

УДК 547.1.118

РЕАКЦИИ ОБМЕНА В ХИМИИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**Хохлов П. С.**

Обобщены результаты исследований реакций обмена алкокси-, арокси-, ацилокси-, фосфорсодержащих, амино-, алкилтио-, арилтио- и углеводородных групп между фосфорными соединениями. Рассмотрены влияние строения фосфорорганических соединений, роль катализа, сведения о механизмах этих реакций.

Библиография — 229 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	802
II. Межмолекулярный обмен органических заместителей в соединениях фосфора	802
III. Заключение	820

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции обмена имеют большое значение в химии фосфорорганических соединений (ФОС). Некоторые из этих реакций служат удобными методами синтеза ФОС, другие реализуются в побочных процессах, протекающих при получении, выделении и хранении ФОС. Особенно важное значение реакции обмена приобретают в качестве способа введения радиоактивной метки в физиологически активные ФОС. Исследование реакций обмена представляет также интерес с точки зрения оценки стабильности ФОС и выявления путей их химического и метаболического превращений. Реакции обмена с участием ФОС интересны и с теоретической точки зрения.

Изучение реакций обмена в ряду ФОС большое развитие получило особенно в последние годы, что нашло частичное отражение в монографии [1]. Однако обзорные статьи по реакциям обмена ФОС [2, 3] охватывают литературу только до 1968 г. и не являются исчерпывающими. В работах [4—7] в достаточной мере обобщены реакции внутримолекулярного обмена в ряду ФОС, вызванные миграцией заместителей при молекулярных перегруппировках.

В настоящем обзоре рассмотрены реакции межмолекулярного обмена при атоме фосфора, протекающие без изменения его координационного числа.

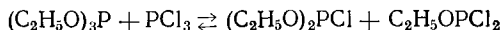
II. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ОБМЕН ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В СОЕДИНЕНИЯХ ФОСФОРА

Склонность фосфорорганических соединений к реакциям обмена в первую очередь определяется подвижностью связи фосфора с обмениваемой группой, которая зависит как от окружения атома фосфора, так и от строения обмениваемой группы; при этом легче обмениваются органические заместители, связанные с фосфором через гетероатомы. В соответствии с этим целесообразно рассматривать реакции обмена ФОС, разделив их по типам обменивающихся групп.

1. Обмен алкоксильных и ароксильных групп

Реакции обмена алкоксильных групп между фосфорными соединениями и однотипные им реакции обмена ароксильных групп наиболее основательно изучены в ряду производных трехкоординированного фосфора. За редкими исключениями в однотипных ФОС алкоксильные группы обмениваются легче, чем ароксильные.

Триалкилфосфиты вступают в обменную реакцию с PCl_3 уже при смешении реагентов [8]. В смеси триэтилфосфита с PCl_3 при 20°C равновесие устанавливается через 2 недели, а при нагревании быстрее [9].

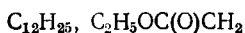
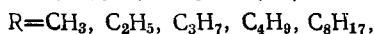
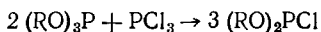


Кинетические характеристики этой и ряда других обменных реакций ФОС приведены в обзоре [2].

Алкилдиалхлорфосфиты, образующиеся в реакции триалкилфосфитов с PCl_3 , в сходных условиях взаимодействуют с исходными триалкилфосфитами, давая диалкилхлорфосфиты [10]:

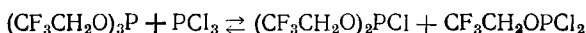


В связи с этим состав продуктов обменной реакции триалкилфосфитов с тригалогенидами фосфора зависит от соотношения исходных реагентов. Основными продуктами реакции триалкилфосфитов с PCl_3 , взятых в молярном соотношении 2:1, являются диалкилхлорфосфиты, которые в основном этим способом и получают [11—19].

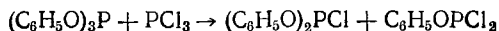


Состав продуктов обмена и скорость реакции в определенной степени зависят также от величины электронной плотности на атоме Р и от строения эфирных групп. В ряду триалкилфосфитов скорость обмена мало зависит от длины алкоксильных групп. Так, реакция низших триалкилфосфитов с PCl_3 сравнительно быстро завершается при 20°C , а аналогичная реакция тридодецилфосфита — при 50°C [15].

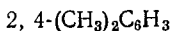
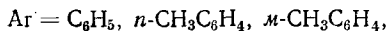
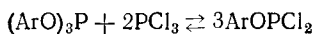
Введение электроноакцепторного заместителя в алкоксильную группу триалкилфосфита снижает его активность в реакциях обмена с PCl_3 . Диспропорционирование хлорзамещенных фосфитов отмечалось только при нагревании [20]. Обмен *трис*(перфторалкил)фосфитов с PCl_3 вообще затруднен [21]. Обмен *трис*(трифторэтил)фосфита с PCl_3 при 90°C завершается за 4 ч [22].



Триарилфосфиты вступают в обменную реакцию с тригалогенидами фосфора значительно труднее, чем триалкилфосфиты. Реакция трифенилфосфита с PCl_3 и PBr_3 проходит при нагревании до температуры выше 150°C , причем образуются смеси дифенилгалоген- и фенилдигалогенфосфитов [23, 24]. По данным спектров ЯМР, при 160°C период обмена в реакции трифенилфосфита с PCl_3 составляет 15 ч [10].



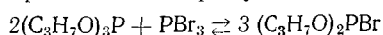
В реакции трифенилфосфита с PCl_3 при 180°C за 60 ч устанавливается равновесие между исходными реагентами, дифенилхлорфосфитом и фенилдихлорфосфитом [24], но при повышении температуры до 200 — 230°C и применении избытка PCl_3 триарилфосфиты могут быть полностью превращены в арилдихлорфосфиты [25]



Существенное влияние на направление и скорость реакций обмена оказывает природа галогенидов фосфора. С триалкилфосфитами наиболее энергично вступают в реакцию обмена тригалогениды фосфора, которые по реакционной способности можно расположить в ряд [10]: $\text{PF}_3 < \text{PCl}_3 < \text{PBr}_3$.

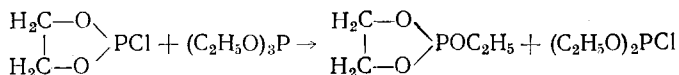
Взаимодействие триалкилфосфитов с иодидами фосфора даже при глубоком охлаждении приводит к образованию сложной смеси продуктов. Реакция триалкилфосфитов с PBr_3 проходит экзотермично, и, как

и с PCl_3 , завершается образованием продуктов обмена [10]

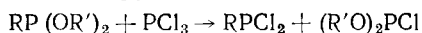


Труднее протекает реакция между триалкилфосфитами и трехфтористым фосфором. Реакция между $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ и PF_3 завершается за 40 ч при 80°C , но при более высокой температуре осложняется образованием производных пятивалентного фосфора [26].

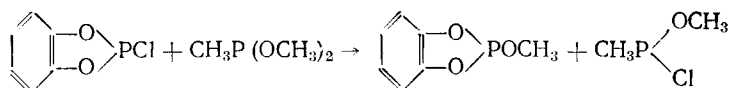
С алкилхлорфосфитами триалкилфосфиты реагируют медленнее, чем с PCl_3 ; однако реакции с этиленхлорфосфитом и фениленхлорфосфитом, так же как и с PCl_3 , проходят с выделением тепла, что объясняется благоприятными условиями для образования промежуточного комплекса [27].



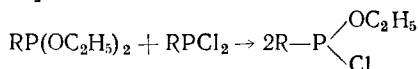
Повышение электронной плотности на атоме Р в эфирах кислот фосфора увеличивает их активность в реакциях обмена. Диалкилфосфониты более реакционноспособны, чем триалкилфосфиты; взаимодействие диалкилфосфонитов с PCl_3 протекает экзотермично и приводит к полному обмену алкоксильных групп и образованию дихлорфосфинов [28].



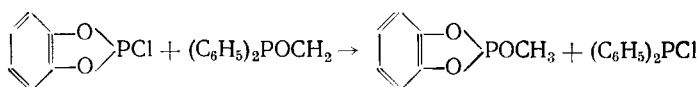
Аналогичная реакция с PBr_3 приводит к сложной смеси продуктов [10]; с хлорфосфитами реакция проходит медленнее, причем образуются эфирохлорангидриды алкилфосфонистых кислот [29].



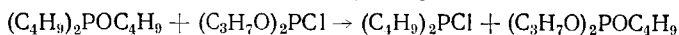
Реакция диалкилфосфонитов с дихлорфосфинами может служить удобным способом получения эфирохлорангидридов алкил- и арилфосфонистых кислот [30, 31].



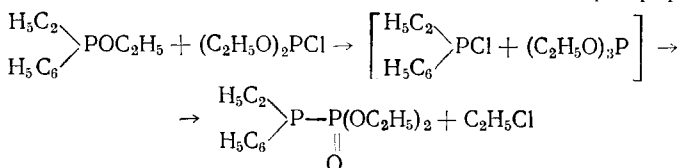
Еще более энергично реагируют с галогенидами фосфора эфиры фосфинистых кислот. В реакции алкилфосфинитов с PCl_3 получается сложная смесь продуктов [10, 28], но с фениленхлорфосфитом образуются продукты обмена [29].



Быстрый обмен наблюдается и в реакции бутилового эфира дибутилфосфинистой кислоты с дипропилхлорфосфитом [10].



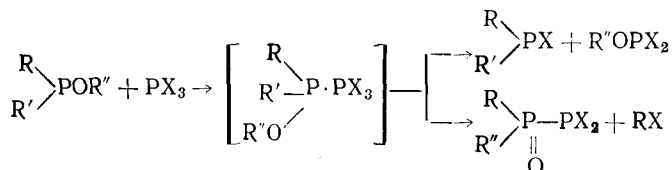
При взаимодействии этилового эфира фенилэтилфосфинистой кислоты с диэтилхлорфосфитом образующиеся первоначально продукты обмена вступают затем в конденсацию с образованием связи Р—Р и изменением координационного числа одного из атомов фосфора [32, 33].



Эта конкурентная реакция имеет место практически во всех случаях при взаимодействии эфиров кислот трехвалентного фосфора с хлоридами фосфора и в зависимости от строения исходных соединений и про-

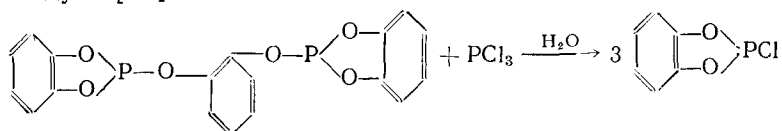
дуктов обмена приводит к получению (в большем или меньшем количестве) побочных соединений с Р—Р-связью. При взаимодействии триалкилфосфитов и PCl_3 в основном наблюдается обменная реакция, а продукты конденсации образуются в незначительном количестве [9]. Однако в реакции триалкилфосфитов с некоторыми хлорфосфинами [29, 33, 34] и иодфосфинами [35, 36] последнее направление становится основным, что может быть использовано для синтеза соединений с Р—Р-связью [35—40].

Образование соединений с Р—Р-связью может быть результатом альтернативного пути распада промежуточного комплекса, образующегося в реакции эфиров кислот фосфора с хлоридами Р [10].

