

УДК 547.341

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 1,3,2-ДИГЕТЕРОФОСФАЦИКЛАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМ ПЯТИКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА

*Полежаева Н. А., Черкасов Р. А*

Рассмотрены и систематизированы результаты исследования реакционной способности  $\lambda^5$ -1,3,2-дигетерофосфацикланов, полученные за последние 10 лет. Приведены сведения о новых прототропных и элементотропных процессах с участием производных пятикоординированного фосфора. Особое внимание уделено выявлению влияния включения атома P(V) в цикл на реакционную способность фосфоранов в реакциях различного типа. Показана роль соединений P(V) как интермедиатов в реакциях соединений фосфора с различной координацией атома Р.

Библиография — 176 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1899
II. Гидрофосфораны	1900
III. Гидроксифосфораны. Фосфат-фосфорановая таутомерия	1908
IV. Аминофосфораны. Фосфимидо-фосфорановая таутомерия	1917
V. Другие таутомерные превращения фосфоранов. Фосфоротропные процессы	1922
VI. Термолит фосфоранов	1925
VII. Нуклеофильное замещение у пятикоординированного атома фосфора	1930

## I. ВВЕДЕНИЕ

Исследование взаимосвязи между структурой и реакционной способностью 1, 3, 2-дигетерофосфацикланов, содержащих в своем составе атомы трехкоординированного [1] и четырехкоординированного [2] фосфора, позволило выявить специфику химического поведения этих фосфорорганических соединений (ФОС), связанную с включением атома фосфора в циклический остов молекул. Особенным своеобразием отмечена реакционная способность пятичленных циклических ФОС указанного типа, что находит проявление в кинетическом, синтетическом и стереохимическом результатах реакций с их участием.

В настоящем обзоре сделана попытка систематизации и обобщения литературных данных о реакционной способности гетероциклических соединений пятикоординированного фосфора, содержащих в составе циклического фрагмента, наряду с атомом P(V), два других одинаковых или различающихся гетероатома (O, N, S,) —  $\lambda^5$ -1,3,2-дигетерофосфацикланов. Для сравнения в ряде случаев привлечены сведения о реакционной способности ациклических соединений P(V) и 1,2-гетерофосфацикланов с близким лигандным окружением атома фосфора.

В имеющейся до настоящего времени обзорной литературе основное внимание было уделено структурной [3—5] и, в меньшей степени, синтетической химии [6—8] соединений пятикоординированного фосфора. И хотя современные представления о строении, процессах лигандной реорганизации и роли интермедиатов фосфоранового типа в химических реакциях ФОС были развиты на примере именно  $\lambda^5$ -1,3,2-дигетерофосфацикланов [9], систематическое рассмотрение взаимосвязи между структурой и реакционной способностью для этих ФОС осуществлено лишь на немногих примерах [10]. В 70—80 гг. получен новый экспериментальный материал, позволивший углубить сведения о химическом поведении соединений пятикоординированного фосфора. Были синтезированы новые типы фосфоранов; некоторые из них представляют

собой стабильные модели интермедиатов, образующихся в реакциях соединений с различной координацией атома фосфора. Найдены новые типы прототропных и элементотропных, в том числе фосфоротропных таутомерных систем, содержащих атом P(V). Впервые получены данные о механизме реакций нуклеофильного замещения у пятикоординированного фосфора. Показаны новые возможности использования соединений P(V) в органическом синтезе [11]. Получила дальнейшее развитие «оксифосфорановая концепция» — свод эмпирических правил, регулирующих структуру и характер лигандной и валентной изомеризации молекул фосфоранов [12].

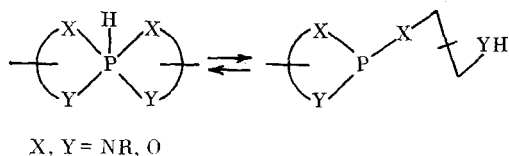
Эти и другие результаты исследований последних 10 лет включены в настоящий обзор. Синтетические и стереохимические аспекты химии  $\lambda^5$ -1,3,2-дигетерофосфацикланов используются в нем в той мере, в какой они необходимы для выявления особенностей реакционной способности этого типа ФОС.

## II. ГИДРОФОСФОРАНЫ

Сведения о методах получения и химических свойствах гидрофосфоранов, полученные на ранних этапах развития химии этих соединений пятикоординированного фосфора, содержащих связь P—H, приведены в обзорных работах [13—15] и в данный обзор не включены. Здесь рассматриваются основные закономерности таутомерных процессов с их участием и результаты изучения их реакционной способности, полученные в последние годы.

### 1. Фосфат-фосфорановая таутомерия

Выделение первых спирофосфоранов и, несколько позднее, моноциклических фосфоранов с фрагментом P—H ([1, 10] и цитированная там литература) позволило установить существование таутомерного равновесия гидрофосфоран —  $\gamma$ -гидроксикалkil(арил)фосфит или  $\gamma$ -аминоалkil(арил)фосфит:

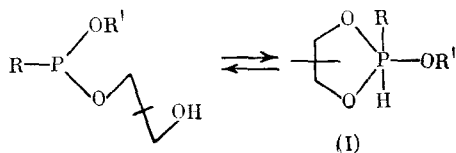


Положение этого равновесия зависит от строения соединения, среды и температуры. Для спироцикланов, замещенных у атомов углерода, а также содержащих вторичную аминогруппу, ненасыщенных и ароматических систем более характерна фосфорановая форма. Понижение температуры способствует увеличению содержания P(V)-изомера. Введение заместителей к *эндо*-циклическому атому азота  $\lambda^5$ -оксафосфоранов вызывает смещение равновесия в сторону фосфита [10, 16].

Легкость перехода P(V)  $\rightarrow$  P(III) в значительной степени определяется природой внутрициклических гетероатомов. При X=Y=O равновесие уже при комнатной температуре смещено в сторону спирофосфорана, особенно в случае замещенных циклов [17]. В случае несимметрично замещенных циклов возможно существование двух, а иногда и трех форм P(III) в равновесии с гидрофосфораном.

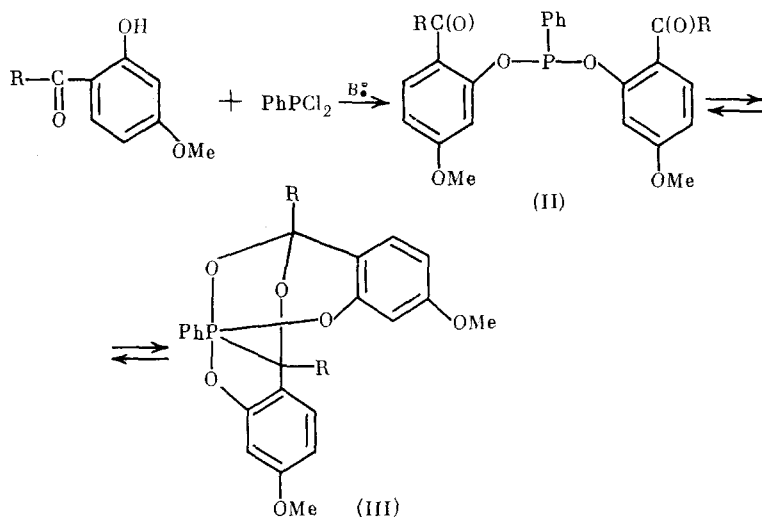
Хотя и не обнаружено корреляции между полярностью растворителя и содержанием в равновесии фосфитной формы, установлено, что основные растворители сдвигают равновесие в сторону P(III), а кислотные — в сторону P(V).

Для моноциклических фосфоранов аналогичное равновесие зафиксировано методом ЯМР  $^{31}\text{P}$ ; и в этом случае понижение температуры благоприятствует образованию формы  $\text{P(V)}$ :



Гидрофосфораны типа (I) интересны тем, что они являются интермедиатами многих реакций производных трехвалентного фосфора с протонодонорными реагентами ([1] и цитированная там литература), а также служат исходными соединениями для синтеза алкилспирофосфоранов со связью  $\text{P} - \text{P}$  [18].

Описанный тип таутомерии характерен главным образом для гидрофосфоранов, однако имеется сообщение [19] об обнаружении фосфит-фосфорановой таутомерии в системе фенилфосфонит (II) — полициклический фенилфосфоран (III):



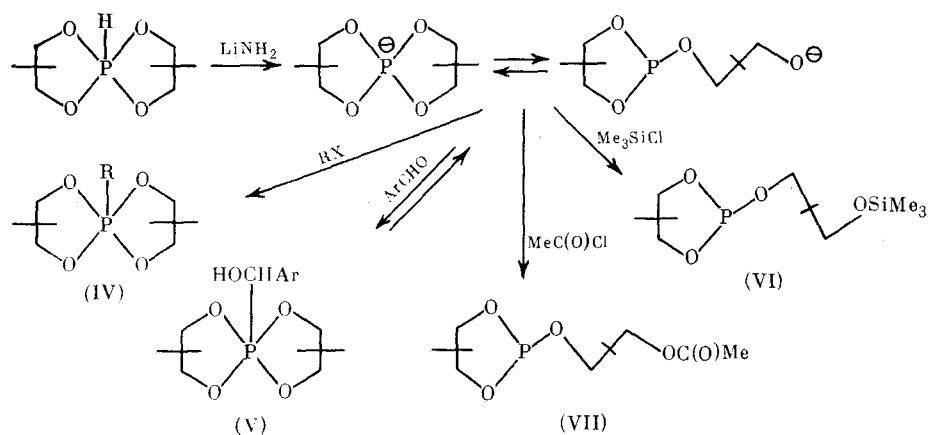
При растворении полициклического фосфорана (III) в  $\text{CHCl}_3$  равновесие устанавливается при  $25^\circ\text{C}$  за 1 ч.

Реакционная способность гидрофосфоранов определяется главным образом наличием равновесия фосфит — фосфоран и достаточно подвижного  $\text{P}-\text{H}$ -протона фосфоранового изомера. Существенную роль играет электрофильность атома пятикоординированного фосфора, предопределяющая поведение спирофосфоранов и вообще производных  $\text{P(V)}$  как люисовых кислот. В форме  $\text{P(III)}$  реакции могут идти по одному из двух нуклеофильных центров — трехкоординированному атому фосфора и группе  $\text{YH}$  ( $\text{XH}$ ).

Оценка кислотных свойств гидрофосфоранов [20] позволила установить уменьшение  $\text{H}$ -донорной способности при замене эндоциклических атомов кислорода на  $\text{NH}$ -группу (по-видимому, вследствие большей ( $p-d$ )-донорной способности атома азота по сравнению с кислородом [20]) и при переходе от спироциклических к моноциклическим гидрофосфоранам. Симбатно возрастанию кислотных свойств увеличивается реакционная способность гидрофосфоранов в реакции с дифенилдиазометаном [20].

