, чем с алкильным аналогом, благодаря сопряжению связи  $\text{C}=\text{N}$  с ароматическим кольцом [81].

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

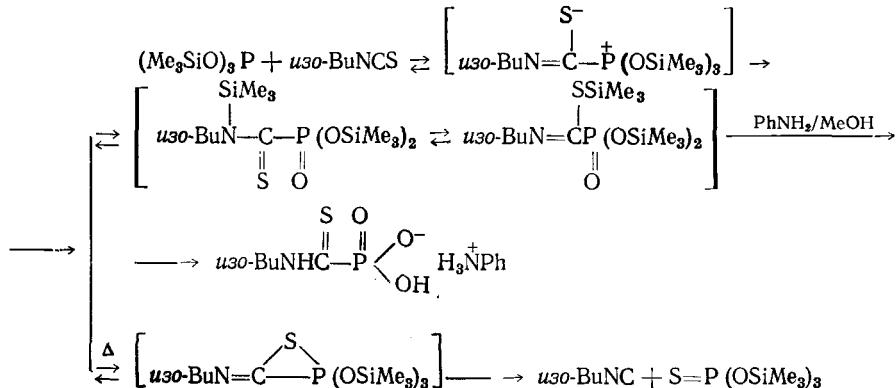


В случае *tris*(триметилсил) фосфита  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группа мигрирует на атом серы изотиоцианата [81]:

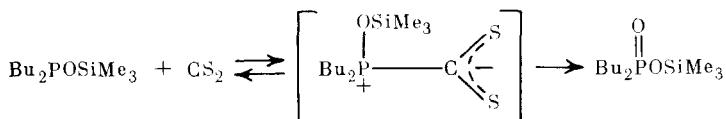


Направление реакции силилфосфита с изобутилизотиоцианатом определяется температурными условиями эксперимента. При комнатной температуре образуется аддукт состава 1 : 1, который был выделен

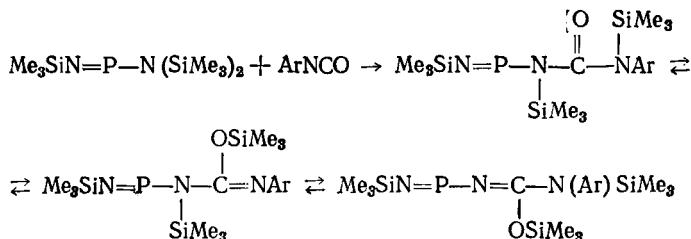
в виде моноанилиниевой соли N-изобутилтиокарбамоилфосфоновой кислоты (LIV). Нагревание реакционной смеси при 100°C сопровождается десульфированием изотиоцианата [81]:



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

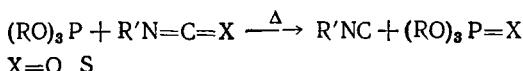


Присоединение N-силилированного амида имидофосфенистой кислоты к арилизоцианатам приводит к равновесной смеси аддуктов [83]; атом фосфора остается при этом двухкоординированным:

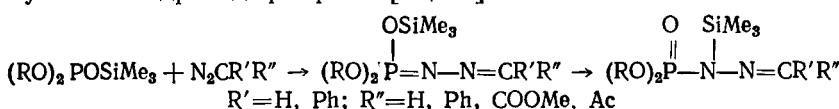


Сложный характер сигналов  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группы в ПМР-спектре, его зависимость от температуры и природы растворителя свидетельствует, по мнению авторов [83], о существовании амидо-имидной таутомерии и 1,3-миграции сильной группировки в триаде  $\text{N}=\text{P}-\text{N}$ .

Триалкилфосфиты, как известно [84], реагируют с изоцианатами и изотиоцианатами в жестких условиях ( $150\text{--}180^\circ\text{C}$ ) с образованием изонитрилов:

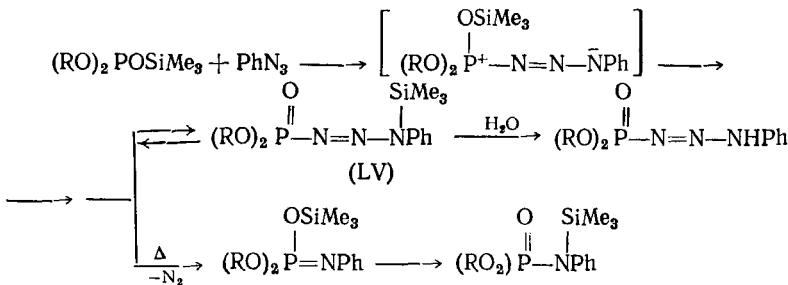


На первой стадии реакции силилфосфитов с диазосоединениями образуются фосфазины, которые уже при комнатной температуре изомеризуются в гидразидофосфаты [85, 86]:

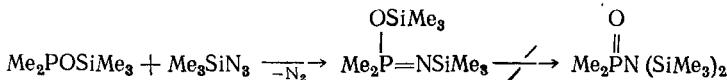


При взаимодействии силилфосфита с фенилазидом кинетически контролируемым продуктом является 1-диалкилфосфорил-3-силил-3-фенилтриазен (LV), который легко гидролизуется влагой воздуха. С ростом

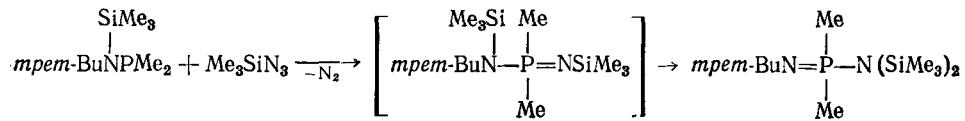
температуры достигаются условия для необратимого распада промежуточного бетаина с выделением азота и образованием N-силиламинофосфата [87]:



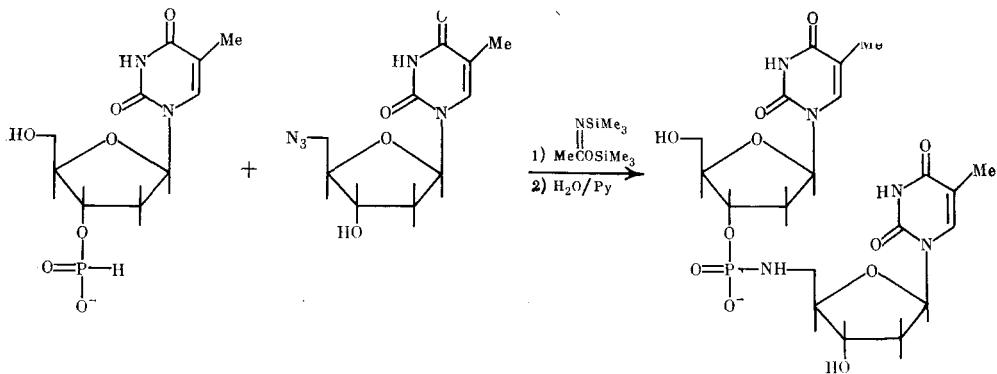
Увеличение стерической загруженности атома азота в фосфимине препятствует O→N-миграции группы  $\text{Me}_3\text{Si}$  [88, 89]:



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



Силилфосфит-азидный метод получения аминофосфатов 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 P—X—C, первоначальным актом взаимодействия является атака электрофильного центра партнера атомом P(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  $\text{R}_3\text{Si}$ -группы складывается из индуктивного и мезомерного

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

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

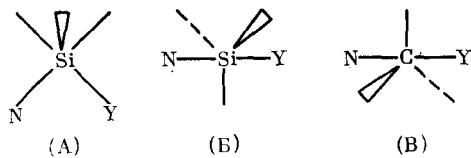
ствия  $\overset{\curvearrowleft}{X-R}$  [93, 100]. Замена алкильного заместителя у атомов

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 полуволны  $E_{1/2}(B)$  полных эфиров фосфористых кислот, определенные на платиновом электроде в MeCN [108, 109] (1,60 для  $(EtO)_3P$ ; 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 электроакцепторное 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 силилотропного 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 обусловливает межмолекулярный механизм реакции.

Движущей силой Ad-реакций силилфосфитов с непредельными 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(II) и N=P(IV), так и большая прочность связи Si-O по сравнению со связью Si-N.

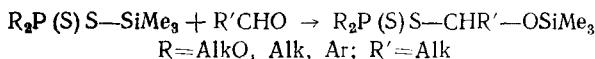
### III. КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЧЕТЫРЕХКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА

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 протонодонорных реагентов [1, 114], галогенангидридов кислот [115], солей некоторых металлов [114]. Реакции силилфосфатов, их тио- и сelenоаналогов с триметилиодсиланом обобщены в обзоре [116]. В литературе отсутствуют данные о присоединении O-силилфосфатов или N-силиламидофосфатов к непредельным соединениям, однако достаточно подробно изучены Ad-процессы с участием S-триметилсилилдитиофосфатов. Причина такой ситуации будет обсуждена ниже.