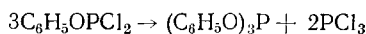


Сведения о строении промежуточного комплекса в реакции триалкилфосфитов с хлоридами фосфора недостаточны. Вопрос о механизме этих обменных реакций осложняется явлением катализа. Каталитическим действием в реакциях обмена алкоксильных и ароксильных групп между соединениями трехкоординированного фосфора обладают как кислоты, так и основания. Сильным катализатором в реакции триалкилфосфитов с PCl_3 является HCl , освободиться от примесей которого весьма затруднительно [10]. Эффективными катализаторами в этих реакциях являются и кислые эфиры трехвалентного фосфора, которые могут образовываться при действии HCl или следов H_2O на средние эфиры [10]. Каталитической активностью в реакциях обмена средних фосфитов с хлоридами фосфора обладают также трехфтористый бор и триэтиламин [27]. Методом ЯМР ^{31}P показано, что обмену между эфирами и хлоридами трехкоординированного фосфора при катализе HCl предшествует образование соединений с Р—Р-связью [32].

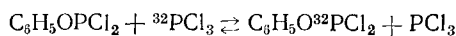
Катализ может наблюдаться уже при недостаточной защите реакционной смеси от влаги воздуха. Так было показано, что реакция фенилфосфита с PCl_3 , протекающая в мягких условиях, катализируется влагой воздуха [41]:



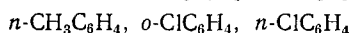
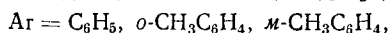
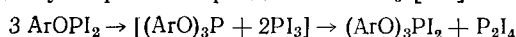
Каталитическим влиянием HCl или следов H_2O можно объяснить диспропорционирование фенилдихлорфосфита при хранении его в течение месяца [42].



Теми же факторами, по-видимому, вызвано и протекание изотопного обмена между фенилдихлорфосфитом и радиоактивным $^{32}\text{PCl}_3$ при 20°C [43].

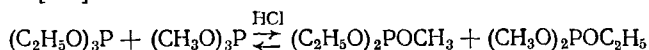


Нельзя исключить также и явление автокатализа в реакциях обмена эфирных групп при атоме Р. Так, арилдиодфосфиты симметризируются при хранении до триарилфосфитов и трехиодистого фосфора, причем симметризация ускоряется при добавке PI_3 [44].



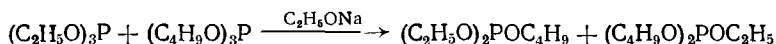
Кислоты и основания катализируют обмен эфирных групп и между средними фосфитами. В присутствии HCl реакция между триэтил-

триметилфосфитами проходит за 2 ч при 20° С с образованием смешанных фосфитов [45].



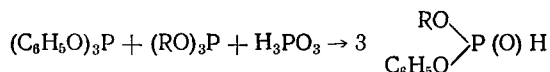
Эта реакция, по-видимому, является равновесной, поскольку в присутствии кислых агентов, например трифторуксусной кислоты, наблюдалась быстрая симметризация смешанных средних фосфитов при той же температуре [46]. Предполагается, что HCl протонирует кислород алкоксильной группы фосфита с последующим расщеплением его до диалкилхлорфосфита, который взаимодействует затем с другой молекулой фосфита, образуя продукты обмена [32, 45].

При катализе основаниями обмен эфирных групп между средними фосфитами проходит в значительно более жестких условиях. По данным спектров ЯМР, обмен между триэтил- и трибутилфосфитами завершается за 4 ч при 170—180° С [47].

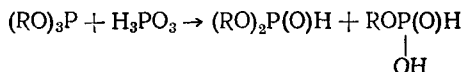


Интересный процесс обмена алкоксильных групп на ароксильные наблюдается в присутствии алкилгалогенидов. При этом наряду с обменом проходит реакция Арбузова, в результате чего получают смешанные эфиры алкилфосфоновых кислот [48, 49].

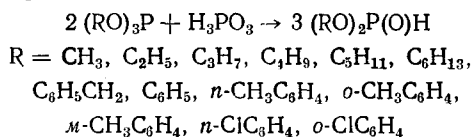
Перераспределение эфирных групп с участием триалкилфосфитов, трифенилфосфита и фосфористой кислоты проходит при 80—100° С с образованием смешанных кислых эфиров фосфористой кислоты [50].



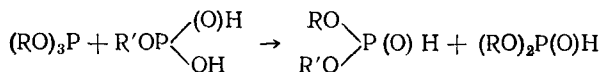
Высокая ацидофильность, свойственная как алифатическим, так и ароматическим средним эфирам кислот трехвалентного фосфора, способствует их участию в обменных реакциях с различными кислотами фосфора. С фосфористой кислотой средние фосфиты взаимодействуют при 20° С, образуя смеси кислых фосфитов [51].



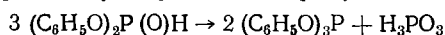
Состав продуктов этой реакции зависит от условий ее проведения и от соотношения исходных реагентов. При нагревании смеси средних фосфитов и фосфористой кислоты, взятых в соотношении 2:1, при 100° С в течение 2 ч в качестве основных продуктов образуются диалкил- или диарилфосфиты [52—55]:



В тех же условиях средние фосфиты взаимодействуют и с кислыми фосфитами, в результате чего могут быть получены смешанные кислые фосфиты. Этот путь особенно удобен для синтеза смешанных кислых фосфитов, содержащих алкоксильные и ароксильные группы [50, 56].



Реакции обмена триарилфосфитов с фосфористой кислотой, по-видимому, являются равновесными, поскольку диарилфосфиты при медленной перегонке в вакууме подвергаются симметризации до триарилфосфитов. Этот процесс ускоряется в присутствии оснований [57, 58].

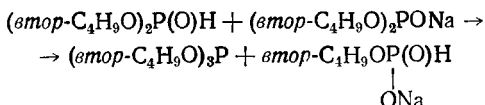


Для диалкилфосфитов подобная симметризация не характерна, но ди-

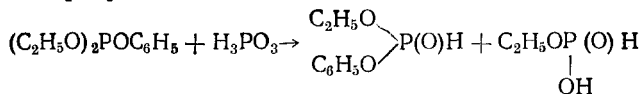
алкилтиофосфиты натрия также подвергаются симметризации при нагревании [59].



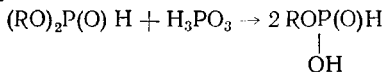
Нагревание солей диалкилфосфитов обычно приводит к продуктам перегруппировки Арбузова [60], однако при нагревании смеси ди(втор-бутил)фосфита с его натриевой солью были получены продукты обмена, что, по-видимому, вызвано наличием стерических препятствий для протекания перегруппировки Арбузова [61].



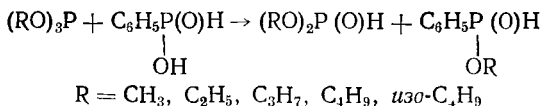
Следует отметить, что при реакции смешанных средних алкиларил-фосфитов с фосфористой кислотой более подвижной оказывается алкоксильная группа [56].



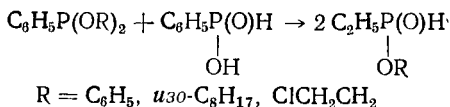
Реакция средних фосфитов с фосфористой кислотой протекает ступенчато. Образующиеся вначале диалкилфосфиты при более высокой температуре взаимодействуют с фосфористой кислотой, образуя моноалкилфосфиты [62, 63].



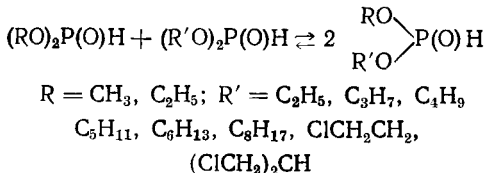
Средние фосфиты при 20°С этерифицируют фосфонистые кислоты с образованием кислых эфиров фосфонистых кислот [64].



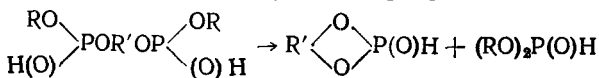
Дальнейшая этерификация фосфонистой кислоты средними фосфитами проходит при более высокой температуре и осложняется перегруппировкой среднего фосфонита в фосфинат [65]. Подобно фосфитам, средние фосфониты взаимодействуют с фосфонистыми кислотами с образованием кислых фосфонитов [66, 67].



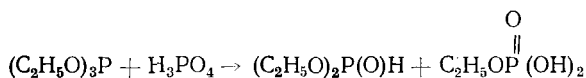
Обмен алкоксильных групп может проходить и между кислыми фосфитами. Нагревание смеси симметричных диалкилфосфитов при 100—150°С в течение 15 ч приводит к несимметричным диалкилфосфитам (выходом от 30 до 70%) [67, 68]. С помощью ГЖХ показано, что обмен протекает уже при 24°С [69].



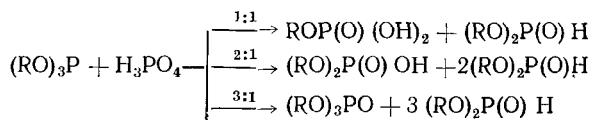
Эта реакция является равновесной, и смешанные диалкилфосфиты при хранении постепенно симметризируются [70, 71]. Симметризация ускоряется при перегонке [72] и в присутствии оснований [70]. Алкилен-бисфосфиты симметризируются при нагревании [73].



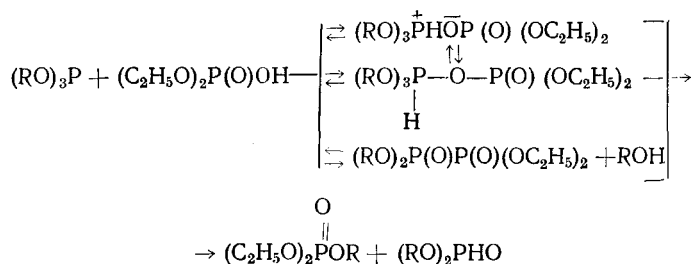
Под действием полных эфиров кислот трехвалентного фосфора легко этерифицируются и кислоты пятивалентного фосфора. Так, триэтилфосфит расщепляется фосфорной кислотой с одновременным получением моноэтилфосфата [73, 74].



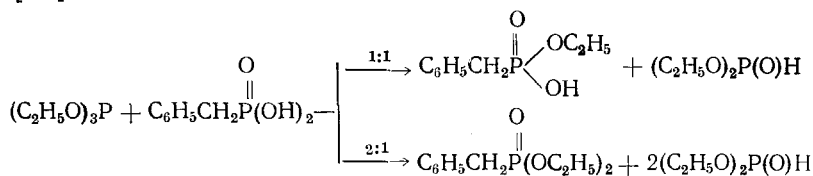
Этерификация фосфорной кислоты триалкилфосфитами проходит ступенчато. При нагревании в нитрометане в зависимости от соотношения исходных реагентов могут быть получены моно-, ди- и триалкилфосфаты [75, 76]. В тех же условиях и также ступенчато проходит реакция трифенилфосфита с фосфорной кислотой [77, 78].



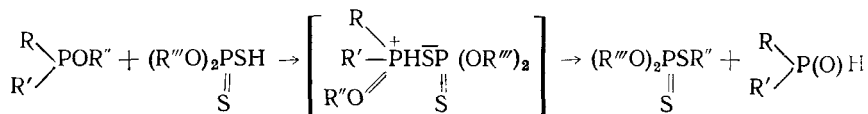
Этерификация фосфорной кислоты средними фосфитами представляет собой сложный процесс. Изучение механизма этерификации диэтилфосфата показало, что процесс включает стадии протонирования среднего фосфита и образования смешанного ангидрида [79].