Структурой фосфоранов определяется также легкость отрыва  $P-H$  протона при действии на гидрофосфораны различных металлирующих агентов — гидридов и амидов металлов, металлоорганических соединений [21, 22]. В то время как для гидрофосфоранов — производных пинакона отрыв протона достигается действием амидов (но не гидридов) металлов, гидрофосфораны, содержащие эндо- или экзоциклическую карбоксильную группу, депротонируются уже диэтиламиноом.

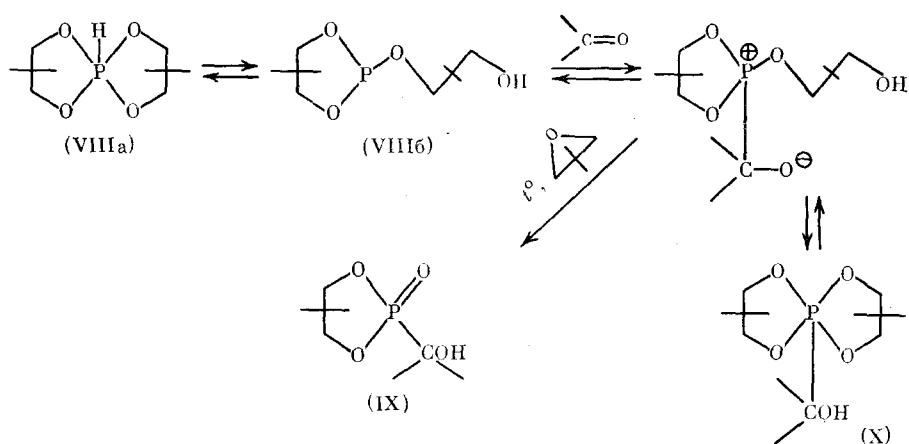
Металлические производные гидрофосфоранов по данным ЯМР  $^{31}P$ -спектроскопии являются  $O$ -анионами, а не  $P$ -анионами (исчезает дублет  $^1J_{PH}$  и появляется сигнал трехкоординированного фосфора) [21]. Однако для этих соединений характерна двойственная реакционная способность. Алкилирование их алкилгалогенидами, алкенилгалогенидами, алкилсульфатами дает продукт спирановой структуры (IV). С ароматическими альдегидами образуются  $\alpha$ -оксиспирофосфораны (V), которые термически нестабильны и при нагревании регенерируют исходные спирофосфоран и альдегид. Образование фосфоранов (V) возможно и без участия металлов (см. ниже). Силилирование и ацилирование проходит по терминальному атому кислорода фосфитной формы, приводят к фосфитам (VI) и (VII) соответственно [21]. Отметим, что реакции самих гидрофосфоранов с ацилхлоридами в присутствии третичных аминов также приводят к  $\gamma$ -ацетоксиспирофосфитам (VII) [23], а ацилирование  $\lambda^5$ -оксазаспирофосфоранов уксусным ангидридом разрывает обе связи  $P-N$  [24].



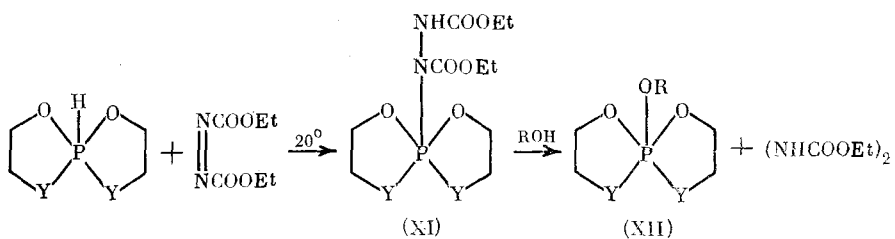
В этих реакциях проявляется аналогия с диалкилфосфитами: металлирование происходит по кислороду, а последующие реакции с электрофильными реагентами могут протекать как по кислороду, так и по фосфору.

Аналогично диалкилфосфорным кислотам гидрофосфораны взаимодействуют с алифатическими альдегидами [21, 25], активированными кетонами и аминами [23, 26], присоединяются к электрофильным непредельным системам [27, 28].

Как уже указывалось,  $\alpha$ -гидроксиспирофосфораны, образующиеся при присоединении гидроспирофосфоранов к альдегидам, хотя и могут быть выделены, однако нестойки и легко разлагаются. Авторы [26] полагают, что в этих реакциях имеет место нуклеофильное присоединение  $P(III)$ -атома формы (VIII б) к углероду карбонильной группы; биполярный ион, образованию которого способствует избыток карбонильного реагента, стабилизируется двумя путями: элиминирование оксида приводит к циклическим  $\alpha$ -оксифосфонатам (IX), при замыкании цикла возникают спирофосфораны (X):



Имины менее реакционноспособны в реакциях присоединения гидроспирофосфоранов, чем близкие по структуре альдегиды [28]; циклические енамины в присутствии спиртов окисляют гидроспирофосфораны до соответствующих пентаоксаспирофосфоранов [29]. Продукты окисления (XII) получают в конечном счете и при взаимодействии с азидкарбонным эфиром в присутствии спиртов:

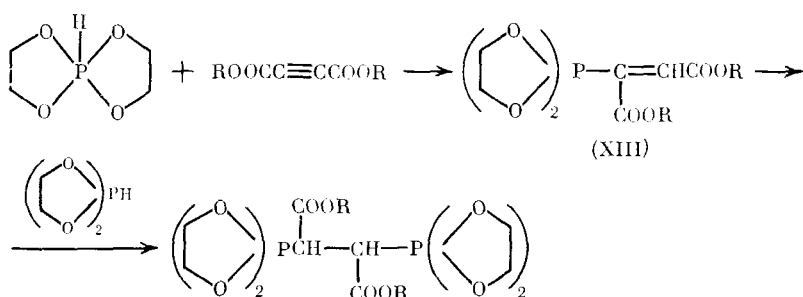


Полагают [30], что первоначально образуется аддукт (XI), но он нестабилен и не был выделен.

Реакции гидроспирофосфоранов с альдегидами, кетонами, имидами обратимы, и термодинамически контролируемые продукты в них являются фосфораны с экзоциклической P—C-связью. Эти реакции, как и взаимодействие с фенилазидом [31] и некоторыми другими ненасыщенными системами [23, 25, 28, 29] свойственны лишь тем гидроспирофосфоранам, которые находятся в равновесии с фосфитной формой; при отсутствии последней реакции не идут.

В общем случае реакционная способность λ<sup>5</sup>-1,3,2-дигетерофосфоранов с P—H-связями в реакциях с электрофильными реагентами в заметной степени зависит от природы гетероатомов, находящихся у фосфора. Спирофосфораны, содержащие хотя бы один 1,3,2-оксазифосфорановый цикл, более реакционноспособны, чем тетраоксиспирофосфораны [28].

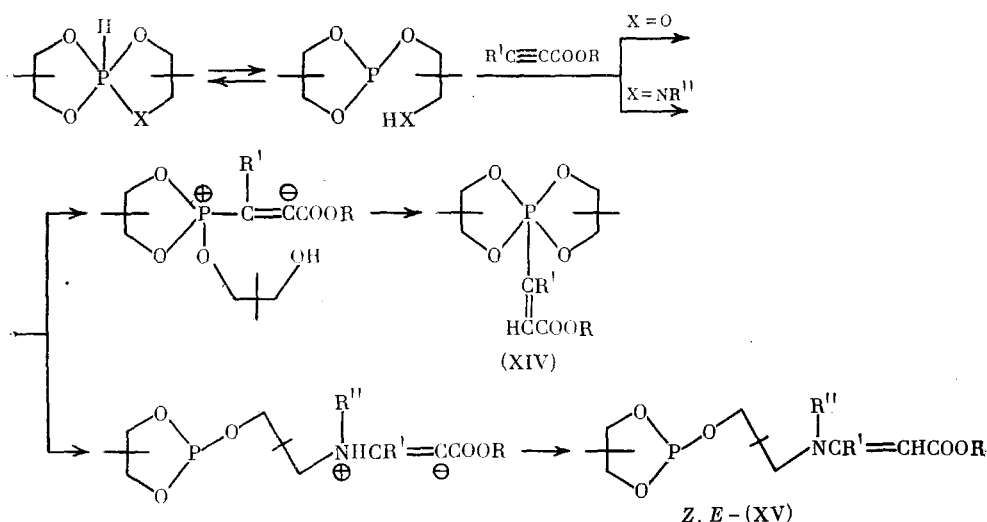
Влияние природы эндоциклического гетероатома гидроспирофосфоранов сказывается и на синтетическом результате реакций присоединения к ацетиленовым реагентам. Тетраоксигидрофосфораны легко присоединяются к ацетилендикарбонным эфирам и пропиолатам с образованием винилфосфоранов (XIII) [32]. Аддукт (XIII), существующий в виде двух стереоизомеров, которые удается разделить кристаллизацией, при повышенной температуре присоединяет вторую молекулу гидрофосфорана:



Характерно, что в винилфосфоране связь Р—С достаточно лабильна и легко разрывается при действии спиртового раствора алкоголята натрия [33]. Это объясняется высокой электрофильностью Р(V)-центра.

Если спирофосфоран содержит хотя бы одну эндоциклическую Р—N-связь, то продуктами реакции являются стереоизомерные фосфиты (XV). Однако замещенные в кольцо λ<sup>5</sup>-оксазафосфоланы и λ<sup>5</sup>-диокафосфоланы образуют соединения пятикоординированного фосфора типа (XIV). Авторы [34] полагают, что в присоединении участвует фосфитная форма (схема 1); гидрофосфораны, не находящиеся в равновесии с Р(III)-изомером, в этих реакциях инертны.

Схема 1

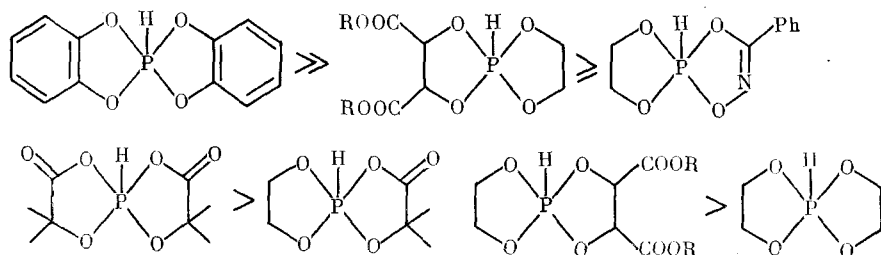


В пользу механизма, представленного на схеме 1, свидетельствует то обстоятельство, что спирты не реагируют с этими ацетиленовыми соединениями, тогда как вторичные амины легко присоединяются к ним. Поэтому взаимодействие γ-аминоалкилциклофосфитного изомера проходит по терминальной аминогруппе аналогично присоединению аминов, а оксааналоги присоединяются в результате нуклеофильной атаки атома трехвалентного фосфора на β-углерод ацетиленовой группы [32—34].