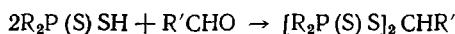
Анализ реакционной способности S-триметилсилилдитиофосфатов в реакциях присоединения проведен нами в сравнении с дитиокислотами фосфора, поскольку S-органилдитиофосфаты не вступают в Ad-реакции. Подобное сопоставление химической активности дитиофосфатов, содержащих S–Si- и S–H-связи, позволяет достаточно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

#### 1. Взаимодействие с карбонильными и нитросоединениями

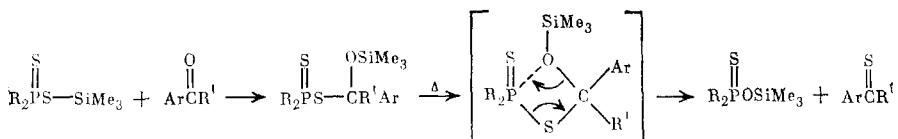
S-Триметилсилиловые эфиры дитиокислот фосфора в отсутствие катализатора легко присоединяются к алифатическим альдегидам с образованием S-( $\alpha$ -триметилсилокси) алкиловых эфиров [117]:



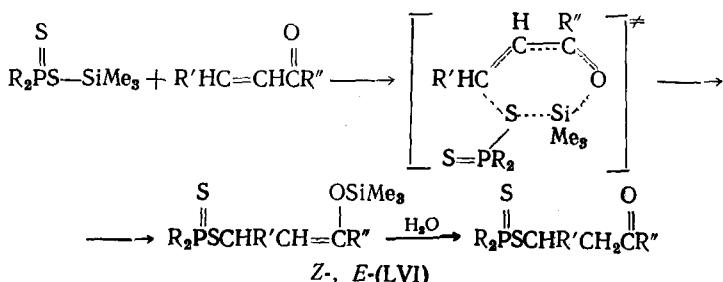
Дитиокислоты в аналогичных реакциях образуют тетраалкил-бис(дитиофенил) алканы [118]:



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

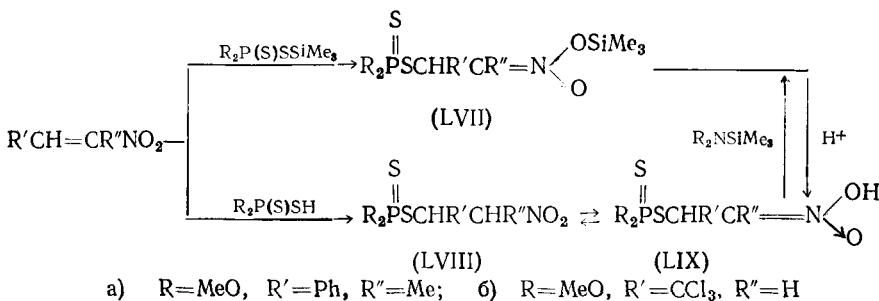


Непредельные альдегиды и кетоны энергично присоединяют силилдитиофосфаты с образованием смеси Z- и E-изомеров фосфорилированных енолсиланов (LVI) [120]. Гидролиз аддуктов приводит к 3-оксоалкилдитиофосфатам, полученным из соответствующих дитиофосфорных кислот:

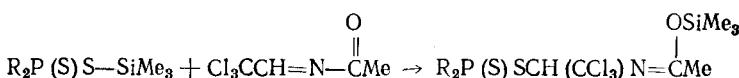


Заметное, а в случае акролеина преимущественное образование *Z*-изомеров может быть обусловлено циклическим характером переходного состояния реакции. Подобная структура активированного комплекса предложена для аналогичных реакций дитиокислот фосфора [121].

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 эфиром и бензальанилину, тогда как дитиокислоты фосфора легко образуют 1,2-аддукты с этими соединениями [121, 122]. Вместе с тем силилдитиофосфаты энергично реагируют с N-ацетилтрихлоральдимином [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].