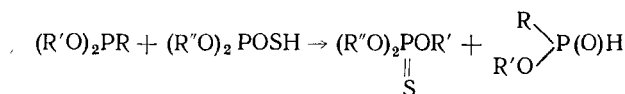
По аналогичной схеме, по-видимому, проходит и реакция средних фосфитов с фосфоновыми кислотами, в которой также в зависимости от соотношения реагентов могут быть получены средние или кислые фосфонаты [80].



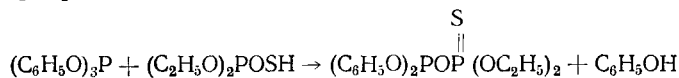
Тиокислоты пятивалентного фосфора легко этерифицируются полными эфирами кислот трехвалентного фосфора. С большим выделением тепла протекает реакция триалкилфосфитов, диалкилфосфонитов или алкилфосфинитов с диалкилдитиофосфатами, причем образуются триалкилдитиофосфаты. Предполагается, что промежуточной стадией является протонирование трехкоординированного фосфора [81, 82].



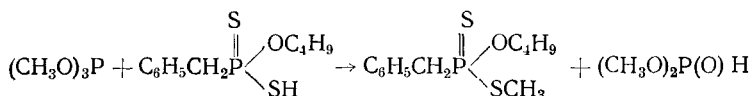
Менее энергично реагируют средние фосфиты и фосфониты с кислыми эфирами монотиофосфорных кислот. Этерификация диалкилмонотиофосфорной кислоты триалкилфосфитами проходит с небольшим выделением тепла и завершается образованием тионных изомеров [81].



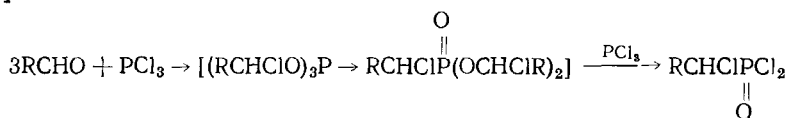
Отметим, что аналогичная реакция трифенилфосфита с диэтилтиофосфорной кислотой останавливается на стадии образования смешанного ангидрида [83].



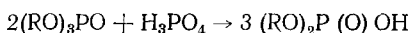
Средние эфиры кислот трехкоординированного фосфора могут этерифицировать и дитиофосфоновые кислоты, при этом для завершения реакции требуется нагревание в течение часа при 40—50° С [84].



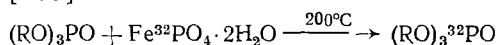
Эфиры кислот пятивалентного фосфора значительно инертнее в реакциях обмена, что объясняется их координационной насыщенностью, затрудняющей образование промежуточного реакционного комплекса из обменивающихся реагентов. В реакциях эфиров кислот пятивалентного фосфора с хлорфосфатами преимущественно реализуется конкурентное направление, связанное с образованием пиропосфатов [85—88]. Преобладающее образование пиропосфорильных соединений имеет место и в реакциях средних фосфатов с амидохлорфосфатами [89—91], тиохлорфосфатами [92], тиотреххлористым фосфором [93], P_2O_5 [94]. Исключение составляет лишь реакция треххлористого фосфора с хлоралкиловыми эфирами фосфоновых кислот, образование которых возможно при взаимодействии альдегидов с PCl_3 по следующей схеме [95—97]:



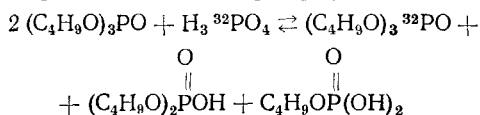
Триалкилфосфаты [98] в отличие от триарилфосфатов [99] вступают в обменную реакцию с фосфорной кислотой, причем эта реакция катализируется более сильными кислотами [98].



Кислотным катализом можно объяснить также включение радиоактивной метки ^{32}P в средние фосфаты при взаимодействии с меченым фосфатом железа [100]:



Включение радиоактивного фосфора наблюдалось и при нагревании трибутилфосфата с радиоактивной фосфорной кислотой [101].

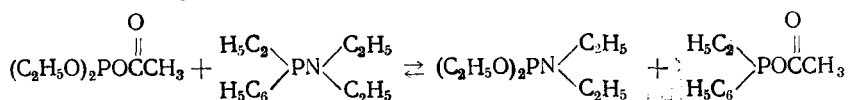


Следует отметить, что при ферментатическом катализе обменная реакция монофосфатов с радиоактивной фосфорной кислотой проходит быстрее и в мягких условиях [102].

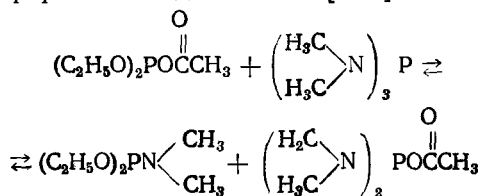
2. Обмен ацилокси групп

О-Ацильные производные кислот фосфора представляют собой обширный класс смешанных ангидридов. Среди них наиболее подробно исследованы ацилфосфиты (библиография составляет более 100 наименований [103]). Методом ЯМР ^{31}P было показано, что при нагревании диэтилацетилфосфита с диэтиламидом этилфенилфосфинистой кислоты при 50° С устанавливается подвижное равновесие между этими сое-

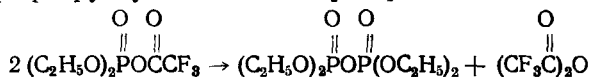
динениями и продуктами обмена [104].



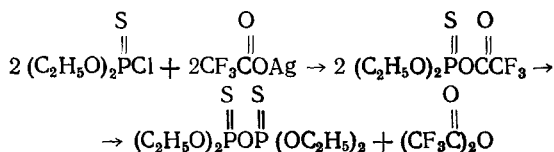
Нагревание этих же реагентов при более высокой температуре приводит к образованию окиси дифосфина и уксусного ангидрида. Образование этих продуктов скорее всего связано с реакциями симметризации и изомеризации смешанных ангидридов. Сведения о симметризации ацилфосфитов в литературе отсутствуют, однако образование пиропосфитов при взаимодействии диалкилфосфитов с изоцианатами может служить косвенным подтверждением возможности протекания таких реакций [105]. Образование производных пиропосфористой кислоты наблюдалось и в реакции ацилфосфитов с триамидами фосфористой кислоты [14, 106]. При этом, как показано методом ЯМР-спектроскопии, образованию пиропосфорильных соединений предшествует обмен ацилокси-группы между фосфорными соединениями [104].



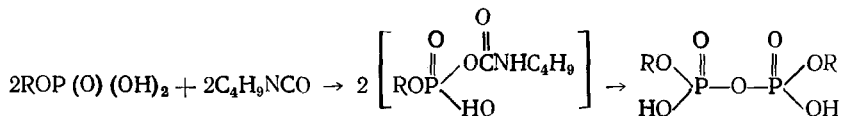
О-Ацильные производные кислот пятивалентного фосфора вследствие высокой реакционной способности легко подвергаются симметризации. Так, смешанный ангидрид диэтилфосфорной и трифторуксусной кислот за 24 ч при 20°С нацело превращается в тетраэтилпиропосфат и ангидрид трифторуксусной кислоты [107].



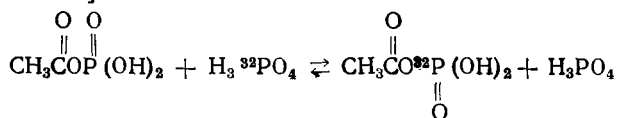
Большей стабильностью отличается карбэтоксидиэтилфосфат, который сохраняется несколько месяцев [107]. Склонность к аналогичным превращениям отмечалась и у О-ацилпроизводных моноиофосфорной кислоты [108].



Склонность ацилоксипроизводных фосфора к симметризации можно использовать для синтеза труднодоступных пиропосфорильных соединений. Так, взаимодействием моноэфиров фосфорной кислоты с бутилизоцианатом получены дизамещенные пиропосфаты [109].



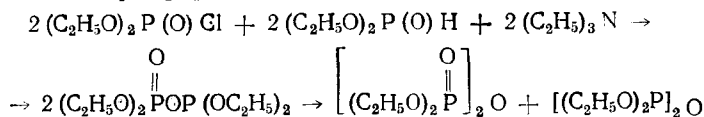
Обмен ацилокси групп прототируется кислотами и катализируется ферментами [110—112].



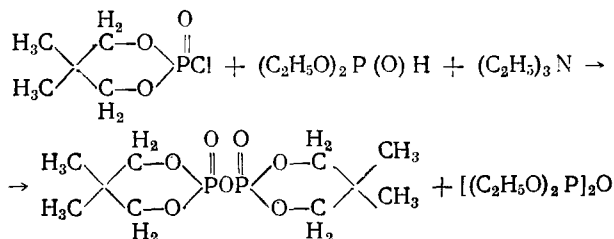
3. Обмен фосфорсодержащих групп

Обмен фосфорсодержащих групп в пиропосфорильных соединениях формально аналогичен описанным выше реакциям. Смешанные пиропосфорильные соединения, так же как и ацилоксипроизводные фосфо-

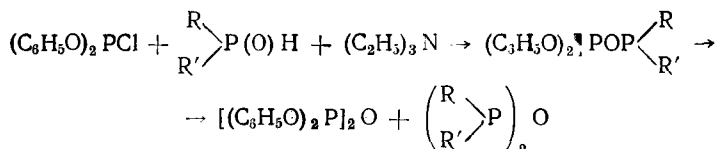
ра, легко подвергаются симметризации. Во многих случаях симметризация проходит уже при получении смешанных ангидридов, например ангидрида диэтилфосфорной и диэтилфосфористой кислот [113—115].



В реакции диэтилфосфита с диметилпропиленхлорфосфатом получены только симметричные ангидриды [115].

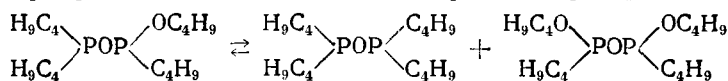


Взаимодействие кислых фосфитов [116, 117] и фосфонитов [118], а также фосфинистых кислот [119, 120] с хлорангидридами кислот трехвалентного фосфора в отсутствие акцепторов хлористого водорода приводит к обмену гидроксильной группы на хлор, а в присутствии основания — к образованию смешанных ангидридов, которые затем подвергаются симметризации [121—123].

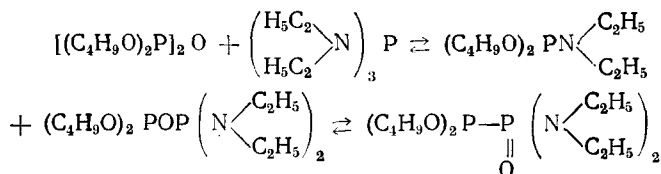


Симметричные ангидриды кислот фосфора могут быть получены и непосредственно действием кислот фосфора на их смешанные ангидриды [124, 125].

Отметим, что симметризация смешанных ангидридов фосфинистых и *o*-алкилфосфонистых кислот является обратимой [123].