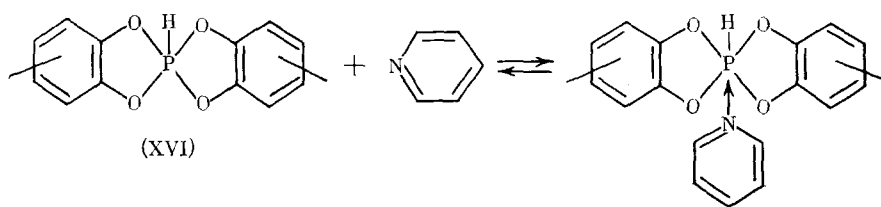
Винилфосфораны типа (XIII), (XIV) присоединяют вторую молекулу гидроспирофосфорана медленно, но диалкилфосфиты (в присутствии оснований) присоединяются быстро. Это различие связывают [33] с разной нуклеофильностью и стерической загруженностью фосфорных центров аддендов. Для присоединения к винилфосфоранам наблюдается β-ориентация нуклеофила (по отношению к Р(V)), как и в аналогичных реакциях винильных производных трех- и четырехкоординированного фосфора. Лишь винилфосфоран, полученный из эфиров пропиоловой кислоты (XIV), R'=H, присоединяет амины к α-углеродному атому

[33]. Можно полагать, что  $\beta$ -ориентирующий эффект при конкуренции электроноакцепторных заместителей в (XIV) оказывается выше у карбалкоксильной, нежели у спирофосфоранильной группировки.

Получены многочисленные данные о проявлении льюисовской кислотности атома фосфора в гидрофосфоранах. Найдены следующие ряды ослабления этой кислотности, совпадающие с уменьшением суммарной электроноакцепторности заместителей в  $\lambda^5$ -дигетерофосфолановых циклах [22]:

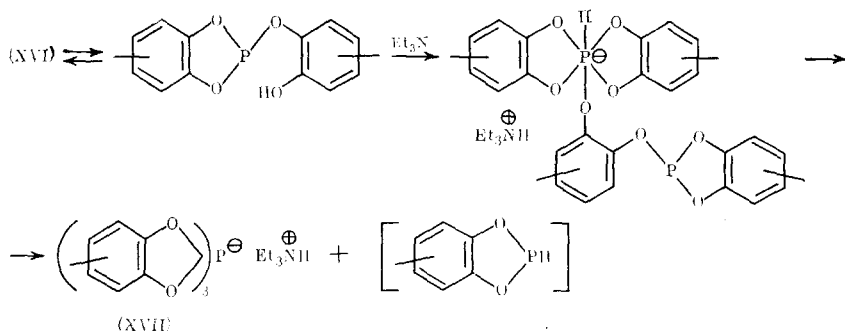


Льюисовская кислотность гидрофосфоранов предопределяет их способность координироваться с основаниями, что приводит к повышению координационного числа атома фосфора до шести [35]:



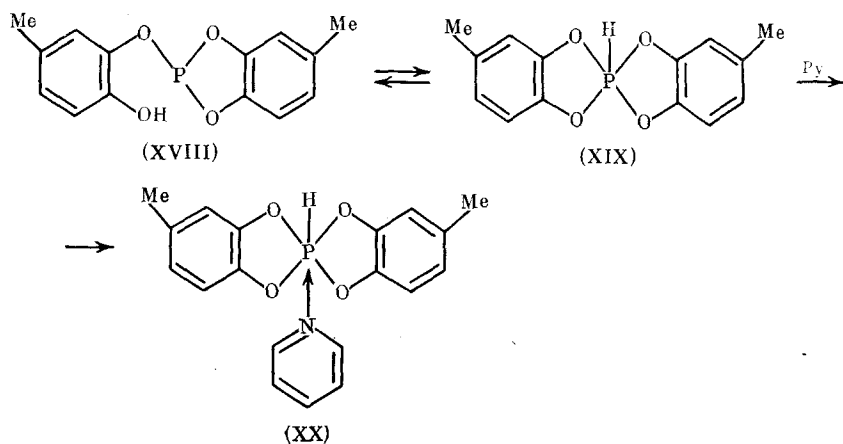
Согласно данным ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопии обратимая реакция (XVI) с пиридином приводит к соединениям шестикординированного фосфора, содержание которых в равновесной смеси растет с понижением температуры. Аналогичное явление имеет место и при использовании других спирофосфоранов, не содержащих фрагмента  $\text{P}-\text{H}$ , но в этих случаях оно выражено менее ярко [36].

Взаимодействие замещенных дибензогидроспирофосфоранов (XVI) с более сильными, чем пиридин, основаниями (триэтиламин, триэтилендиамин, диизопропиламин) приводит к фосфоратам (XVII) за счет взаимодействия между собой двух таутомерных форм гидрофосфорана [37]:



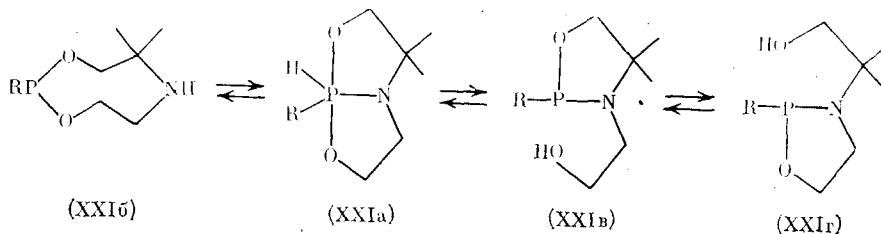
Приведенные выше данные свидетельствуют о способности гидрофосфоранов находиться в таутомерном равновесии с  $\gamma$ -гидроксиалкил(арил)-фосфитами, с одной стороны и, в основных средах, с производными шестикординированного фосфора, с другой. Наличие обоих типов

равновесий установлено в системе  $(\text{XVIII}) \rightleftharpoons (\text{XIX}) \rightleftharpoons (\text{XX})$  [36]:

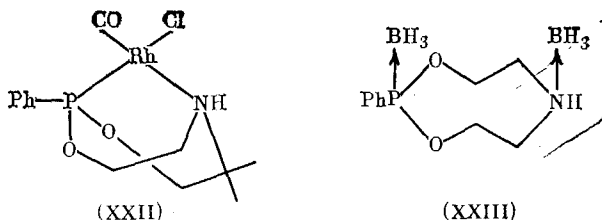


С увеличением количества пиридина это равновесие смещается в сторону фосфората (XX).

Для бициклических гидрофосфоранов (XXIa) потенциально возможна таутомерия с образованием форм (XXIб—г).



В растворе обнаруживается только фосфоран (XXIа), для которого найден дейтерий-обмен  $\text{P}-\text{H} \rightleftharpoons \text{P}-\text{D}$  [38—40]; в газовой фазе методом фотоэлектронной спектроскопии идентифицирована форма с атомом P(III) [41]. Бициклогидрофосфораны присоединяют фенилазид [42], с переходными металлами образуют комплексы, в которых координированный лиганд может находиться в монодентатной или в бидентатной, моноциклической фосфитной форме типа (XXII) [43—46].



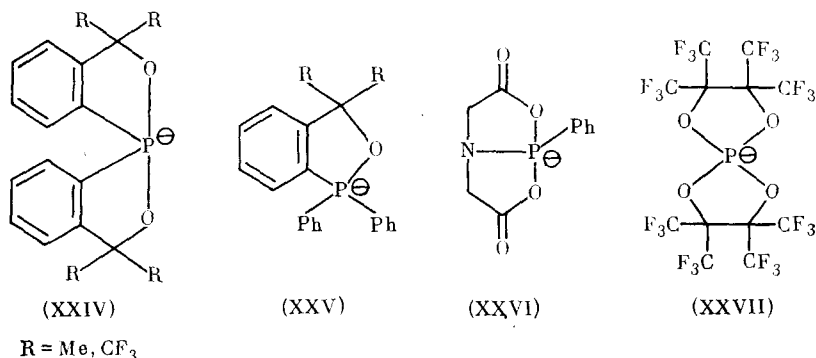
Аддукт (XXIII), содержащий две молекулы комплексообразователя, получен взаимодействием (XXIа)  $\text{R}=\text{Ph}$ , с  $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$  [42].

## 2. Фосфоранид-анионы

Как указывалось выше, при депротонировании гидроспирофосфоранов образуются фосфоранид-анионы, которые могут находиться в таутомерном равновесии с фосфит-алкоксидами [47, 48]. Этот метод генерирования устойчивых циклических фосфоранид-анионов был использован [48—52] для синтеза стабильных циклических анионных систем (XXIV)—(XXVII) из соответствующих гидрофосфоранов; в качестве ос-



нований применяли бутиллитий [50, 51] или триэтиламин [48, 52].



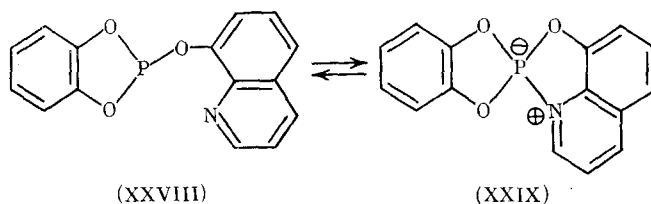
Данные рентгеноструктурного анализа (РСА) аниона (XXVII) показали, что он имеет структуру искаженной тригональной бипирамиды (ТБП) с неподделенной электронной парой (НЭП) в экваториальном (*e*) положении и большим различием в длинах аксальных (*a*) связей P—O (1,77 и 2,02 Å) [48].

Соединения типа фосфоранид-анионов постулировались в качестве нестабильных интермедиатов в реакциях бимолекулярного нуклеофильного замещения у трехкоординированного атома фосфора [1, 53]:



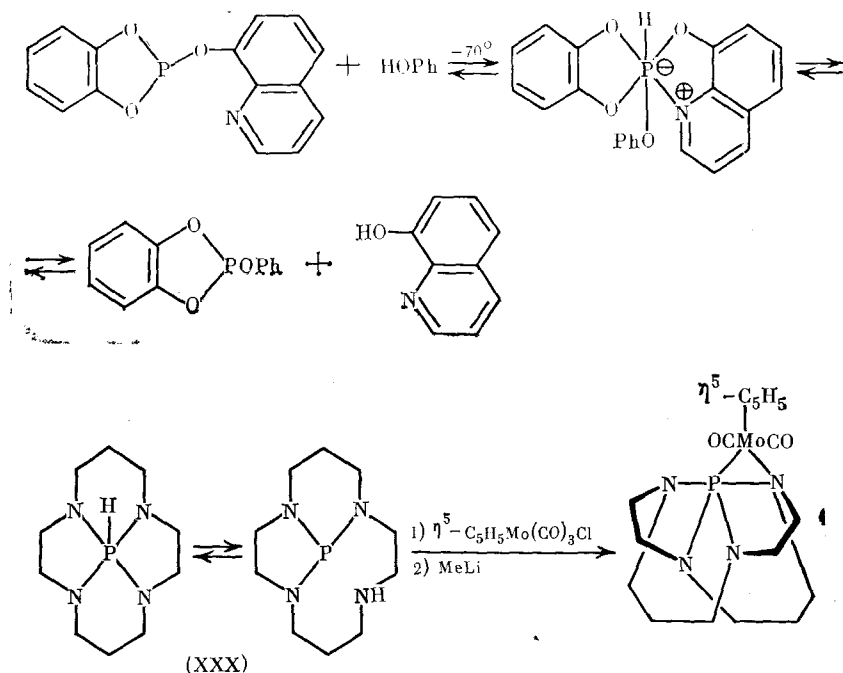
Выделение и идентификация устойчивых фосфоранид-анионов имеет принципиальное значение для понимания механизмов нуклеофильного замещения у атомов не только трех- [1], но и четырех- [2] и пятикоординированного (см. гл. VII) атомов фосфора, которые, по крайней мере в ряду циклических ФОС, может проходить через стадию промежуточных соединений с возросшим, по сравнению с исходным соединением фосфора, координационным числом центрального атома.