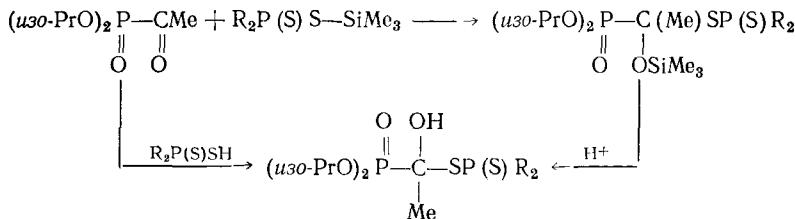
Тот факт, что силилдитиофосфаты, в отличие от систем с группой  $P(\text{III})-\text{X}-\text{Si}$ , не присоединяются по  $C=C$ -связи непредельных карбонильных реагентов, по-видимому, связан с необходимостью 1,4-ориентации кремнийсодержащих дитиофосфатов в ходе взаимодействия. Двигущей силой такой ориентации является высокая энергия связи  $\text{Si}-\text{O}$  (89,3 ккал/моль) по сравнению со связями  $\text{Si}-\text{C}$  (69,3 ккал/моль) и  $\text{Si}-\text{S}$  (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  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группы на основный центр интермедиата происходит во второй стадии реакции. При этом фактором, определяющим реакционную способность силилфосфитов, является термодинамическая выгодность образования  $P=O$ -связи.

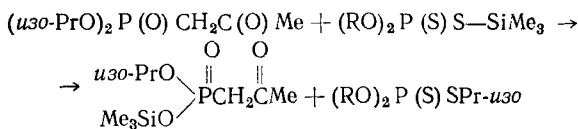
Отсюда понятно, почему фосфоркремниевые реагенты, содержащие группировку  $P(\text{IV})-\text{O}-\text{Si}$ , в отличие от силилфосфитов не способны присоединяться к различным непредельным, в том числе и карбонильным, системам. В значительной степени это относится и к N-силиламидофосфатам, хотя в данном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

## 2. Реакции с фосфорорганическими соединениями, содержащими группу $\text{C}=\text{O}$

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  $\alpha$ -кетофосфонатами [124]:

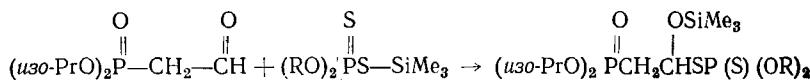


О,О-Дизопропилfosфорилацетон в этих условиях подвергается дезалкилированию:

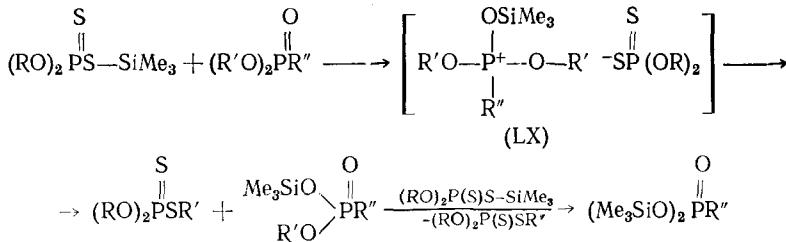


При использовании избытка силилдитиофосфата и при введении метокси- или этоксигрупп к атому фосфора фосфорилацетона наблюдается полное силилирование фосфоната [124].

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

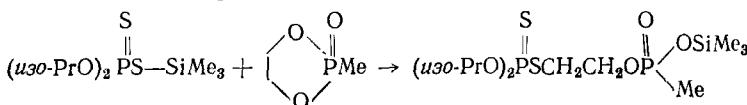


Дезалкилирование фосфонатов силилдитиофосфатами носит общий характер [124]:

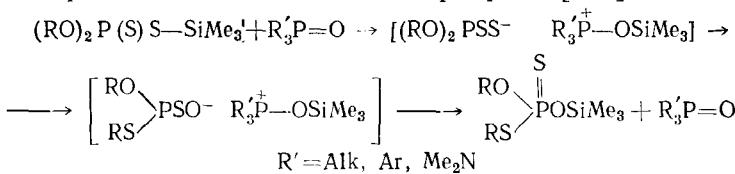


Первоначально  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группа дитиофосфата мигрирует на фосфорильный кислород с образованием промежуточного квазифосфоневого соединения (LX). Дитиофосфорильный анион атакует далее алкильный радикал фосфония, давая соответствующий S-алкиловый эфир дитиофосфорной кислоты и О-алкил-О-триметилсиландиэтилфосфонат. В случае О,О-диметил- и О,О-диэтилфосфонатов и при избытке силилдитиофосфата процесс дезалкилирования развивается дальше.