Взаимодействие тетрабутилпирофосфита с гексаэтилтриамидофосфитом приводит к образованию диэтиламида дибутилфосфористой кислоты и тетраэтилдиамиодибутлпирофосфита, который находится в таутомерном равновесии с моноокисью дифосфина [126].

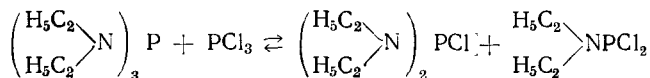


Эта реакция интересна еще и тем, что обмен фосфорсодержащих групп проходит с расщеплением не только P—O-, но и P—P-связей [127]. Случаи таутомерного превращения окисей дифосфинов в ангидриды рассмотрены в работе [128]. Подобная предварительная изомеризация предполагается также и в ходе обменной реакции дифосфиндисульфидов с хлорангидридами кислот фосфора [129]. Однако обмен по P—P-связи может проходить и без предварительной изомеризации окисей дифосфинов. Так, взаимодействием дифенилхлорфосфита с диалкилдиалкоксидифосфином получены диалкилдифеноксидифосфин и диалкилхлорфосфит [129].

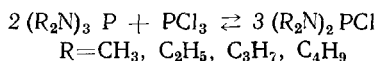
Обменные реакции, протекающие с расщеплением связи P—P, рассмотрены в обзорах [131, 132].

4. Обмен аминогрупп

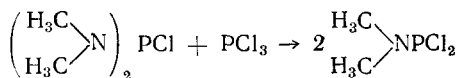
Амиды кислот фосфора отличаются более высокой реакционной способностью в реакциях обмена по сравнению с эфирами. Реакция гексаэтилтриамидофосфита с PCl_3 проходит практически мгновенно с сильным выделением тепла и сопровождается перераспределением заместителей [9].



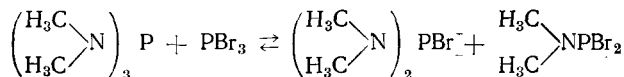
Изменив соотношение исходных реагентов, реакцию можно направить в сторону преимущественного образования диамидохлорфосфитов [133—138].



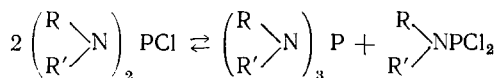
Период полузавершения этой реакции при 20°C составляет 30 с [137]. Образующиеся тетраалкилдиамидохлорфосфиты в свою очередь реагируют с PCl_3 , давая диалкиламидохлорфосфиты [138].



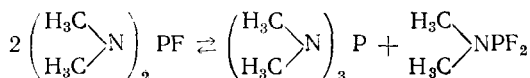
Весьма энергично взаимодействуют триамидофосфиты и с PBr_3 , однако образующиеся при этом тетраалкилдиамидобромфосфиты нестабильны и диспропорционируют в исходные вещества уже при перегонке в вакууме [134].



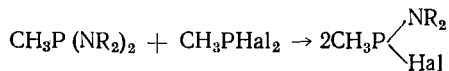
Малой стабильностью отличаются также и тетраалкилдиамидохлорфосфиты, которые за месяц хранения при 20°C диспропорционируют на 15% с образованием триамидофосфитов и амидодихлорфосфитов [139].



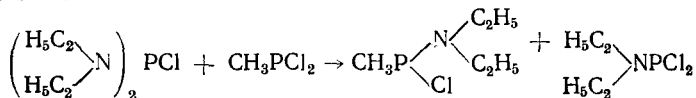
Еще быстрее диспропорционируют фторангидриды тетраалкилдиамидофосфористых кислот, которые по этой причине выделить в чистом виде затруднительно [140].



Аминогруппа при трехвалентном атоме фосфора легко обменивается в реакциях самых разнообразных ФОС с хлоридами фосфора [27, 137, 141, 142]. С высокой скоростью проходят реакции тетраалкилдиаминфосфинов с дихлор- и дибромфосфинами [137, 142].

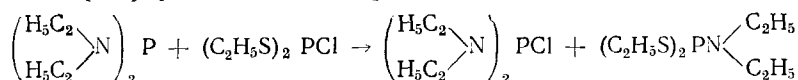


В мягких условиях реагируют тетраалкилдиамидохлорфосфиты с алкилдихлорфосфинами [137].

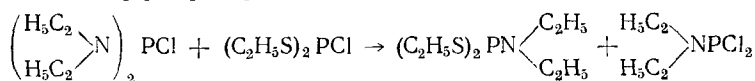


Быстрый обмен проходит между триамидофосфитом и хлорангидридом.

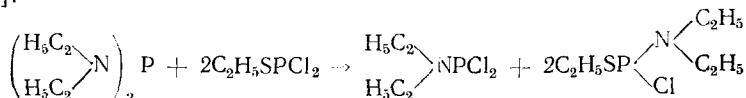
диэтилдитиофосфористой кислоты [141].



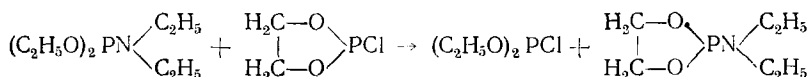
Образующийся в этой реакции тетраалкилдиамидохлорфосфит в тех же условиях реагирует с избытком хлорангидрида, причем получается диэтиламидодихлорфосфит [141].



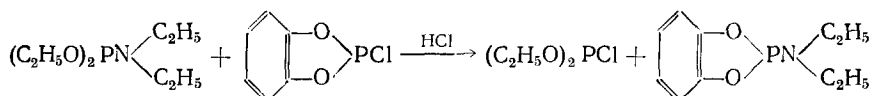
Диэтиламидодихлорфосфит может быть получен и в реакции гексаэтилтриамидофосфита с дихлорангидридом этилтиофосфористой кислоты [141].



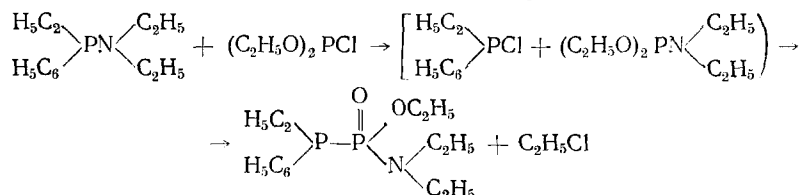
Обмен аминогруппы на хлор наблюдается и при взаимодействии эфироамидов фосфористой кислоты с хлорфосфитами. Реакцией диэтиламида диэтилфосфористой кислоты с этиленхлорфосфитом, проходящей с саморазодрванием, получены диэтиламид этиленфосфористой кислоты и диэтилхлорфосфит [27].



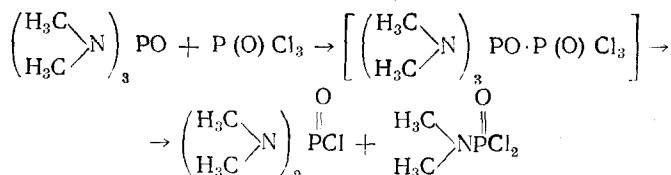
Более спокойно диэтиламид диэтилфосфористой кислоты взаимодействует с фениленхлорфосфитом. В этой реакции отмечено каталитическое влияние HCl [27].



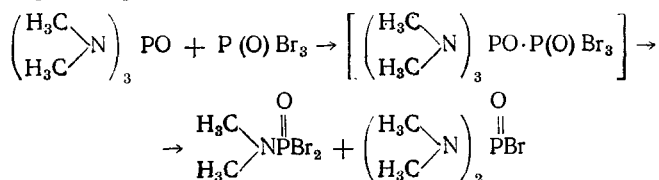
Обмен азотной функциональной группы на хлор в амидофосфитах и амидофосфонитах проходит нацело, лишь в незначительном количестве наблюдается образование конденсированных продуктов красного цвета — предположительно полимеров с P—P-связью [136]. Однако в реакции диэтиламида этилфенилфосфинистой кислоты с диэтилхлорфосфитом конечным продуктом является соединение с P—P-связью, которое образуется после завершения обменной реакции [27].



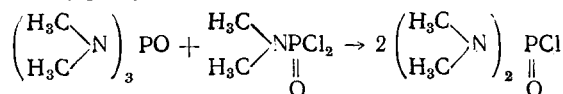
Амиды кислот пятивалентного фосфора вступают в обменные реакции с хлоридами фосфора в более жестких условиях по сравнению с аналогичными производными трехвалентного фосфора. Триамиды фосфорной кислоты с POCl₃ образуют устойчивые комплексы, которые выдерживают нагревание до 150° С. При более высокой температуре они разлагаются с образованием моноамидодихлор- и диамидохлорфосфатов, т. е. реализуется реакция обмена [143, 144]:



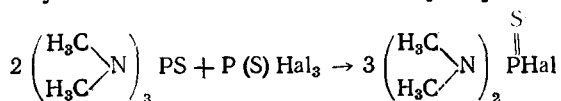
Подобным образом реагирует и бромокись фосфора [144].



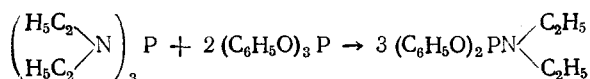
В еще более жестких условиях гексаметилтриамидофосфат реагирует с диметиламидодихлорфосфатом [144].



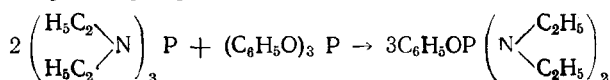
Следует отметить, что тиамиды кислот фосфора вступают в обменную реакцию в более мягких условиях. Тетраметилтриамидотиофосфат реагирует с PSCl_3 и PSBr_3 при кипячении в толуоле. Образования комплекса в этих реакциях не наблюдалось, тетраметилдиамидогалоген-тиофосфаты получены с высокими выходами [144].



В реакциях хлорангидридов кислот пятивалентного фосфора с эфирами тех же кислот, содержащими хотя бы одну алкоксильную группу при атоме фосфора, вместо продуктов обмена образуются пирофосфорильные соединения и алкилгалогенид [89—92]. Однако в ряду арилоксиамидов возможен обмен аминогрупп на хлор, а также на арил-оксигруппу. Нагревание смеси гексаэтилтриамидофосфита с трифенилфосфитом в течение пяти суток при 100°C приводит к полному обмену с образованием диэтиламида дифенилфосфористой кислоты с выходом 93% [9, 145].

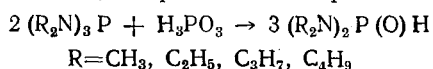


С избытком гексаэтилтриамидофосфита в тех же условиях получен тетраалкилдиамидофенилфосфит [146].

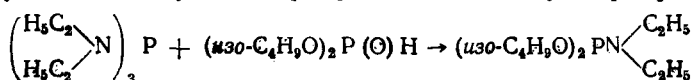


Протекание этой реакции свидетельствует о том, что амиды диарилфосфористых кислот при 100°C и выше могут подвергаться реакции перераспределения амидо- и арилоксигрупп [145].

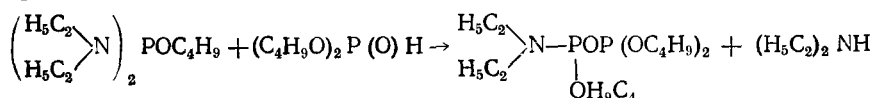
Наличие атома азота в амидах кислот фосфора способствует образованию комплексов с протонодонорными реагентами [27, 147—149] и тем самым протеканию обменных реакций между амидами и кислотами фосфора. Обмен между триамидофосфитами и фосфористой кислотой наблюдается уже при 20°C , а при 60°C завершается за 1 ч [51].