Образование фосфоранидного центра может происходить и внутримолекулярно [54]:

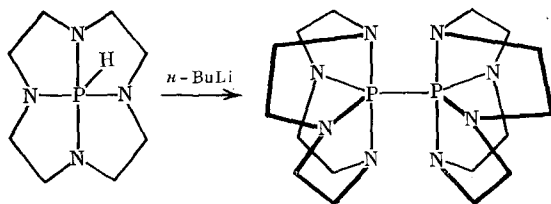


Равновесие (XXVIII)  $\rightleftharpoons$  (XXIX), зафиксированное методом ЯМР <sup>31</sup>P, сильно смещено в сторону формы (XXVIII). Межмолекулярное нуклеофильное замещение в этой системе осуществляется через промежуточное соединение с шестикоординированным атомом фосфора [55].

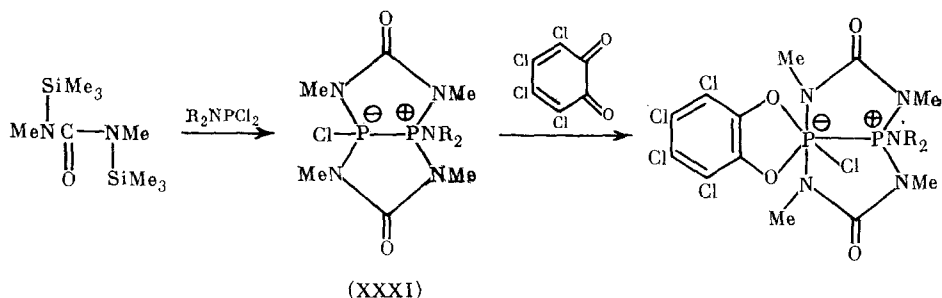
Необычные полициклические фосфораниды синтезированы взаимодействием гидрофосфорана (XXX) с соединениями переходных металлов [56]. В них фосфорный лиганд, согласно данным РСА, является бидентатным и координирован с атомом металла как по фосфоранидному, так и по аминному центру.



Отметим, кстати, что на основе полициклического гидрофосфорана получено первое дифосфорановое соединение со связью  $\text{P(V)}-\text{P(V)}$  [57]:



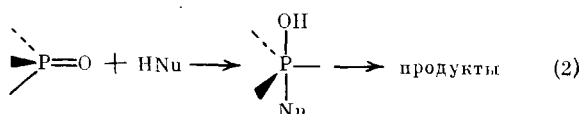
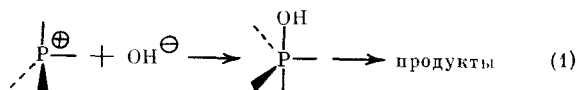
Соединение (XXXI) содержит непосредственную связь между фосфониевым и фосфоранидным атомами фосфора. При взаимодействии с хлоранилом образуется фосфоний-фосфат — первое соединение со связью  $\text{P(IV)}-\text{P(VI)}$  [58]:



### III. ГИДРОКСИФОСФОРАНЫ. ФОСФАТ-ФОСФОРАНОВАЯ ТАУТОМЕРИЯ

Развитие химии гидроксифосфоранов (ГФ) тесно связано с современными представлениями о механизме реакций нуклеофильного замещения у тетраэдрического атома фосфора  $\text{S}_{\text{N}}2\text{P(IV)}$ , которые основаны на правилах оксифосфорановой концепции — в ходе этих процессов образуются интермедиаты, имеющие структуру ТБП с пятикоординированным атомом фосфора ([2] и цитированная там литература). Характер

таких интермедиатов в значительной степени определяет реакционную способность соединений Р(IV), синтетический и стереохимический результаты реакций нуклеофильного замещения. При гидролизе фосфорных солей (уравнение (1)) или сольволизе фосфорильных соединений протонсодержащими нуклеофилами (уравнение (2)) указанные ТБП-интермедиаты должны иметь гидроксифосфорановую структуру:

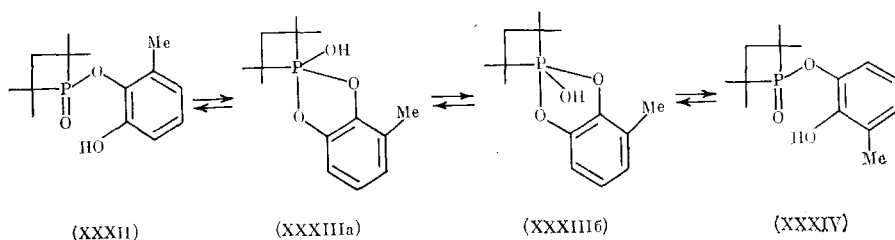


Nu — нуклеофил

Поэтому идентификация ГФ и изучение их свойств имеют решающее значение для доказательства двустадийного механизма реакций нуклеофильного замещения у Р(IV), в том числе в биохимических процессах фосфатного переноса [2, 59, 60].

Тем не менее до конца 70-х гг. установление факта возникновения ГФ в ходе нуклеофильных реакций соединений Р(IV) оставалось неразрешимой задачей. Первые недвусмысленные доказательства образования ГФ были получены при изучении взаимодействия циклических фосфорильных соединений с протонсодержащими нуклеофильными реагентами [2], а непосредственное улавливание и характеристика ГФ успешно осуществлены при изучении изомеризации γ-гидроксисилконовых (ариловых) эфиров циклических кислот пятивалентного фосфора ([2] и цитированная там литература). Позднее были разработаны методы синтеза стабильных ГФ.

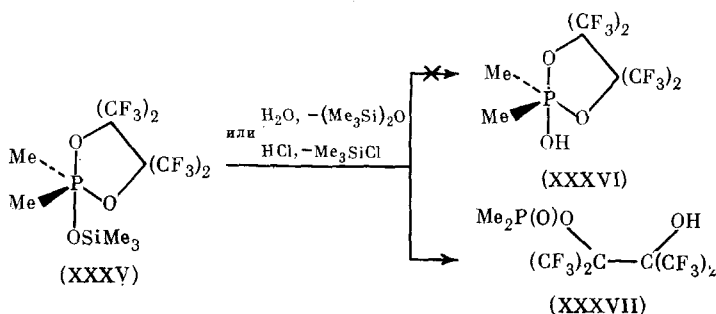
2-Метил-5-гидроксифениловый эфир циклической четырехчленной фосфиновой кислоты (XXXII) обнаруживает в растворе признаки динамического равновесия, обусловленного изомеризацией  $(\text{XXXII}) \rightleftharpoons (\text{XXXIV})$ , включающей промежуточное образование ГФ (XXXIIIa, б) [61]:



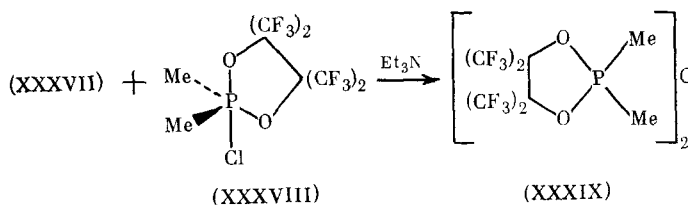
Энергия активации процесса изомеризации составляет 17 ккал/моль. Концентрация (XXXIII) недостаточно велика, чтобы непосредственно наблюдать эти соединения методом ЯМР, однако возможность их образования показана реакцией смеси (XXXII), (XXXIV) с диазометаном: с 5%-ным выходом получен метиловый эфир кислоты (XXXIII). Показательно, что барьер активации изомеризации ациклических аналогов (XXXII) 24 ккал/моль для эфира дифенилфосфиновой кислоты и 28,3 ккал/моль — для дифенилтиофосфината. Это отражает хорошо известную последовательность уменьшения энергии ТБП при переходе от ациклических к моно- и спироциклическим структурам [2] и меньшую устойчивость гидротиофосфоранов по сравнению с ГФ [62].

В связи с этим отметим также, что при подкислении или осторожном гидролизе моноциклического силоксифосфорана (XXXV) образуется не

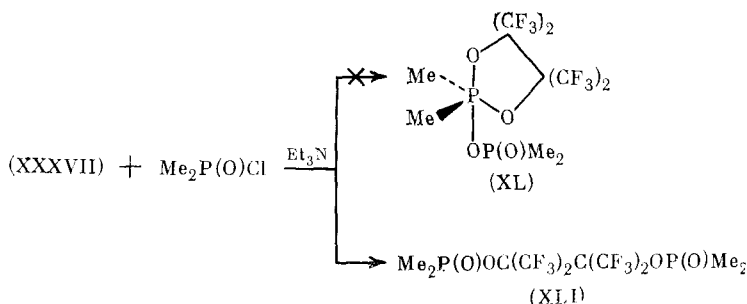
ГФ (XXXVI), а изомерный ему  $\gamma$ -гидроксилалкилфосфинат (XXXVII) [63]:



Интересно, однако, что реакция фосфината (XXXVII) с хлорфосфораном (XXXVIII) идет с переносом реакционного центра и приводит к ангидриду гипотетической кислоты  $\text{P(V)}-\text{OH}$  (XXXIX):



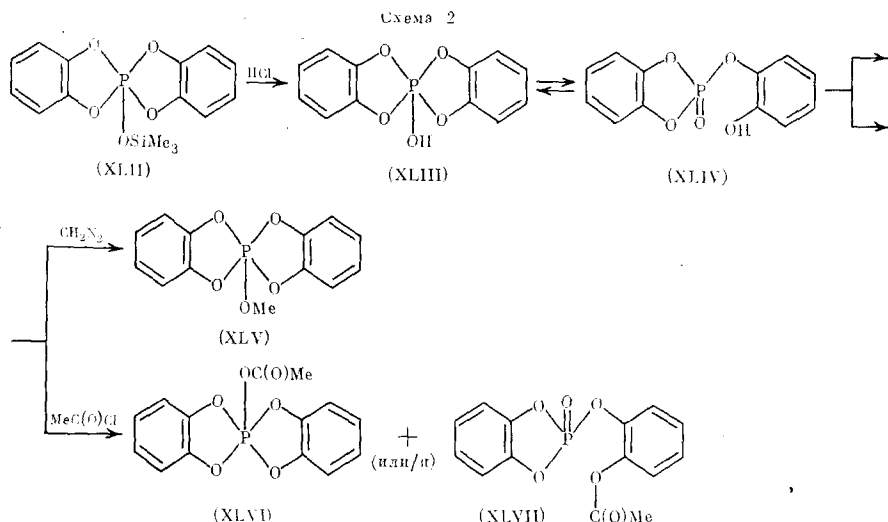
Однако ациклический хлорангидрид диметилфосфиновой кислоты переводит (XXXVII) не в смешанный ангидрид (XL), а в симметричный бис-фосфинат (XLI) [63]:



Образование ГФ постулируется и в других реакциях  $\gamma$ -гидроксилалкил-(арил)овых эфиров кислот  $\text{P(IV)}$  [2].