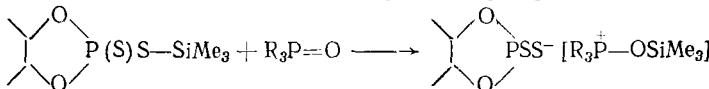
Использование циклических фосфонатов в этой реакции позволяет легко синтезировать дифосфорные соединения [124]:



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-триметилсилил-S-алкилдитиофосфаты [124].



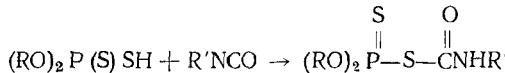
Устойчивые квазифосфониевые соединения удалось выделить в реакции циклического S-сilyлдитиофосфата с фосфиноксидами и ГМФА.



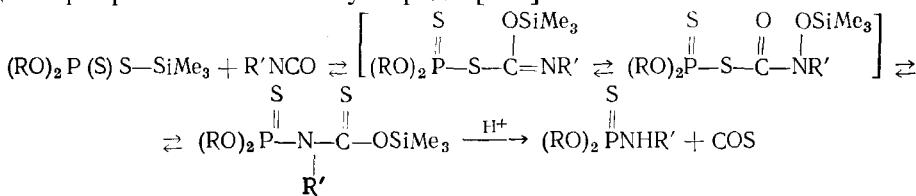
Дитиокислоты фосфора образуют с фосфорильными соединениями Н-комплексы [125].

### 3. Реакции с гетерокумуленами

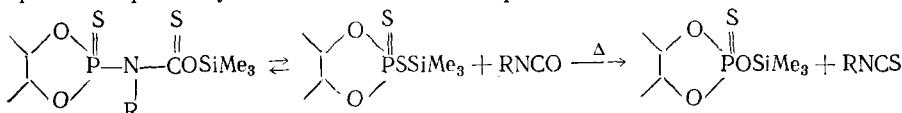
Известно, что дитиофосфорные кислоты энергично присоединяются по C=N-связи изоцианатов с образованием N-органилкарбамоилдитиофосфатов [122]:



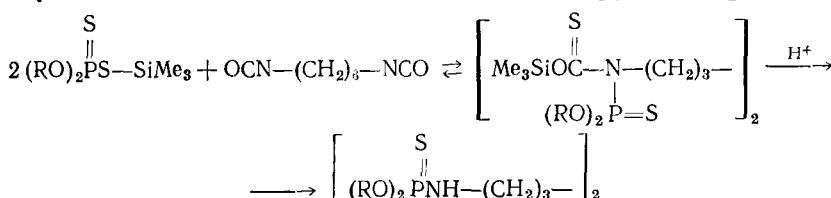
Широко изучены реакции силилдитиофосфатов с различными изоцианатами [126]. С алкилизоцианатами первоначально образуются продукты присоединения по N=C=O-группе гетерокумулены, которые далее перегруппировываются в N-тиофосфорилированные тиокарбаматы путем внутримолекулярной S→N-миграции тиофосфорильной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



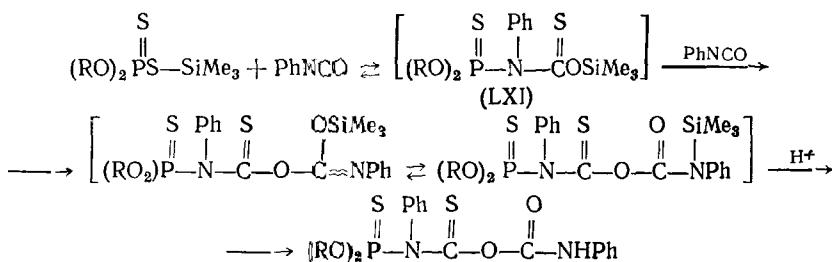
В случае циклических силилдитиофосфатов образуются устойчивые при комнатной температуре N-тиофосфорилтиокарбаматы, однако при нагревании реализуется O,S-обменный процесс:



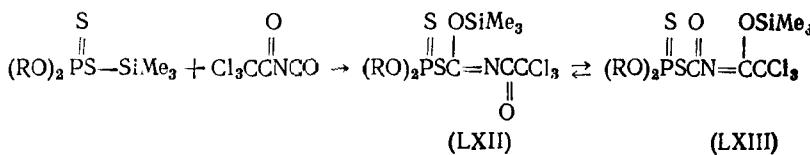
Реакции силиловых эфиров дитиофосфорных кислот с гексаметилендиизоцианатом могут протекать, в зависимости от соотношения реагентов, с участием одной или обеих изоцианатных групп [126]:



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



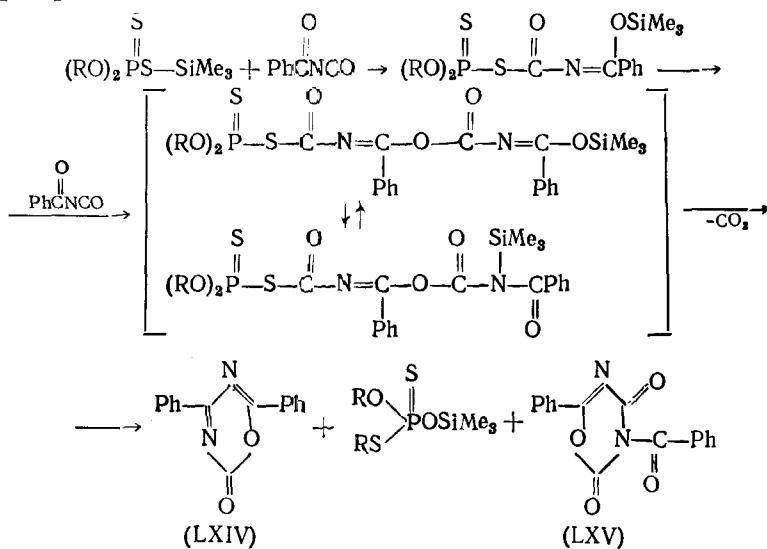
Трихлорацетилизоцианат легко присоединяет силилдитиофосфаты с образованием равновесной смеси (LXII)  $\rightleftharpoons$  (LXIII), существование которой связано с обратимой 1,5-миграцией триметилсилильной группы:



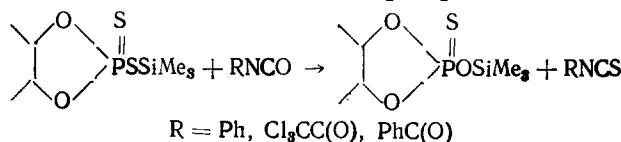
Реакция с дитиокислотами фосфора приводит к продукту присоединения по связи C=N [126]:



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

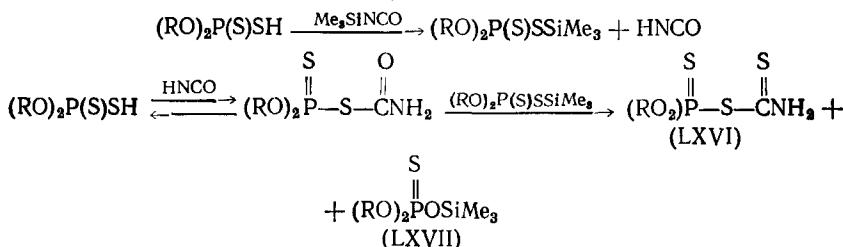


Циклические силилдитиофосфаты реагируют с арил- и ацилизоцианатами по схеме O,S-обменного процесса [126]:

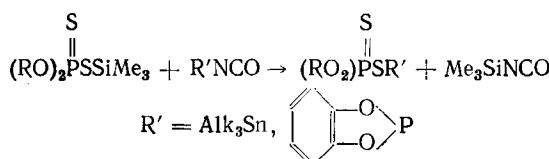


Присоединение силилдитиофосфатов к изоцианатосиланам не идет; по-видимому, стерическое и электронное влияние триметилсилильной группы в гетерокумулене препятствует стабилизации аддукта путем S $\rightarrow$ N-миграции тиофосфорильной группировки.

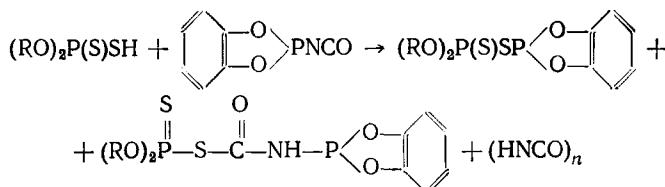
Дитиокислоты фосфора легко разрывают связь Si—N в молекуле триметилсилилизоцианата, и в результате последующих превращений образуются S-тиокарбамоилдитиофосфат (LXVI) и O-силиловый эфир тиофосфорной кислоты (LXVII) [127]:



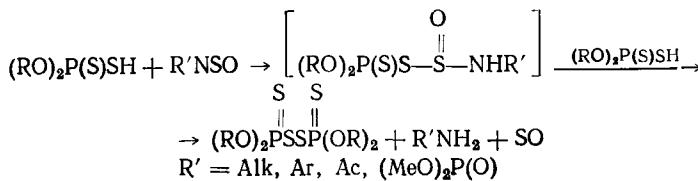
Взаимодействие силилдитиофосфатов с другими элементоорганическими изоцианатами — изоцианатостаннанами и изоцианатофосфитами — протекает с расщеплением связи элемент — азот [128]:



В реакции дитиофосфорных кислот с пирокатехинизоцианатофосфитом реализуются как присоединение, так и замещение [128]:

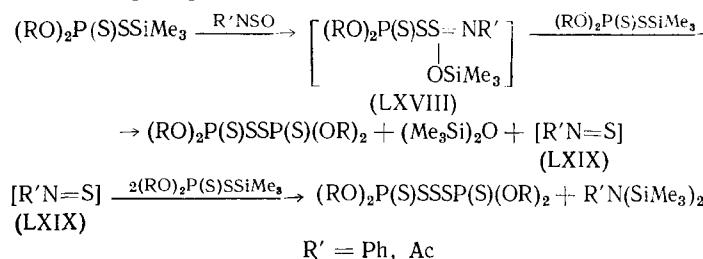


Существенные различия в химическом поведении силилдитиофосфатов и дитиокислот фосфора обнаружены и в реакциях с сульфиниламиными. В случае дитиокислот образуются бис(диалкилтиофосфорил)ди-сульфид, моноокись серы и соответствующее аминопроизводное [129]:



Силилдитиофосфаты первоначально присоединяются по S=O-связи сульфиниламина. Образующийся интермедиат (LXVIII) взаимодействует со второй молекулой дитиофосфата, давая бис(диалкилтиофосфо-

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

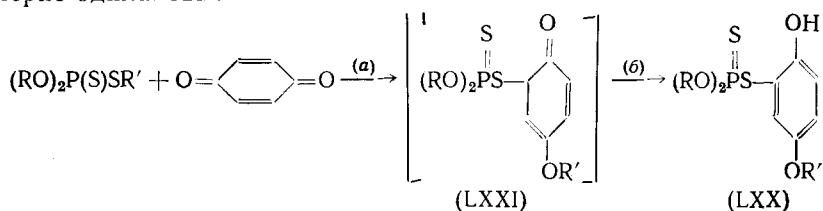


Таким образом, различия в характере реагирования силилдитиофосфатов и дитиокислот с сульфиниламинами связаны прежде всего с неодинаковой структурой первоначально образующихся интермедиатов: дитиофосфорные кислоты образуют аддукты с участием связи  $\text{S}=\text{N}$ , а силилдитиофосфаты присоединяются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

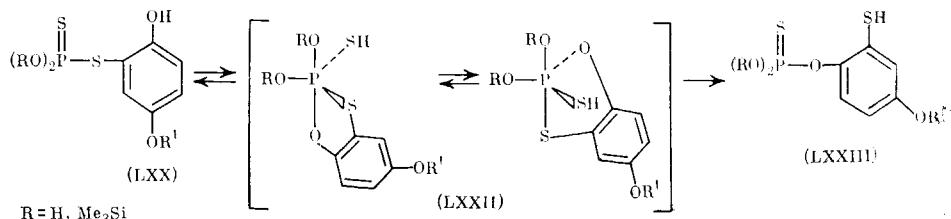
#### 4. Реакции с *n*-хинонами

S-Триметилсilyлдитиофосфаты [131], подобно дитиокислотам фосфора [122], способны легко присоединяться к *n*-хинонам, имеющим жестко закрепленное *s*-транс-расположение связей  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$ . 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 (*a*) определяет скорость всего процесса ( $(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})=1$  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 (*b*)) ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$  значительно больше единицы). Скорости реагирования дитиофосфатов ( $\text{R}'=\text{H}$  или  $\text{SiMe}_3$ ) в этих условиях примерно одинаковы.