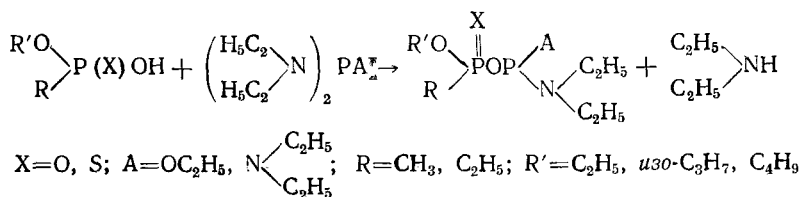
Выходы продуктов этой реакции составляют $\sim 60\%$, тем не менее она является наиболее удобным путем синтеза неполных амидофосфитов [150, 151]. При нагревании в течение 6 ч при 100°C наблюдается обмен между гексаэтилтриамидофосфитом и диизобутилфосфитом [152].



Аналогичная реакция тетраэтилдиамидобутилфосфита с кислотным фосфитом останавливается на образовании смешанного ангидрида [152].



Взаимодействие амидов кислот трехвалентного фосфора с кислотами пентавалентного фосфора протекает сложнее. В этом случае наряду с обменными реакциями имеет место образование пиропосфорильных соединений и выделение свободного амина [148]; удалением амина из реакционной массы можно полностью направить реакцию в сторону получения пиропосфатов и их тиоаналогов [153—155].

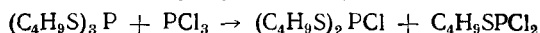


В реакциях кислот пентавалентного фосфора с их амидами процесс останавливается на получении только пиропосфорильных соединений и аммонийных солей кислот фосфора [156, 157], что, по-видимому, связано с высокой стабильностью этих солей. В этом плане интересно отметить, что при взаимодействии триамидов фосфорной кислоты с солями карбоновых кислот аминогруппа обменивается на гидроксил [158].

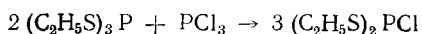
5. Обмен алкилтио- и арилтиогрупп

По своим химическим свойствам тиоэфиры кислот фосфора существенно отличаются от кислородных аналогов. Тиоэфиры менее склонны к протонированию, однако для их молекул характерна большая поляризуемость. Атом серы в тиоэфирах кислот трехвалентного фосфора способен эффективно конкурировать с атомом Р в реакциях с электрофильными реагентами [159]. Тиофосфорильная группа легче диссоциирует, чем фосфорильная. Эти особенности существенно влияют на протекание реакций с участием тиоэфиров кислот фосфора.

Реакция триалкилтритиофосфитов с PCl_3 проходит без выделения тепла, и для ее завершения требуется нагревание [160].

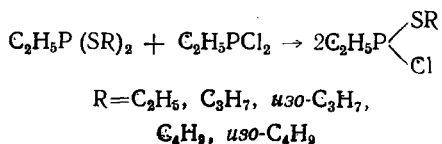


Поскольку равновесие в этой реакции устанавливается медленно, продукты обмена можно разделять перегонкой в вакууме, что позволяет использовать реакцию для синтеза диалкилдитиохлорфосфитов. Так, нагреванием смеси триэтилтритиофосфита со стехиометрическим количеством PCl_3 при 110—130°С в течение 4 ч получен диэтилдитиохлорфосфит с выходом 74% [141].

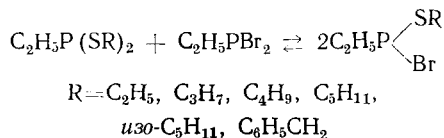


В тех же условиях в реакции триэтилтритиофосфита с PBr_3 получен диэтилдитиобромфосфит с выходом 70% [141].

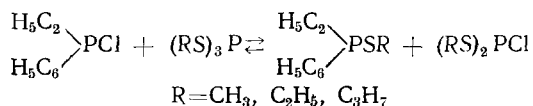
С увеличением электронной плотности на атоме фосфора тиоэфиров обмен тиольных групп ускоряется. Реакция алкилдитиофосфонитов с дихлорфосфинами завершается за 1 ч при 100°С и является удобным способом получения эфирохлорангидридов алкилтиофосфонистых кислот [161, 162].



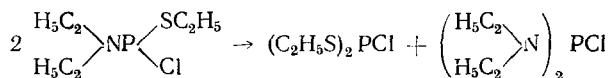
Однако с увеличением электронной плотности на атоме фосфора возрастает и подвижность равновесия, что может приводить к затруднению выделения продуктов реакции перегонкой. Выход эфиробромангидридов, полученных взаимодействием полных эфиров алкилдитиофосфонистых кислот с алкилдибромфосфинами, составляет только 30—60% [163, 164].



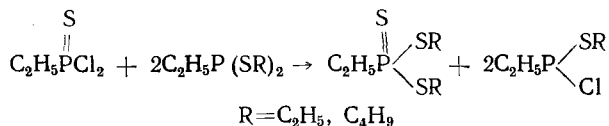
Еще более подвижно равновесие с участием хлорфосфинов. Реакция этилфенилхлорфосфина с триалкилтритиофосфитами является полностью обратимой, и поэтому попытки выделения продуктов обмена перегонкой в вакууме оказались безуспешными [141].



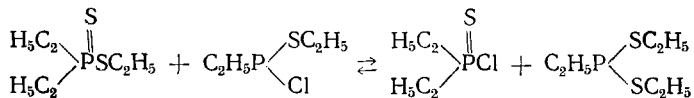
Подвижное равновесие устанавливается также при взаимодействии этилтиодихлорфосфита с амидофосфитами; по данным спектров ЯМР, в реакции этилтиодихлорфосфита с гексаэтилтриамидофосфитом образуется S-этил-N,N-диэтиламидотиохлорфосфит, однако перегонкой в вакууме удалось выделить только продукты его диспропорционирования [141].



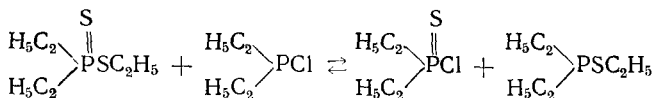
Обмен тиоалкильных групп наблюдается и в реакции диалкилдитиоэтилфосфонитов с дихлорангидридом этилтиофосфоновой кислоты [165]



В отличие от кислородных аналогов, тиоэфиры кислот пентавалентного фосфора способны вступать в обменное взаимодействие с галогенидами фосфора. При этом обмен тиольной группы на галоген гладко протекает только в серосодержащих соединениях, не имеющих кислорода при атоме фосфора. В наиболее мягких условиях проходит обмен между дитиофосфинатами и хлоридами фосфора. В смеси этилдитиоэтилфосфината с эфирохлорангидридом тиоэтилфосфонистой кислоты обмен завершается за 3 ч при 100° С. Однако продукты обмена выделены с небольшим выходом, по-видимому, из-за высокой подвижности равновесия [166].

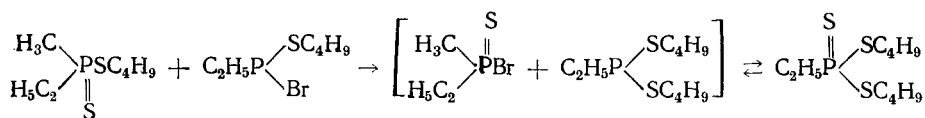


Аналогичная реакция с диэтилхлорфосфином наблюдалась при нагревании в запаянной ампуле при 140° С, но разделение продуктов обмена разгонкой оказалось затруднительным [167]

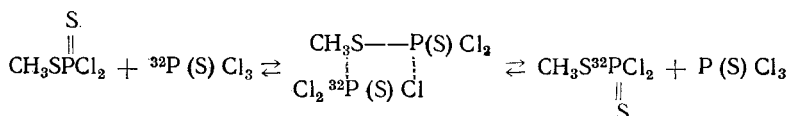


При взаимодействии бутилового эфира метилэтилдитиофосфиновой кислоты с бромангидридом бутилового эфира этилтиофосфонистой кис-

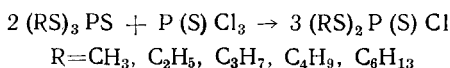
лоты выделен (с небольшим выходом) только дибутиловый эфир этил-тритиофосфоновой кислоты [168].



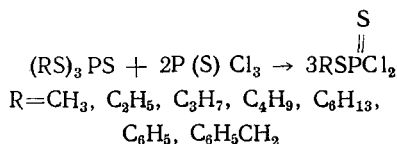
В более жестких условиях проходит обмен тиольных групп на хлор при взаимодействии между эфирами и хлорангидридами тиофосфорных или тиофосфоновых кислот. Изотопный обмен между метилдихлордитиофосфатом и $^{32}\text{PSCl}_3$ с заметной скоростью протекает при нагревании до температуры выше 150°C , а при 200°C завершается на 50% за 5 ч. Изотопный обмен реализуется за счет обмена метилтиольной группы на Cl и проходит, по-видимому, по ассоциативному механизму [43]:



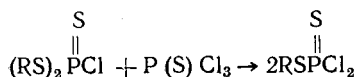
В тех же условиях тетратифосфаты реагируют с PSCl_3 . Из триалкилтетратифосфатов при $180\text{--}200^\circ\text{C}$ за 4 ч получены диалкилтритиохлорфосфаты с выходом 60—70% [169].



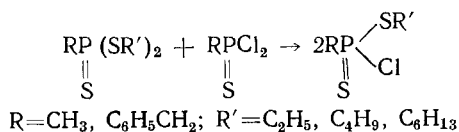
В этой реакции в небольших количествах всегда образуются и алкилдихлордитиофосфаты, которые при применении избытка тиотреххлористого фосфора становятся основными продуктами реакции. Аналогичным образом трифенилтетратифосфат превращается в фенилдитиодихлорфосфат [169—171].



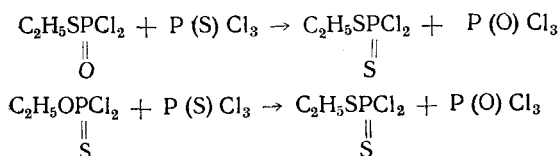
В тех же условиях диалкилтритиохлорфосфаты взаимодействуют с PSCl_3 , давая дитиодихлорфосфаты [170].



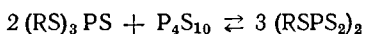
Подобно тетратифосфатам, тритиофосфонаты реагируют с дихлорангидридами алкил- или арилтиофосфоновых кислот, но для завершения реакции в этом случае требуется нагревание в течение ~ 12 ч при $180\text{--}200^\circ\text{C}$ [172].



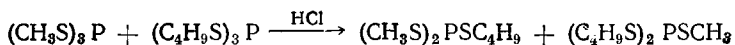
Тиозфиры кислот фосфора, содержащие кислород при атоме фосфора, при реакции с хлоридами фосфора, как правило, образуют пиррофосфорильные соединения, а не продукты обмена. Последние получены лишь из некоторых тиодихлорфосфатов и PSCl_3 [173—176].



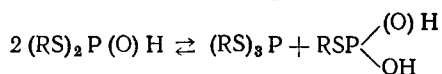
Тиоэфиры кислот фосфора вступают также в реакцию перераспределения тиольных групп с тиоангидридами. Нагревание смеси тетра-тиофосфатов с P_4S_{10} при $150^\circ C$ приводит к установлению равновесия между исходными соединениями и продуктами перераспределения [177].