Эти результаты свидетельствуют о возможности существования достаточно подвижного фосфат-фосфоранового равновесия в ряду ГФ, что и было впервые показано в работах [64, 65]. Продукт десилилирования бис-(фенилендиокси)силоксифосфорана (XLII) имеет в кристаллическом состоянии строение фосфата (XLIV) [66] (ср. гидролиз силоксифосфорана (XXXV) до фосфината (XXXVII) [63]). Однако в ацетонитриле при  $-48^\circ\text{C}$  в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  обнаружено два сигнала ядра фосфора: наряду с фосфатом (XLIV) ( $\delta^{31}\text{P} + 6,7$ ) в равновесии с ним находится ГФ (XLI) ( $\delta^{31}\text{P} - 27,0$ ) в преобладающем количестве — соотношение  $\text{P(IV)} : \text{P(V)} = 1 : 1,5$ . Содержание формы  $\text{P(V)}$  растет в более

основном ацетоне (3:1 при  $-48^{\circ}\text{C}$ ):



Обработка смеси  $(\text{XLIII}) \rightleftharpoons (\text{XLIV})$  диазометаном количественно дает метоксифосфоран (XLV); ацетилирование приводит к смеси ацетильных производных фосфорана (XLVI) (20%) и фосфата (XLVII) (80%) (схема 2). Следует, однако, отметить, что синтетический результат ацилирования соединения (XXXV) или смеси  $(\text{XLIII}) \rightleftharpoons (\text{XLIV})$  не отражает содержания форм P(IV) и P(V) в растворах: реакции могут идти с переносом реакционного центра (особенно отчетливо это подтверждается реакцией  $(\text{XXXVII}) + (\text{XXXVIII}) \rightarrow (\text{XXXIX})$ ) или подчиняться термодинамическому контролю. Установлено, что ацетоксифосфоран (XLVI) может частично изомеризоваться в фосфат (XLVII) под действием выделяющегося в реакции HCl [66].

В общем случае увеличению содержания формы P(V) в равновесии ГФ — фосфат способствует снижение температуры, увеличение основности среды и усиление электроноакцепторных свойств диоксиалкиленового (ариленового) заместителя.

Интенсивность сигнала ГФ в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  смеси  $\text{P(V)} \rightleftharpoons \text{P(IV)}$  начинает расти при уменьшении температуры в тех случаях, когда каждой из форм P(V) и P(IV) соответствуют отдельные линии (медленные в шкале времени ЯМР равновесия типа  $(\text{XLIII}) \rightleftharpoons (\text{XLIV})$  и  $(\text{LVI}) \rightleftharpoons (\text{LVIa})$  (табл. 1). В быстрых равновесиях (ГФ  $(\text{XLVIII}) \rightleftharpoons (\text{LI})$ ) появляется усредненный сигнал обеих равновесных структур. Понижение температуры приводит к последовательному смещению резонансного пика в сильные поля до неизменного положения в области, характерной для оксифосфоранов [67] (рис. 1).

Раскрытие пятичленного кольца и образование фосфатных изомеров катализируется кислотами. Наоборот, введение оснований в равновесную смесь  $\text{P(V)} \rightleftharpoons \text{P(IV)}$  благоприятствует структуре ГФ вплоть до об-

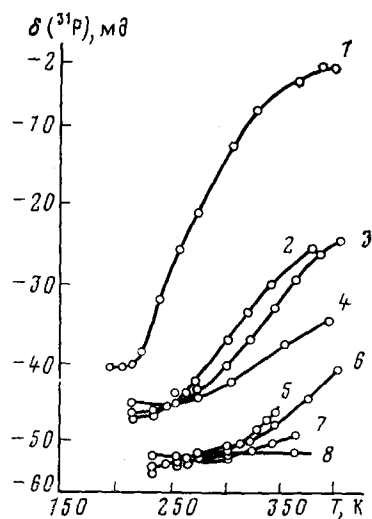
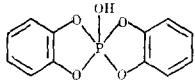
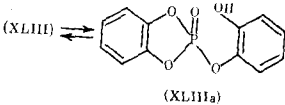
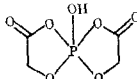
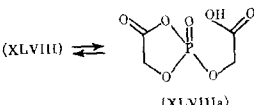
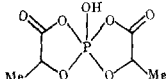
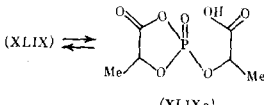
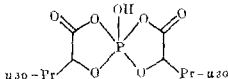
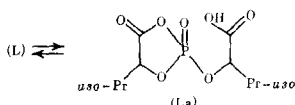
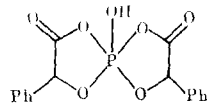
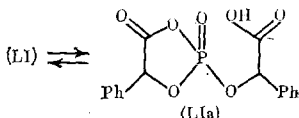
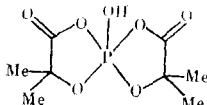


Рис. 1. Влияние температуры на величины  $\delta(^{31}\text{P})$  гидроксифосфоранов [67]; 1—(XLVIII) (ДИФА), 2—(XLIX) (ДМФА), 3—(L) (ДМФА), 4—(LI) (ДМФА), 5—(LII) ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ), 6—(LII) ( $\text{PhCN}$ ), 7—(LII) (ДМФА), 8—(LII) (ДМФА); нумерация соединений в табл. 1

Таблица 1

## Стабильные гидроксифосфораны \*

Гидроксифосфоран	T, пл., °C	pK <sub>a</sub> (растворитель)	δ (з.р), м. д. (растворитель)	Состояние в растворе при комнатной температуре	Ссылки
 (XLIII)	—	9—10**	—27 (CD <sub>3</sub> CN, —48° C)	 (XLIII) ⇌ (XLIIIa)	[64, 66]
 (XLVIII)	—	<3,5**	—13 (ДМФА)	 (XLVIII) ⇌ (XLVIIIa)	[67]
 (XLIX)	—	<3,5**	—37,4 (ДМФА)	 (XLIX) ⇌ (XLIXa)	[67]
 (L)	—	<3,5**	—43,5 (CD <sub>3</sub> CN)	 (L) ⇌ (La)	[67]
 (LI)	—	3,5**	—42,8 (ДМФА)	 (LI) ⇌ (LIa)	[67]
 (LII)	—	2,5 (ДМСО) 4,0 (ДМФА)	—52 (ДМФА)	(LII)	[67, 73, 74]

	(LIII)	—	—0,6 (ДМСО) 1,7 (ДМФА)	—52 (ДМФА)	(LIII)	[67, 73, 74]
	(LIV)	—	—	—23 (ДМФА)	(LIV)	[67]
	(LV)	—	—0,5 (ДМСО)	—44 (ДМФА)***	(LV)	[73—75]
	(LVI)	181	10—11**	—26,3 (CH <sub>3</sub> OD, —10° C)		[69, 76]
	(LVII)	168	5,3	—17,8 (ТГФ)	(LVII)	[76, 77]
	(LVIII)	266—269	5,3**	—38,5 (CDCl <sub>3</sub> )	(LVIII)	[77, 78]
	(LIX)	72	2,0	—34,5	(LIX)	[79]

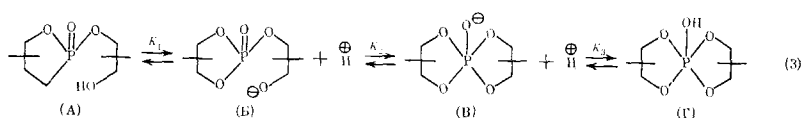
\* В таблицу включены данные до 1984 г. о ГФ, выделенных в индивидуальном состоянии или идентифицированных в растворах методом ЯМР <sup>31</sup>P; \*\* приблизительная оценка;  
 \*\*\* δ (<sup>31</sup>P) олигомеров: —45 для комплекса тримера с ДМСО; —42,5 для комплекса пентамера с триэтиламином [75].

разования стабильных выделяемых Н-комплексов или солей ГФ [65—68].

Однако решающее значение для увеличения устойчивости ГФ имеет строение циклического остова их молекул. К настоящему времени стабильные ГФ идентифицированы только в ряду спироциклических фосфоранов, построенных из пятичленных окса- и диоксафосфолановых циклов (эффект пятичленного кольца) [12, 69]. Приведены ЯМР спектральные доказательства образования малоустойчивых ациклических [70], моноциклических [71] и конденсированных бициклических ГФ [72] (табл. 1).

Устойчивость ГФ резко возрастает вплоть до обнаружения единственной формы Р(V) в растворах с введением акцепторных оксо- (соединения (LII), (LIII), (LV), (LVIII)) или трифторметильных групп (соединения (LVII), (LIX)). Существенная стабилизация ГФ обеспечивается наличием геминальных диметильных, *бис*(трифторметильных), дифенильных фрагментов в кольце (эффект Ингольда — Торпа [2]).

Оценка факторов, управляющих соотношением форм  $\Gamma\Phi \rightleftharpoons \gamma$ -гидроксипалкил(арил)фосфат сводится при прочих равных условиях к анализу последовательности равновесий  $(A) \rightleftharpoons (B) \rightleftharpoons (B) \rightleftharpoons (Г)$  (уравнение (3)) [67]:



Положение равновесия ГФ — фосфат будет в основном определяться двумя константами равновесия — диссоциации  $K_1$  и собственно замыкания кольца  $K_2$ , т. е.  $K = K_1 \cdot K_2$  [67]. Определение термодинамических параметров стадии замыкания кольца  $(B) \rightleftharpoons (B) (K_2)$  для соединений (XLVIII) — (L) с оксикислотными лигандами показало, что для незамещенного оксоциклического соединения (XLVIII) немного более предпочтительной является форма P(IV) ( $\Delta G^0 + 0,08$ , табл. 2), тогда как для мономезамещенных гомологов (XLIX) и (L) в этих условиях стабильнее спироновые формы. Полученные параметры близки к таковым для других процессов спироциклизации  $P(III) \rightleftharpoons P(V)$  [67] и  $P(V) \rightleftharpoons P(VI)$  [80].