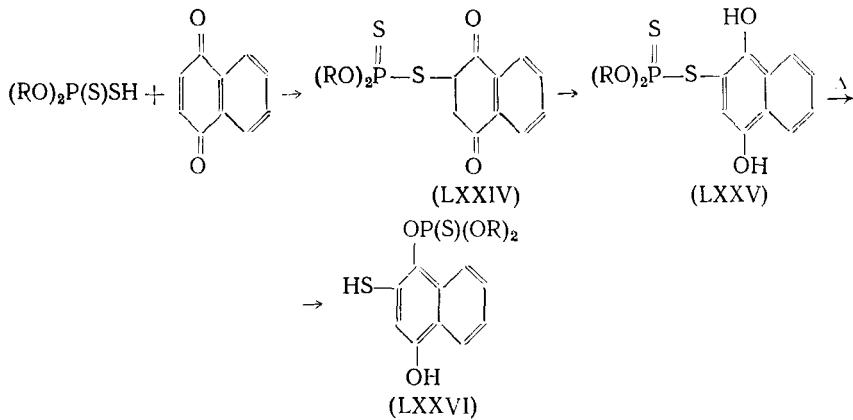


При перегонке в вакууме или нагревании S-арилдитиофосфаты (LXX) изомеризуются в соответствующие монотиофосфаты [131, 132]. Механизм перегруппировки включает промежуточное образование меркаптофосфоранов (LXXII):

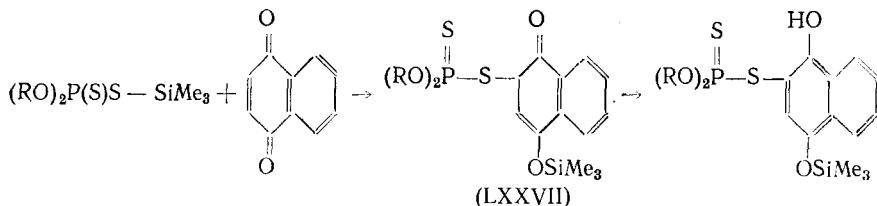


Кинетическое изучение изомеризации [132], протекающей по мономолекулярному механизму, показало, что влияние природы заместителей у атома фосфора определяется совокупностью электронных и стерических факторов и хорошо описывается правилами «оксифосфорановой концепции» [133]. Введение атома фосфора в диоксафосфолановый цикл настолько ускоряет процесс изомеризации, что аддукт дитиофосфатной структуры (LXX) выделить не удается — сразу образуется монотиофосфат (LXXXIII). Подобный эффект связан с низкой энергией промежуточно образующихся спироциклических меркальфосфоранов (LXXXII),  $\text{RR}'=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)$ . 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  $\text{CCl}_4$ , свидетельствует о том, что первоначально образуется продукт присоединения по связи  $\text{C}=\text{C}$  хиона (LXXIV), который постепенно превращается в дитиофосфорилированный дигидроксинафталин (LXXV) [137]. В жестких условиях ( $100^\circ\text{C}$ ) 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 непредельного 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 Ad-процессов. Знание и целенаправленное использование специфики химического поведения фосфоркремни-

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. Несторов 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 фосфорогоранических 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 R. J. P., Guerin C. Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 2467.
15. Пудовик А. Н., Сударев Ю. И., Пашикян А. П., Коваленко В. И., Кибардин А. М., Газизов Т. Х. Докл. АН СССР, 1974, т. 218, с. 359.
16. Евдаков В. П., Мицрах 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., Харлампи-ди 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. Rudovik A. N., Konowalowa 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., Пашикян А. П., Сударев Ю. И., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 679.
34. Пудовик А. Н., Кибардин А. М., Пашикян 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., Сударес 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 Н. 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., Rosenthaler 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. Rosenthaler G. V., Sanerbrey 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., Кубардина 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. Н., 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. Нирафантьев Э. Е. Химия фосфорогорганических соединений. М.: Изд. МГУ, 1971, с. 37.
78. Луценко И. Ф. В сб.: Химия и применение фосфорогорганических 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. Джадифе Г. Успехи химии, 1957, т. 26, с. 1060.
97. Рейсхельд Б. 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., Василейская 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. *Андреанов К. А., Сырцова Ж. С., Копылов В. М., Филимонова М. И.* Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 218.
103. *West R., Whallhey L. S., Lake K. J.* Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 761.
104. *Gibson 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., Czajruk 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. *Brazier 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., Nakaniishi A., Tsuyimoto N.* Chem. and Ind., 1972, p. 575.
120. *Кутырев Г. А., Нурагиева 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. *Kuttyrev G. A., Kuttyrev 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., Granath 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