Перераспределение тиоалкильных групп наблюдается и при взаимодействии между разноименными триалкилтритиофосфитами, причем эта реакция ускоряется под действием HCl . Нагревание смеси триметил- и трибутилтритиофосфита в присутствии следов HCl приводит к быстрому обмену тиоалкильных групп [160].



Однако тритиофосфиты и дитиофосфониты не обладают такой высокой ацидофильностью, как их кислородные аналоги, и случаи обмена тиольных групп между тиоэфирами и кислотами фосфора в литературе не описаны. Известно лишь, что кислые тиоэфиры фосфора легко диспропорционируют. Так, S,S -диалкилдитиофосфиты диспропорционируют уже при комнатной температуре или небольшом нагревании на триалкилтритиофосфиты и S -алкилтиофосфиты [178—180].

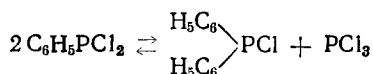


Монотиоловые эфиры кислот фосфора в свободном состоянии нестабильны и распадаются с выделением меркаптана и фосфорных соединений [181, 182].

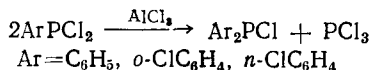
6. Обмен углеводородных групп

Фосфоруглеродная связь отличается повышенной прочностью. До недавнего времени считалось, что реакции, сопровождающиеся расщеплением связи $P-C$, являются скорее аномальными в химии фосфора [183], а радиоактивный фосфор при атоме углерода не участвует в изотопном обмене [6]. Однако в последнее время проведены обстоятельные исследования в ряду ФОС с $P-C$ -связью, причем в результате найден ряд новых реакций, протекающих с расщеплением связи $P-C$ [43, 184—190] и свидетельствующих о возможности обмена органических заместителей между фосфорными соединениями.

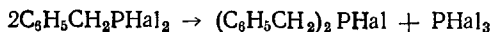
Еще с прошлого века известна реакция превращения фенилдихлорфосфина в дифенилхлорфосфин [191]:



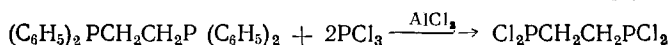
В отсутствие катализатора эта реакция проходит при $300^\circ C$ под давлением [191] или при пиролизе в кварцевой трубке [192]. При каталитическом действии $AlCl_3$ реакция завершается быстрее при более низкой температуре и в отсутствие давления [193]. В качестве катализаторов симметризации арилдихлорфосфинов до диарилхлорфосфинов предложены также хлористый цинк, хлорное олово, слегка увлажненный $AlCl_3$ и другие хлориды переходных металлов [194—196].



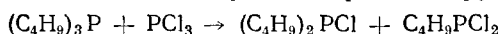
Отметим, что бензилдигалогенфосфины диспропорционируют до дибензилгалогенфосфинов более направленно без катализаторов, причем этот процесс, по-видимому, является равновесным, так как удаление тригалогенида фосфора из сферы реакции сопровождается повышением выхода дибензилгалогенфосфина [197].



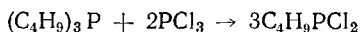
Оказалось, что AlCl_3 катализирует и обратную реакцию перераспределения фенольных групп между фосфорными соединениями; так, взаимодействием этилен-бис-дифенилфосфина с PCl_3 в присутствии AlCl_3 в закрытой системе при 280°C получен этилен-бис-дихлорфосфин [198].



Взаимодействие фосфинов с хлоридами фосфора представляет собой сложный процесс. На первоначальной стадии реакции связь $\text{C}-\text{P}$ не затрагивается, а образуются аддукты, которые претерпевают различные превращения в зависимости от условий. В реакции третичных фосфинов с хлоридами пентавалентного фосфора в мягких условиях образуются дихлорфосфораны и полимерные продукты [199—203]; при дальнейшем нагревании до $180\text{--}200^\circ\text{C}$ снова образуются исходные третичные фосфины и хлориды фосфора [204, 205]. Нагревание тех же реагентов при еще более высоких температурах ($220\text{--}260^\circ\text{C}$) сопровождается расщеплением связи $\text{C}-\text{P}$ и обменом углеводородных групп на Cl [206].



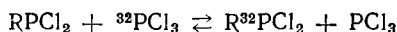
Для полного превращения триалкилфосфинов в алкилдихлорфосфины требуется нагревание до $280\text{--}350^\circ\text{C}$ и применение избытка PCl_3 [206].



В сходных условиях третичные фосфины взаимодействуют с PBr_3 , в результате чего получают дибромфосфины [207].

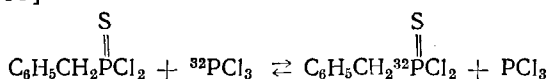


Взаимодействие первичных и вторичных фосфинов с PCl_3 при охлаждении или небольшом нагревании также не затрагивает фосфоруглеродную связь [208—210], но при более высокой температуре ($\sim 200^\circ\text{C}$ и выше) фосфоруглеродная связь разрывается. Это подтверждается наличием изотопного обмена между алкил- или арилдихлорфосфинами и $^{32}\text{PCl}_3$ при $200\text{--}250^\circ\text{C}$ [43, 211].

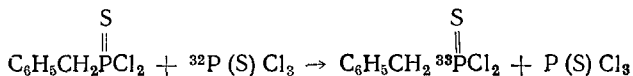


Реакция является бимолекулярной, что свидетельствует в пользу ассоциативного механизма, и проходит с довольно высокой скоростью: при 250°C степень обмена за 5 ч достигает 50%.

Изотопный обмен наблюдается и для дихлорангидридов тиофосфоновых кислот [211].



Следует отметить, что дихлорангидриды тиофосфоновых кислот в тех же условиях вступают в реакцию изотопного обмена и с радиоактивным $^{32}\text{PSCl}_3$ [211]

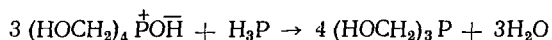


Кислородные аналоги в подобную реакцию не вступают, по-видимому, из-за того, что образование промежуточного комплекса для соединений четырехкоординированного фосфора затруднено. Исключение, характерное для дихлорангидридов тиофосфоновых кислот, можно объяснить тем, что при нагревании они способны диссоциировать на серу и трехкоординационные дихлорфосфины, которые легко вступают в обменную реакцию с PCl_3 или PSCl_3 . Эта реакция является удобным способом введения радиоактивной метки ^{32}P в нестицидные ФОС [212].

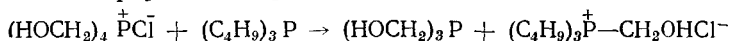
В ряду кислородсодержащих соединений четырехкоординированного фосфора не наблюдался и обмен углеводородных групп с хлорокисью фосфора. Окиси третичных фосфинов с POCl_3 образуют аддукты типа солей, которые при нагревании выше температуры плавления диссоции-

руют на исходные реагенты и подвергаются пиролизическому разложению [213—216]. Не обнаружен обмен фенильных групп на Cl и в реакции окиси трифенилфосфина с PCl_5 , однако эта реакция проводилась в сравнительно мягких условиях [217—219].

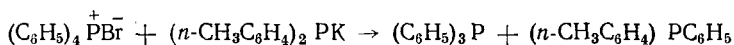
Наличие гидроксильной группы в углеводородном радикале в α -положении по отношению к атому фосфора существенно повышает подвижность фосфоруглеродной связи [185, 220]. Таким образом могут облегчаться и обменные реакции в ряду замещенных ФОС. Действительно, гидроокись тетра(оксиметил)фосфония в мягких условиях реагирует с RN_3 , образуя три (оксиметил)фосфин [221].



Высокая реакционная способность метилольных производных фосфора проявляется и в обменной реакции солей оксиметилфосфония с третичными фосфинами, в результате которой происходит перенос оксиметильной группы с менее нуклеофильного на более нуклеофильный фосфорный центр [192—195].



Обмен углеводородных групп между ФОС может катализироваться щелочными металлами [225].



* *
*

Анализ опубликованных материалов показывает, что фосфорорганические соединения могут вступать в многочисленные реакции межмолекулярного обмена органических заместителей при атоме фосфора. Способность ФОС к участию в этих реакциях существенно зависит от координационного числа атома фосфора. Наиболее легко обмениваются заместители, связанные с трехкоординированным фосфором посредством атомов N, O, S. Гораздо труднее проходит обмен углеводородных групп по связи C—P (в том числе и при трехкоординированном фосфоре). Соединения четырехкоординированного фосфора вступают в реакции обмена при более жестких условиях по сравнению с аналогичными производными трехкоординированного фосфора.

Сведения о реакциях обмена органических заместителей при двух- и пятикоординированном фосфоре в литературе отсутствуют. Нет сообщений и об обмене заместителей, связанных с фосфором посредством таких гетероатомов, как Se и Si. Мало изучены и реакции обмена изотопов фосфора, представляющие интерес как с практической, так и с теоретической точек зрения.

Показано, что на реакции обмена органических заместителей при атоме фосфора большое влияние могут оказывать катализаторы кислотного и основного характера; однако роль катализа обстоятельно изучалась только в реакциях с участием соединений трехкоординированного фосфора [41, 45, 160, 226, 227].

Результаты изучения механизмов реакций межмолекулярного обмена органических заместителей при атоме фосфора свидетельствуют о том, что эти реакции проходят через стадии образования переходного состояния [9, 10, 79]. Образование неустойчивого интермедиата было подтверждено методом спектроскопии ЯМР ^{31}P в реакциях с участием соединений как трех- [228], так и четырехкоординированного фосфора [229]. Дальнейшее развитие этой области химии ФОС будет связано с более глубоким изучением механизмов и закономерностей протекания реакций обмена.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Нифантьев Э. Е.* Химия гидрофосфорильных соединений. М.: Наука, 1983.
2. *Riess J. G.* Ann. New York Acad. Sci., 1969, v. 159, p. 174.
3. *Lokhart J. G.* Chem. Rev., 1965, v. 65, p. 131.