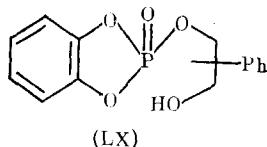
Таблица 2

### Термодинамические параметры равновесия $P(IV) \rightleftharpoons P(V)-O^-$ [67]

Соединение	$\Delta H^\circ$ , ккал/моль	$\Delta S^\circ$ , э. е.	$\Delta G^\circ$ , ккал/моль
(XLVIIIa)	-3,9	-13	+0,08
(XLIXa)	-5	-13	-1
(La)	-4,8	-11	-1,3

\* 30° C.

Производные *гем*-дизамещенных оксикислот (LII) и (LIII) и фосфоран (LIV), построенный с участием бензгидроксамовой кислоты, находятся в фосфорановой форме в широком интервале температур (рис. 1). Показательно, что близкое по структуре спирофосфорану (LIV) циклическое производное фенилэтандиола (LX) во всех изученных условиях не переходит в спирофосфорановую форму. Это связывают со значительно меньшей константой диссоциации  $K_1$  фосфата (LX) по сравнению с фосфорилированным производным бензгидроксамовой кислоты (LIV) [67].





Исключительную устойчивость проявляют ГФ (LVI) — (LVIII), содержащие внутрициклические связи Р—С. Эти соединения выделены и в кристаллическом состоянии представляют собой ГФ; равновесие с фосфинатным изомером обнаруживается лишь в растворах тетраметилзамещенного ГФ (LVI) [69, 76]. Перфторпинаконовое производное (LIX) настолько стабильно в обычных условиях, что легко перекристаллизовывается при доступе влаги; пятичленные кольца не разрываются под действием серной кислоты и КОН [79]. В последнем случае легко образуется оксифосфоранид калия.

Результаты РСА для триэтиламмониевой соли ГФ (LIII) [74] и солей олигомерных ГФ [75] подтвердили их структуру ТБП с пятичленными кольцами в  $\alpha$ ,  $\epsilon$ - и окси-анионом в  $\epsilon$ -позициях. экзо-Циклическая связь Р—О<sup>-</sup> в этих соединениях укорочена, что отражает ее двосвязный характер [73]. Это, в свою очередь, вызвано влиянием оксогруппы, в результате чего атом фосфора существенно позитивирован, а ГФ приобретают достаточно высокие кислотные свойства (табл. 1).

Обращает на себя внимание тот факт, что данные РСА [63, 66] для гидроксифосфината (XXXVII) и -фосфата (XLIV) подтверждают энтропийную выгодность замыкания кольца ГФ. Гидроксил в положении 2 алкиленового (ариленового) эфирного радикала находится в непосредственной близости ( $\sim 3 \text{ \AA}$ ) от атома Р(IV).

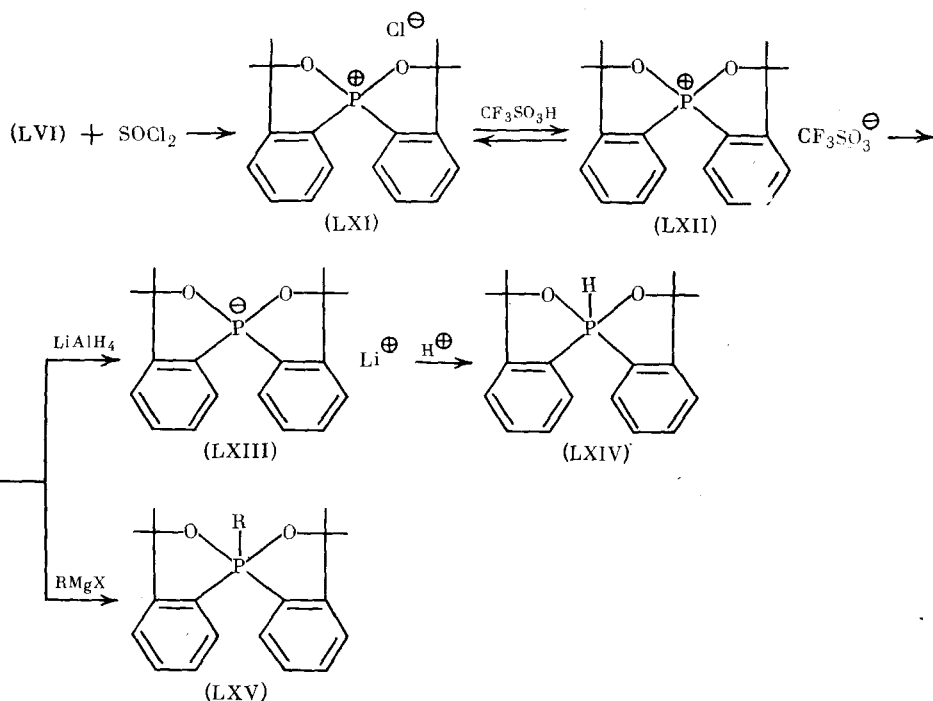
Выделение стабильных ГФ позволило сделать обоснованные суждения об их кислотных свойствах. Этот вопрос имеет принципиальное значение, поскольку ГФ представляют собой неполные эфиры гипотетической кислоты пятикоординированного фосфора Р(ОН)<sub>5</sub> [81]. На ранних этапах исследования ГФ их кислотные свойства оценивались в широких пределах — от значений  $pK_a$  10—11 [64, 66] до утверждения о достаточно большой силе этих кислот [65]. Последнее было основано на способности ГФ образовывать прочные Н-комплексы с ДМФА и ДМСО и аммониевые соли с третичными аминами [65, 67, 68].

Действительно, прямое определение величин  $pK_a$  (табл. 1) показало их достаточно сильную зависимость от характера заместителей. Оказалось, что для оксозамещенных ГФ (LIII), (LV) значения констант диссоциации выше, чем для сильных дихлоруксусной и дифенилфосфорной кислот [73—75]. В общем случае, как и ожидалось, кислотные свойства ГФ резко возрастают с введением акцепторных заместителей в пятичленные кольца (табл. 1).

Изучение сравнительной реакционной способности ГФ (LVI) — (LVIII) также показало существенную роль природы заместителей в кольце. Если метилированное производное (LVI) легко переводится в квазифосфониевое соединение (LXI) под действием хлористого тионила, то из (LVII) и (LVIII) аналогичные соли не образуются. По-видимому, в этих случаях акцепторные заместители в кольце дестабилизируют положительный заряд на атоме фосфора. С другой стороны, различие в силе кислот приводит к тому, что образование натриевой соли кислоты (LVII) возможно под действием щелочи, а (LVI) депротонируется лишь гидридом натрия. Оксоаналог (LVIII) в водно-щелочных растворах переходит в производное Р(IV) [69].

Анионный обмен в (LXI) с трифторметансульфоновой кислотой приводит к трифлату (LXII); последний восстанавливается до фосфоранид-аниона (LXIII), который при подкислении образует гидроспирофосфоран (LXIV). Интересно, что окислением гидрофосфоранов были получены первые представители ГФ [65, 67]. Алкилирование (арилирование) катионов (LXII) реактивами Гриньяра дает алкил(арил)спирофосфораны (LXV) [69].

Описание структур ТБП для ГФ основывается на концепции гипервалентных связей: апикальные и центральный атомы ТБП связаны трехцентровой четырехэлектронной делокализованной связью, которая состоит из одной незанятой и двух занятых МО, построенных единственной  $p$ -орбиталью каждого атома, составляющего гипервалентную связь [69, 82]. Такая структура предполагает наличие длинных связей элект-



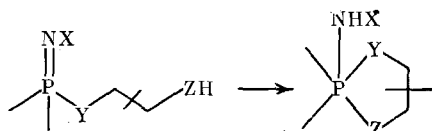
роотрицательных  $\alpha$ -атомов с центральным атомом, несущим частичный положительный заряд. Стабильность ТБП возрастает с введением к  $\alpha$ -атомам электроноакцепторных заместителей и усиливается эффектами пятичленного кольца и Ингольда — Торпа. Считается [69, 82], что немаловажным фактором стабилизации гипервалентных структур является существенное различие в электроотрицательностях  $\alpha$ - и  $e$ -атомов, которое достигается введением  $\sigma$ -донорных углеродцентрированных или  $p_\pi$ -донорных гетероатомных экваториальных лигандов. Полагают также [79], что стерическое заслонение объемистыми заместителями, например, трифторметильными в структуре (LVII) тоже способствует возрастанию устойчивости этих систем. Сказанное, очевидно, справедливо и для гипервалентных соединений других элементов (S, Si, I) [82].

Значение синтеза, изучения структуры и свойств ГФ выходит за рамки исследования только этого нового класса ФОС. С выделением и идентификацией ГФ получили мощную экспериментальную поддержку оксифосфорановая концепция и предположения о роли P(V)-интермедиатов в ходе реакций нуклеофильного замещения у P(IV). Сведения о новом типе кислот фосфора P(V) в сочетании с данными о сильных кислотах четырехкоординированного и слабых кислотах трехкоординированного фосфора создают цельную картину в сложной проблеме строение — кислотность фосфорорганических кислот. Весьма важно, что пути подхода к ГФ предполагают «раскрытие» очень прочной (120—150 ккал/моль [83]) связи P=O (по сути, присоединение по связи P=O). По-видимому, выигрыш в энергии достигается при этом путем *спиро*-циклизации продуктов реакции [2, 69, 76]. Это заставляет по-новому взглянуть на характер движущих сил многих реакций ФОС: не только образование прочных P=O-связей (или их аналогов), как например, в реакциях Арбузова или Виттига, может определять энергетику химических процессов с участием ФОС, но должны быть приняты во внимание и другие факторы, например, *спиро*циклизация и сопутствующие ей эффекты (см. выше).

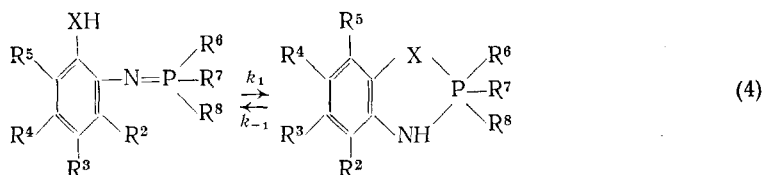
#### IV. АМИНОФОСФОРАНЫ. ФОСФИМИДО-ФОСФОРАНОВАЯ ТАУТОМЕРИЯ

Как указывалось выше, кратная связь  $P=O$  способна принимать участие в реакциях присоединения Н-содержащих нуклеофилов с образованием ГФ. В реакциях межмолекулярного присоединения (уравнение (1)) последние не фиксируются — указанное взаимодействие моделирует первую стадию процесса нуклеофильного замещения у тетраэдрического атома фосфора  $S_N2P(IV)$ , протекающего по механизму присоединения — элиминирования. Внутримолекулярное присоединение по связи  $P=O$ , особенно сопровождающееся спироциклизацией, в некоторых случаях приводит к устойчивым ГФ и, очевидно, этот принцип может быть положен в основу синтеза стабильных циклических фосфоранов.