4. Пудовик А. Н., Зимин М. Г. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 1803.
5. Луценко И. Ф., Фосс В. Л. В сб.: Химия и применение фосфорорганических соединений. Киев: Наукова думка, 1981, с. 116.
6. Гилларов В. А. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1628.
7. Михальский Я., Раймисель В., Каминьский Р. Там же, 1978, т. 47, с. 1528.
8. Gerrard W. J. Chem. Soc., 1944, p. 85.
9. Fluck E., Van Wazer J. R. Z. anorg. allgem. Chem., 1961, B. 307, S. 113.
10. Белялов Р. У., Кибардин А. М., Газизов Т. Х., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 24.
11. Пат США 4032602 (1977); РЖХим., 1978, 5Н143.
12. Gerrard W., Issacs M. J. D., Machell G., Smith K. B., Wyvriel P. J. J. Chem. Soc., 1953, p. 1921.
13. Gerrard W. Ibid., 1940, p. 1464.
14. Haullo D., Sanches M., Wolf R. Bull. Soc. chim. France, 1965, p. 2368.
15. Пат. США 3450802 (1969); С. А., 1971, в. 75, 49542.
16. Lipmann A. E. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 3217.
17. Яп. пат. 54-47192 (1980); РЖХим., 1982, 6Н99.
18. Cook H. G., Helt I. D., Sonders B. C., Watson S. J., Wilding J. G., Woodcock S. J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 2921.
19. Thiong N. Th., Tran Ch., Asseline U., Chabrier P. Compt. rend., 1980, C, v. 290, p. 53.
20. Кабачник М. И., Российская П. А. Изв. СССР, ОХН, 1946, с. 295.
21. Lenton M. V., Lewis B. Chem. Ind., 1965, p. 940.
22. Пронс В. Н., Гринблат Н. Н., Клебанский Л. И. Ж. общ. химии, 1971, т. 41, с. 483.
23. Conant J. B., Wellingford V. H., Chandheker S. S. J. Amer. Chem. Soc., 1923, v. 45, p. 762.
24. Fluck E., Van Wazer J. R., Groenwege L. C. D. Ibid., 1959, v. 81, p. 6363.
25. Близнюк Н. К., Климова Т. А., Протасова Л. Д., Кваша З. Н. Авт. свид. СССР (1975); Бюл. изобр., 1975, № 39, с. 16.
26. Brown D. H., Crosbie K. D., Frazer W. A., Scharp D. W. A. J. Chem. Soc., 1969, p. 872.
27. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Замалетдинова Г. У., Грифанова Ю. Н. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 952.
28. Sander M. Chem. Ber., 1960, B. 93, S. 1220.
29. Abraham K. M., Van Wazer J. R. Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 1099.
30. Steiniger E. Chem. Ber., 1962, B. 95, S. 2993.
31. Пат. ФРГ 1165024 (1962); РЖХим., 1965, 23Н72.
32. Альфонсов В. А., Замалетдинова Г. У., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 11.
33. Abraham K. M., Van Wazer J. R. Phosphorus, 1975, v. 6, p. 623.
34. Abraham K. M., Van Wazer J. R. J. Organometal. Chem., 1975, v. 85, p. 41.
35. Кабачник М. М., Прищенко А. А., Новикова З. С., Луценко И. Ф. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 1188.
36. Кабачник М. М., Прищенко А. А., Сняtkова Е. В., Новикова З. С., Луценко И. Ф. Там же, 1980, т. 50, с. 228.
37. Кабачник М. М., Новикова З. С., Луценко И. Ф. Там же, 1982, т. 52, с. 763.
38. Кабачник М. М., Прищенко А. А., Луценко И. Ф. Там же, 1979, т. 49, с. 1446.
39. Abraham K. M., Van Wazer J. R. J. Inorg. Nucl. Chem., 1975, v. 37, p. 541.
40. Abraham K. M., Van Wazer J. R. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 2346.
41. Anschütz L., Milar B. V. Ber., 1943, B. 76, S. 218.
42. Арбузов Б. А., Шаплинская Л. А. Изв. АН СССР. ОХН, 1962, с. 65.
43. Хохлов П. С., Соколова Г. Д. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 1214.
44. Фещенко Н. Г., Костина В. Г. Там же, 1975, т. 45, с. 287.
45. Альфонсов В. А., Грифанова Ю. Н., Замалетдинова Г. У., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, с. 105.
46. Офицеров Е. Н., Миронов В. Ф., Офицерева Э. Х., Коновалова И. В., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 2704.
47. Имаев В. А. Там же, 1961, т. 31, с. 1770.
48. Пат. ФРГ 2158765 (1975); РЖХим., 1976, 70350.
49. Пат. США 3261890 (1966); РЖХим., 1967, 24Н138.
50. Wolf R., Mathis-Noel R., Mathis F. Adv. Mol. Spectrosc., 1962, v. 2, p. 954.
51. Walsh E. W. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 3023.
52. Пат. США 3019249 (1962); РЖХим., 1963, 8Н92.
53. Пат. США 3036109 (1962); РЖХим., 1964, 5Н81.
54. Пат. США 2984460 (1961); РЖХим., 1962, 11Л92.
55. Франц. пат. 1170515 (1959); Chem. Zbl., 1960, 5646.
56. Wolf R., Mathis-Noel R., Mathis F. Bull. Soc. chim. France, 1964, p. 124.
57. Yamazaki N., Iguchi F. Chem. Letters, 1977, y. 185.
58. Яп. пат. 53-35070 (1978); РЖХим., 1979, 22О357.
59. Пудовик А. Н., Тарасова Р. И. Ж. общ. химии, 1964, т. 34, с. 1151.
60. Pelcowsz Z., Bruksin R., Bergmann E. J. Chem. Soc., 1961, p. 4348.
61. Zimmerer R. E., Laughlin R. G. J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 3576.
62. Пат. США 2834797 (1958); РЖХим., 1961, 11Л126.
63. Петров К. А., Нифантьев Э. Е., Левитан Л. П. Авт. свид. СССР 161746 (1964); Бюл. изобр., 1965, № 8, с. 24.
64. Concalves H., Mathis F., Wolf R. Bull. Soc. chim. France, 1961, p. 1596.

65. Пудовик А. Н., Раков А. И. Докл. АН СССР, 1965, т. 161, с. 1352.
66. Пат. США 2860155 (1958) РЖХим., 1961, 4Л93.
67. *Kreutzkamp N.* Angew. Chem., 1963, В. 75, S. 384.
68. Романенко В. Д., Рубан А. В., Марковский Л. Н. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 2132.
69. *De Rose A., Gerrard W., Moonly E. F.* Chem. Ind., 1961, p. 1449.
70. Имаев М. Г., Масленников В. Г., Горина В. М., Крашенинникова О. С. Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 342.
71. Арбузов Б. А., Виноградова В. С. Докл. АН СССР, 1952, т. 83, с. 79.
72. Трофимов Б. А., Никитин В. М., Атавин А. С., Хилко М. Я. Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 342.
73. Арбузов А. Е., Алимов П. И. Изв. АН СССР. ОХН, 1951, с. 2687.
74. Газизов Т. Х., Ефремов Ю. Я. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 1859.
75. *Marcowska A., Olejnik J., Michalski J.* Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 1979, v. 27, p. 115.
76. *Marcowska A., Olejnik J.* Zess. Nauk. Politechn. Lodz. Chim., 1974, p. 103.
77. *Marcowska A., Michalski J., Olejnik J.* Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 1975, v. 23, p. 977.
78. Пат. ПНР 91923 (1977); РЖХим., 1979, 1Н215.
79. *Marcowska A., Olejnik J., Michalski J.* Phosphorus and Sulfur, 1981, v. 10, p. 245.
80. *Marcowska A., Olejnik J., Michalski J.* Chem. Ber., 1975, В. 108, S. 2589.
81. Пудовик А. Н., Крупнов В. К. Ж. общ. химии, 1968, т. 38, с. 194.
82. Пудовик А. Н., Крупнов В. К. Там же, 1968, т. 38, с. 305.
83. *Marcowska A., Olejnik J., Mlatowska B., Sobonska M.* Phosphorus and Sulfur, 1981, v. 10, p. 143.
84. Близнюк Н. К., Кваша Э. Н., Буланкин О. Б., Голинкевич С. Б., Чернышев В. И. Авт. свид. СССР 525698 (1976); Бюл. изобр., 1976, № 31, с. 63.
85. *Cremlin R. J. W., Wakerford D. H., Dewhurst B. B. J.* Chem. Soc., C, 1971, p. 2028.
86. *Stölzer C., Simon A.* Chem. Ber., 1963, В. 96, S. 891.
87. Пат. США 2485658 (1949); С. А., 1949, v. 44, 1644.
88. *Toy A. D. F. J.* Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 2268.
89. Пат. США 2620355 (1952); С. А., 1953, v. 47, 9342.
90. Никоноров К. В., Сперанская Э. Г. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, с. 964.
91. Арбузов Б. А., Никоноров К. В., Ризположенский Н. И., Ярмухаметова Д. Х., Зверева М. А. Труды Каз. филиала АН СССР, 1956, с. 27.
92. Пат. США 3065126 (1960); РЖХим., 1965, 9Н372.
93. Пат. Канады. 509338 (1955); РЖХим., 1956, 66180.
94. *Schram G., Berger H. Z.* Naturforsch., 1967, В. 22, S. 587.
95. Кабачник М. И., Шепелева Е. С. Изв. АН СССР, ОХН, 191, с. 185.
96. Кабачник М. И., Шепелева Е. С. Докл. АН СССР, 1950, т. 75, с. 219.
97. Кабачник М. И., Шепелева Е. С. Изв. АН СССР. ОХН, 1950, с. 39.
98. Петров К. А., Гаврилова А. И., Короткова В. П. Авт. свид. СССР 210861 (1967); Бюл. изобр., 1968, № 2, с. 7.
99. *Fluck E., Van Wazer J. R. J.* Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 6360.
100. *Termez L., Schweer K. H.* Radiochim. Acta, 1968, v. 9, p. 125.
101. *Higgins C. E., Baldwin W. H. J.* Org. Chem., 1965, v. 21, p. 1156.
102. *Yaganathan V., Luck J. M. J.* Biol. Chem., 1949, v. 179, p. 569.
103. Нифантьев Э. Е., Фурсенко И. В. Успехи химии, 1970, т. 39, с. 2187.
104. Альфонсов В. А., Замалетдинова Г. У., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 2616.
105. Нифантьев Э. Е., Завалишина А. И., Сорокина С. Ф., Борисенко А. А. Там же, 1976, т. 46, с. 471.
106. *Wolf R., Mathis F.* Bull. Soc. chim. France, 1964, p. 2751.
107. *Lambie J.* Tetrahedron Letters, 1966, p. 3709.
108. *Hilgetag G., Teichmann H., Schwandt I.* Monatsber. Dtsch. Acad. Wiss. Berlin, 1966, В. 8, S. 747.
109. *Cramer F., Winter M.* Chem. Ber., 1959, В. 92, S. 2761.
110. *Michalski J., Modro T.* Ibid., 1962, В. 95, S. 1629.
111. Пат. ФРГ 1101419 (1961); РЖХим., 1963, 1Н305.
112. *Lipmann F., Tuttle L. C. J.* Biol. Chem., 1945, v. 158, p. 505.
113. *Michalski J., Zwirzak A.* Proc. Chem. Soc., 1969, v. 3, p. 80.
114. *Stec W.* Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 1970, v. 18, p. 23.
115. *Stec W., Zwirzak A., Michalski J.* Ibid., 1969, v. 17, p. 587.
116. Нуретдинов О. Н. Докл. АН СССР, 1974, т. 217, с. 1332.
117. Нуретдинов О. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 694.
118. Фосс В. Л., Кудрина В. В., Луценко И. Ф. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 559.
119. *Hanter D., Michie J. K., Miller J. A., Stewart W.* Phosphorus and Sulfur, 1981, v. 10, p. 267.
120. Фосс В. Л., Луценко И. Ф. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 1209.
121. *Quin L. D., Anderson H. G. J.* Org. Chem., 1966, v. 31, p. 1206.
122. Фосс В. Л., Луценко И. Ф. Вестн. МГУ. Сер. хим., 1978, т. 19, с. 379.
123. Фосс В. Л., Кудрина В. В., Луценко И. Ф. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 2803.
124. *Micolaiczuk J., Michalski J., Zwirzak A.* Chem. Commun., 1971, p. 1257.
125. *Modro T.* Wiadom. Chem., 1966, v. 16, p. 537.
126. Фосс В. Л., Лукашев Н. В., Петровский П. В., Луценко И. Ф. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 2400.

127. Michalski J., Stec W., Zwirzak A. Chem. and Ind., 1965, p. 347.
128. Foss V. L., Veits Yu., Lukachev N. V., Lutchenko I. F. J. Organometal. Chem., 1976, v. 121, p. 27.
129. Цветков Е. Н., Чепайкина Т. А., Кабачник М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 426.
130. Cowley A. N. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 5990.
131. Cowley A. N. Chem. Rev., 1965, v. 65, p. 622.
132. Луценко И. Ф., Проскура М. В. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1648.
133. Noth H., Vetter H. J. Chem. Ber., 1963, B. 96, S. 1109.
134. Noth H., Vetter H. J. Ibid., 1961, B. 94, S. 1505.
135. Zentil M., Sengis S., Faucher J. P., Laberre M. S. Bull. Soc. chim. France, 1971, p. 351.
136. Zwirzak A. Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 1965, v. 13, p. 609.
137. Van Wazer J. R. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 811.
138. Fluck E., Kleemann S. Z. anorg. allgem. Chem., 1980, B. 461, S. 187.
139. Марченко А. П., Ковтя В. А., Пинчук А. М. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 561.
140. Schmutzler K. J. Chem. Soc., 1965, p. 5630.
141. Сняишин О. Г., Офицеров Е. Н., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 2410.
142. Нуртдинов С. Х., Хайрулина С. В., Хайрулин В. К., Шагидулин Р. Р., Чернов А. Н. Там же, 1983, т. 53, с. 785.
143. Pianke M., Owen B. D. J. Appl. Chem., 1955, v. 5, p. 525.
144. Vetter H. J. Z. Naturforsch., 1964, B. 19b, S. 72.
145. Fluck E. Z. anorg. allgem. Chem., 1960, B. 307, S. 38.
146. Гречкин Н. П., Нуртдинов И. А., Бунина Н. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1141.
147. Батыева Э. С., Альфонсов В. А., Нестеренко В. Д., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 550.
148. Пудовик А. Н., Елисеенков В. Н., Серкина Н. А., Липатова И. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 1039.
149. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Офицеров Е. Н., Альфонсов В. А. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 2338.
150. Пат. США 3155659 (1964); РЖХим., 1966, 10Н110.
151. Пат. ФРГ 1125425 (1962); С. А., 1962, v. 57, 7104.
152. Пудовик А. Н., Елисеенков В. Н., Фаттахов С. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 2335.
153. Елисеенков В. Н., Серкина Н. А., Пудовик А. Н. Авт. свид. СССР, 282316 (1971); Бюл. изобр., 1971, № 13, с. 34.
154. Елисеенков В. Н., Пудовик А. Н. Авт. свид. СССР 176053 (1970); Бюл. изобр., 1970, № 23, с. 36.
155. Елисеенков В. Н., Бурева Н. В., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 2013.
156. Clark V. M., Macrel A. R., Richter F. R., Todd A. Tetrahedron, 1966, v. 7, p. 307.
157. Пат. США 3150039 (1964); РЖХим., 1966, 8Н477.
158. Марченко А. П. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 67.
159. Дивинский А. Ф., Кабачник М. И., Сидоренко В. В. Докл. АН СССР, 1948, т. 60, с. 999.
160. Moedritzer K., Burch G. M., Van Wazer J. R., Hofmeister H. K. Inorg. Chem., 1963, v. 2, p. 1152.
161. Акамсин В. Д., Ризположенский Н. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 825.
162. Ризположенский Н. И., Акамсин В. Д. Авт. свид. СССР 181114 (1966); Бюл. изобр., 1966, № 9, с. 26.
163. Потапов А. М., Красильникова Е. А., Разумов А. И. Ж. общ. химии, 1970, т. 40, с. 566.
164. Красильникова Е. А., Потапов А. М., Разумов А. И. Там же, 1967, т. 37, с. 1173.
165. Красильникова Е. А., Потапов А. М., Разумов А. И. Там же, 1967, т. 37, с. 1409.
166. Красильникова Е. А., Потапов А. М., Разумов А. И. Там же, 1967, т. 37, с. 2365.
167. Красильникова Е. А., Потапова А. М., Разумов А. И. Там же, 1968, т. 38, с. 1101.
168. Красильникова Е. А., Потапов А. М., Разумов А. И. Там же, 1968, т. 38, с. 1098.
169. Либман Б. Я., Близнюк Н. К., Бейм А. И., Хохлов П. С., Вершинин П. В. Авт. свид. СССР 184846 (1965); Бюл. изобр., 1966, № 16, с. 31.
170. Близнюк Н. К., Либман Б. Я., Хохлов П. С., Вершинин П. В., Бейм А. И., Мандельбаум Я. А. Авт. свид. СССР 180596 (1966); Бюл. изобр., 1966, № 8, с. 14.
171. Близнюк Н. К., Хохлов П. С., Либман Б. Я., Вершинин П. В., Бейм А. И., Варшавский С. Л. Авт. свид. СССР 187785 (1966); Бюл. изобр., 1966, № 21, с. 40.
172. Близнюк Н. К., Кваша З. Н., Варшавский С. Л. Авт. свид. СССР 197788 (1966); Бюл. изобр., 1966, № 21, с. 14.
173. Близнюк Н. К., Хохлов П. С. Авт. свид. СССР 185902 (1966); Бюл. изобр., 1966, т. 18, с. 38.
174. Баканова Э. М., Ломакина В. И., Мандельбаум Я. А., Мельников Н. Н. Органические инсектофунгициды. М.: Гос. хим. изд-во, 1955, с. 83.
175. Близнюк Н. К., Хохлов П. С. Авт. свид. СССР 185912 (1966); Бюл. изобр., 1967, № 18, с. 40.
176. Близнюк Н. К., Хохлов П. С. Авт. свид. СССР 175962 (1965); Бюл. изобр., 1965, № 21, с. 40.
177. Maier L., Van Wazer J. R. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 3054.

178. Сорокина С. В., Завалишина А. И., Нифантьев Э. Е. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 750.
179. Нифантьев Э. Е., Шилов И. В. Там же, 1972, т. 42, с. 1936.
180. Костин В. П., Синяшин О. Г., Батыева Э. С. Там же, 1982, т. 52, с. 2698.
181. Неймышева А. А., Совчук В. И., Кнунянц И. Л. Там же, 1966, т. 36, с. 500.
182. Синяшин О. Г., Костин В. П., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. Там же, 1982, т. 52, с. 2701.
183. Warren S. G. *Angew. Chem.*, 1968, B. 80, S. 649.
184. Grim I. O. *Phosphorus*, 1974, v. 4, p. 189.
185. Пудовик А. Н., Гурьянова И. В., Зимин М. Г., Раевская О. Е. Ж. общ. химии, 1969, т. 39, с. 1021.
186. Bestmann H. J. *Pure Appl. Chem.*, 1964, v. 9, p. 285.
187. Horner L., Winkler H., Rapp A., Beck P. *Tetrahedron Letters*, 1961, p. 2813.
188. Maier L. In: *Progress in Inorganic Chemistry*, v. 5. New York — London: Intersci. Publ., 1963, p. 54.
189. Костяковский Р. Г., Эльнатов Ю. И., Шихалиев Ш. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 249.
190. Hammerschmidt F., Schneider E., Zbiral E. *Chem. Ber.*, 1980, B. 113, S. 3891.
191. Broglie A. *Ber.*, 1877, B. 10, S. 628.
192. Пат. США 3094559 (1965); РЖХим., 1965, 8Н92.
193. Horner L., Beck P., Toscano V. E. *Chem. Ber.*, 1961, B. 94, S. 2122.
194. Brown M. P., Sisler H. H. *Chem. Ind.*, 1961, p. 24.
195. Пат. США 3078304 (1963); РЖХим., 1964, 24Н139.
196. Брит. пат. 916131 (1962); РЖХим., 1963, 20Н83.
197. Баранов Ю. И., Гореленко С. В. Ж. общ. химии, 1969, т. 39, с. 836.
198. Sommers K. Z. *anorg. allgem. Chem.*, 1980, B. 37b, S. 27.
199. Spaderberg S., Sisler H. H. *Inorg. Chem.*, 1969, v. 8, p. 1006.
200. Ramirez F., Tiolis E. A. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1970, v. 92, p. 7553.
201. Sommers K., Sisler H. H. *Ibid.*, 1970, v. 92, p. 862.
202. Фещенко Н. Г., Горбатенко Ж. К., Кирсанов А. В. Ж. общ. химии, т. 39, с. 2569.
203. Fraiser S. E., Hilsen R. P., Sisler H. H. *Inorg. Chem.*, 1964, v. 3, p. 292.
204. Wunsch G. Z. *anorg. allgem. Chem.*, 1969, B. 369, S. 33.
205. Пат. ФРГ 1247310 (1968); РЖХим., 1970, 6Н221.
206. Хохлов П. С., Соколова Г. Д. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 2380.
207. Хохлов П. С., Берсенева Л. С., Савенков Н. Ф. Там же, 1983, т. 53, с. 952.
208. Daly J. J. *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 428.
209. Holmes R. R., Wagner R. P. *Inorg. Chem.*, 1963, v. 2, p. 384.
210. Cowley A. N., Pinnel R. P. *Topics in Phosphorus Chemistry*, v. 4. New York: Intersci. Publ., 1967, p. 1.
211. Хохлов П. С., Соколова Г. Д., Жемчужин С. Г. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 257.
212. Хохлов П. С., Соколова Г. Д., Климов О. В. Там же, 1980, т. 50, с. 212.
213. Binder H., Fluck E. Z. *anorg. allgem. Chem.*, 1969, B. 365, S. 1705.
214. Linder E., Beer H. *Angew. Chem.*, 1970, B. 82, S. 143.
215. Linder E., Beer H. *Chem. Ber.*, 1970, B. 103, S. 2802.
216. Linder E., Schless H. *Ibid.*, 1966, B. 99, S. 3331.
217. Розинов В. Г., Гречкин Е. Ф., Калабина А. В. Ж. общ. химии, 1969, т. 39, с. 712.
218. Пат. США 3780111 (1973); РЖХим., 1974, 22Н198.
219. Dillon K. B., Reeve R. N., Waddington T. C. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 1976, v. 38, p. 1439.
220. Пудовик А. Н., Гареев Т. Х. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 16.
221. Пат. ФРГ 1035135 (1959); РЖХим., 1960, 10600.
222. Frank A., Dronke G. L. J. *Org. Chem.*, 1971, v. 36, p. 549.
223. Петров К. А., Паришина В. А., Лузанова М. Б. Ж. общ. химии, 1962, т. 32, с. 553.
224. Okamoto Y., Sakurai H. *Kogyo Kagaku Zasshi*, 1969, v. 72, p. 909.
225. Horner L., Beck P., Luckenbach R. *Chem. Ber.*, 1968, B. 101, S. 2899.
226. Пудовик М. А., Останина И. Л., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 903.
227. Пудовик М. А., Останина И. Л., Пудовик А. Н. Там же, 1983, с. 1859.
228. Газизов Т. Х., Белялов Р. У., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1983, т. 53, с. 1954.
229. Dormoy J. R., Castro B. *Tetrahedron*, 1981, v. 37, p. 3699.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт фитопатологии, пос. Голицыно
Московской обл.