Действительно, внутримолекулярное присоединение  $\gamma$ -ZH-функции алкокси- или арокси-заместителей по связи  $P=N$  имидов фосфора позволяет получать устойчивые аминофосфораны ([2] и цитированная там литература):



Процессы внутримолекулярного присоединения по фосфиминогруппе, ведущие к спироциклическим аминофосфоранам, как правило, необратимы (см., однако [84]), тогда как в ряду моноциклических  $\lambda^5$ -диаза- и  $\lambda^5$ -оксазабензофосфоанов при соответствующем подборе заместителей у атомов фосфора, азота и в бензольном кольце можно наблюдать кольчато-цепную фосфимидо-фосфорановую таутомерию (уравнение (4)):

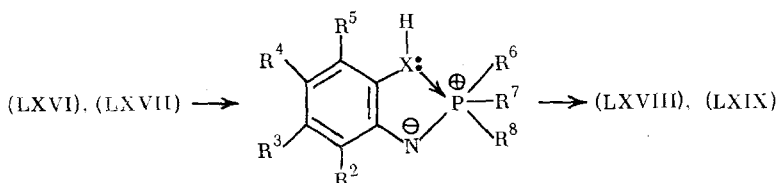


(LXVI):  $X = O$ ; (LXVII):  $X = NR^1$  (LXVIII):  $X = O$ ; (LXIX):  $X = NR^1$

Исследование термодинамики равновесия (4) в нескольких реакционных сериях [85—87] показало значительное влияние температуры и природы растворителя на соотношение таутомерных форм. Так, в нитробензоле в равновесии находится более 90% ациклической формы  $P(IV)$ , тогда как в трипропиламинне степень циклизации достигает 100%. С понижением температуры константа равновесия  $K = k_1/k_{-1}$  растет (увеличивается содержание цикланов (LXVIII) и (LXIX)).

Электронное влияние заместителей отчетливо проявляется при варьировании группировок в фосфорной и иминной частях молекул. Атомы галогенов у фосфора полностью смещают равновесие в сторону аминофосфоранов. Донорные заместители в иминном фрагменте ( $R^3$ -трет-Бу) благоприятствуют форме  $P(V)$ , а акцепторные ( $R^3$ - $Ph_3C$ ) увеличивают содержание фосфимидов (LXVI) в таутомерной смеси [85].

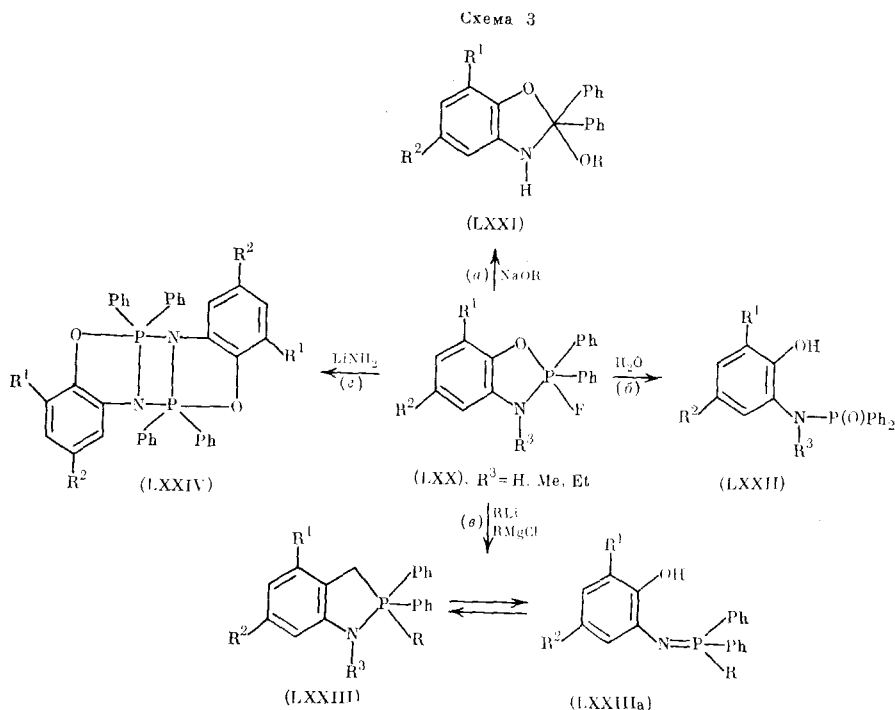
Таким образом, увеличение донорных свойств атома X (O, N), несущего подвижный водород, и акцепторных свойств атома фосфора способствуют циклизации. Особенно наглядно это видно в диазафосфорановой серии [87]: в ЯМР-спектрах N-незамещенных ациклических фосфимидов (LXVII),  $R^1 = H$ , проявляется только сигнал  $P(IV)$ . Эти результаты хорошо соответствуют схеме нуклеофильного присоединения гетероатома X к фосфору в процессе циклизации [85].



Однако решающую роль играют стерические характеристики заместителей. В серии оксазапроизводных равновесие  $(\text{LXVI}) \rightleftharpoons (\text{LXVIII})$  сдвинуто в сторону  $\lambda^5$ -оксазафосфоланов лишь при  $R^4$ -*трет*-Bu [85, 86]. Ощутимые количества фосфоранов (LXIX) появляются в смеси при затруднении свободного вращения фосфиниогруппы в фосфимидах ( $R^2$ -*трет*-Bu) [87].

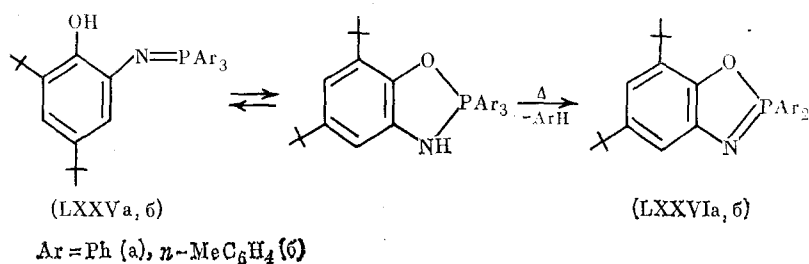
Эта реакционная серия также иллюстрирует стабилизирующий форму P(V) эффект спироциклизации. Включение атома фосфора в пятичленное кольцо ((LXVII),  $R^7 = R^8 = 2,2'$ -бифенилен) позволяет обнаружить заметные количества  $\lambda^5$ -диазафосфоланов в смеси даже в тех случаях, когда атом азота незамещен ( $R^1 = \text{H}$ ) [87].

Найденные закономерности взаимопревращений фосфимидов и аминофосфоранов проявляются и в синтетическом результате некоторых реакций  $\lambda^5$ -оксазафосфоланов [88]. Так, лигандный обмен фтора во фтораминофосфоране (LXX) на алкоксигруппу (схема 3, реакция *a*) не изменяет координации фосфора — получается фосфоран (LXXI), тогда как гидролиз (*b*) приводит не к гидроксиаминофосфорану, а к амидофосфинату (LXXII). Замещение атома фтора углеродцентрированными нуклеофилами (*c*) при  $R^3 = \text{H}$  вызывает появление смеси продуктов (LXXIII),  $R^3 = \text{H} \rightleftharpoons (\text{LXXIIIa})$ ; при  $R^3$ -алкил, естественно, такая таутомеризация невозможна, и единственным продуктом реакции является  $\lambda^5$ -оксазафосфолан (LXXIII),  $R^3 = \text{Me}, \text{Et}$ . Взаимодействие (LXX) с амидами лития (*d*) приводит к диазидифосфотетидинам (LXXIV), очевидно, через стадию фосфинина (LXXVI) с эндоциклической связью  $\text{P}=\text{N}$  [88]<sup>1</sup>.

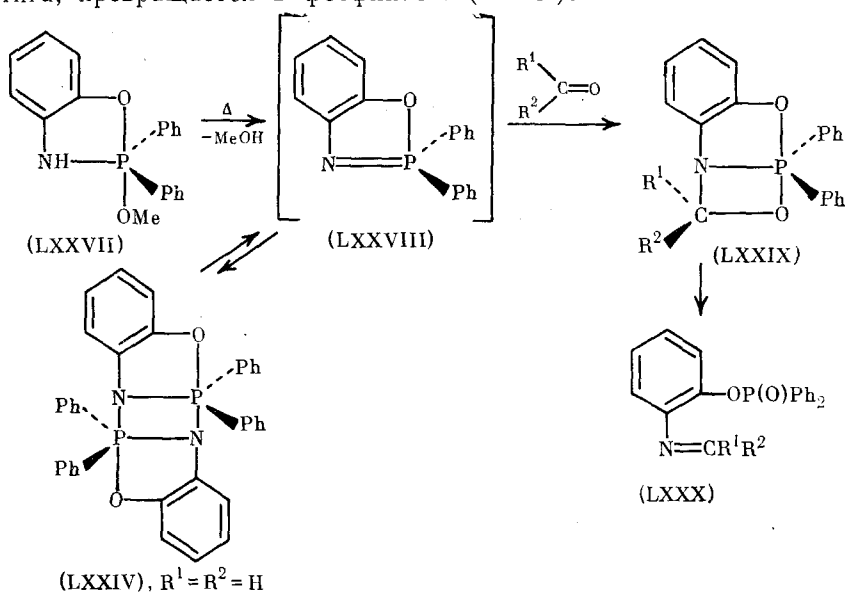


<sup>1</sup> О легкости димеризации циклических фосфимидов см. [84, 89] и цитированную там литературу.

Образование фосфимидов (LXXVIa, б) происходит также и при нагревании фосфимидов (LXXVa, б) выше температуры плавления, что сопровождается выделением соответствующих углеводородов [90].

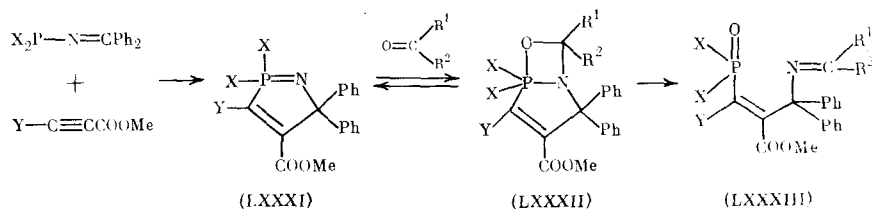


Способность циклических аминоксфоранов превращаться в фосфимиды нашла синтетическое использование в реакциях с карбонильными соединениями [91]. Взаимодействие фосфорана (LXXVII) с альдегидами, кетонами и формамидами протекает через стадию фосфимиды (LXXVIII), который по механизму, аналогичному механизму реакции Виттига, превращается в фосфинаты (LXXX).



Образование фосфимиды (LXXVIII) подтверждается выделением его димера (LXXIV),  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ , при термоллизе (LXXVII) в растворе или в жидком состоянии. Получение тех же конечных продуктов (LXXX) в результате реакции диазидифосфетидина (LXXIV) с карбонильными соединениями свидетельствует об обратимости димеризации (LXXVIII)  $\rightleftharpoons$  (LXXIV).

Переходное состояние (LXXIX) (или интермедиат) этих реакций моделируется выделением устойчивых аддуктов (LXXXII),  $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{CF}_3$ ;  $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{CF}_3, \text{Ph}$ , полученных в результате последовательных реакций (2+2)-циклоприсоединения [89, 92], сопровождающихся изменением координационного числа атома фосфора  $\text{P(III)} \rightarrow \text{P(IV)}$  (соединение (LXXXI))  $\rightarrow \text{P(V)}$  (соединение (LXXXII)):

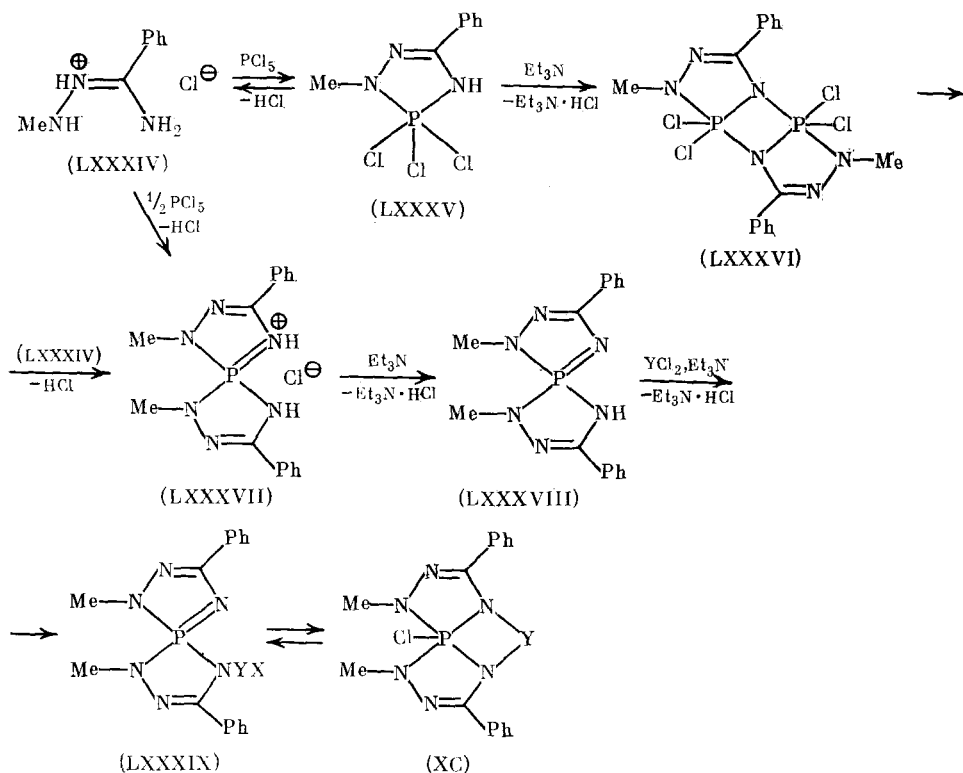


Устойчивость циклоаддуктов (LXXXII) аминофосфорановой структуры возрастает при снижении температуры и увеличении полярности растворителя. Ациклические фосфимиды не образуют в реакциях с карбонильными соединениями стабильных аминофосфоранов [89]<sup>2</sup>. Оптимальным должно быть и влияние электроноакцепторных свойств заместителей в карбонильном партнере: в реакции с ацетоном равновесие нацело сдвинуто в сторону исходных соединений. Аддукты с хлоралем (LXXXII),  $R^1 = \text{CCl}_3$ ,  $R^2 = \text{H}$ , и с *n*-нитробенальдегидом (LXXXII),  $R^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ,  $R^2 = \text{H}$ , уже при комнатной температуре превращаются в альдиминфосфиноксиды (LXXXIII),  $R^1 = \text{CCl}_3$  или  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ,  $R^2 = \text{H}$ , с разрывом фосфамидной связи.

Движущей силой процесса циклоприсоединения является снижение угловых напряжений в ТБП фосфорана (LXXXII) по сравнению с фосфимидом (LXXXI). Структура фосфорана (LXXXII) по данным РСА [89] лишь незначительно отклоняется от идеальной ТБП, в то время как исходное соединение (LXXXI), в котором внутрициклический угол CPN сильно отличается от тетраэдрического, дестабилизировано значительным угловым напряжением [92].

Интересные взаимопревращения  $\text{P(IV)} \rightleftharpoons \text{P(V)}$  наблюдались в ряду спироциклических тетрааминофосфоранов [94]. Термическая конденсация эквимолекулярных количеств *N*-метилбензамидразонгидрохлорида (LXXXIV) с пятихлористым фосфором приводит к диаминотрихлорфосфорану (LXXXV), который под действием оснований переходит в диазидифосфетидин (LXXXVI). Та же реакция с двукратным избытком (LXXXIV) завершается образованием иммонийхлорида (LXXXVII); последний дегидрохлорируется с помощью третичного амина в спироциклический фосфазен (LXXXVIII). К этому соединению можно прийти и воздействием исходного (LXXXIV) на димер (XXXVI) (схема 4) [94, 95]:

Схема 4



$\text{Y} = \text{PNMe}_2, \text{PCl}, \text{P(O)Ph}, \text{P(O)Cl}$

<sup>2</sup> Вариант [2+2]-циклоприсоединения гексафторацетона к неустойчивому фосфимиду с экзациклической  $\text{P}=\text{N}$ -связью обсуждается в работе [93].

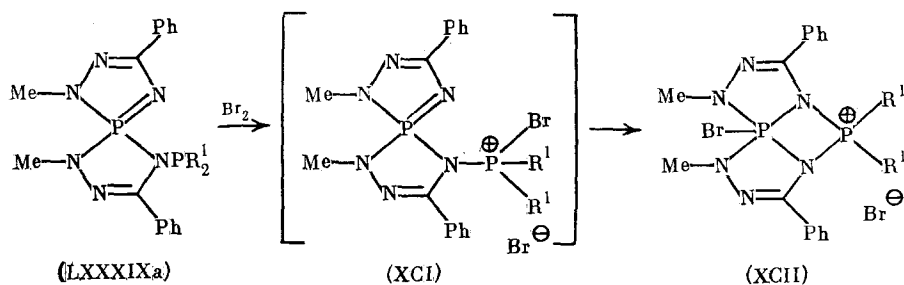
При переходе от (LXXXV) и (LXXXVI) к спироцикланам (LXXXVII) и (LXXXVIII) атом фосфора становится менее акцепторным (замена двух атомов хлора на миногруппы), так что триаминофосфазен (LXXXVII), в противоположность диаминоаналогу (LXXXV), имеет ионную структуру, а продукт его дегидрохлорирования мономерен (ср. переход (LXXXV)→(LXXXVI)).

Фосфорилирование фосфазена (LXXXVIII) дихлорфосфинами и дихлорфосфиноксидами позволило авторам [94] обнаружить новый вид обратимых переходов  $P(IV) \rightleftharpoons P(V)$  — фосфазен-диазадифосфетидиновую перегруппировку, связанную с перемещением хлора (а не протона, как в предыдущих примерах) между атомами  $P(III)$  и  $P(IV)$  в соединении (LXXXIX) и с повышением координационного числа одного из атомов фосфора в соединении (XC). Это сопровождается сильным смещением сигнала  $\delta (^{31}P)$  от  $\sim 50$  м. д. для атомов  $P(IV)$  в (LXXXIX) до  $-10 \div -40$  м. д. для фосфоранового фосфора в (XC), причем величина химсдвига  $P(V)$  существенно зависит от строения фрагмента Y.

Положение таутомерного равновесия также определяется природой P-заместителя во фрагменте Y: чем акцепторнее  $P(III)$ -атом в трициклическом таутомере (XC), тем сильнее равновесие смещено в сторону этого таутомера. Для группировки  $Y=PPh$  таутомер (XC) не наблюдается, а введение диметиламиногруппы к  $P(III)$  заметно снижает содержание фосфорана: при комнатной температуре в хлороформе соотношение (LXXXIX) : (XC) составляет 73 : 27 для  $Y=P^iNMe_2$ .

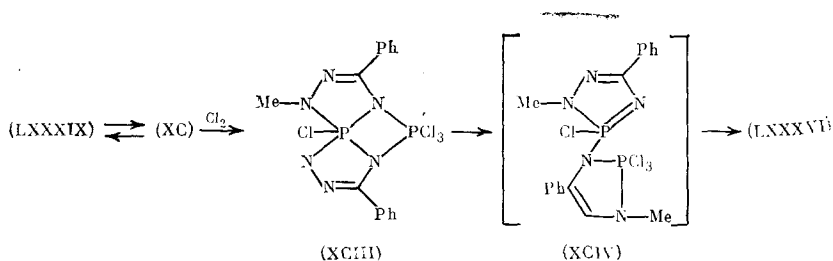
Каждая из таутомерных форм (LXXXIX) и (XC) хиральна и может существовать в виде двух диастереоизомеров, поэтому в общем случае в равновесии могут находиться четыре изомера [94]. Так, при растворении кристаллического (XC),  $Y=PCl$  (один стереоизомер) в хлороформе обнаруживается в первый момент лишь смесь диастереоизомеров (XC) в соотношении 92 : 8, однако через неделю в растворе фиксируется смесь трех изомеров — одного (LXXXIX) и двух (XC) (32 : 63 : 5). Равновесная смесь четырех изомеров (LXXXIX), (XC) при  $Y=POPh$  в бензоле (17 : 30 : 27 : 26) при удалении растворителя переходит в единственный кристаллический стереоизомер (XC),  $Y=POPh$  [94].

Интересно, что описанная выше изомеризация осуществляется не только в результате переноса галогена между атомами  $P(III)$  и  $P(IV)$ , но и в системе фосфазен — фосфоний [94]:

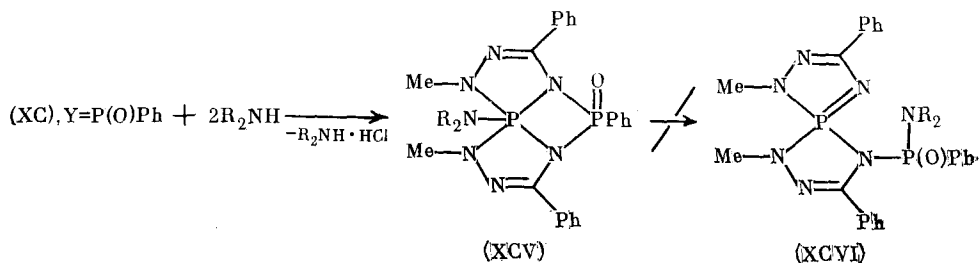


Бромирование фосфазенов (LXXXIXa),  $R^1=Ph$ ,  $NMe_2$  приводит не к ожидаемым спирофосфорановым фосфазен-фосфониям (XCI), а к трициклическим фосфоран-фосфониевым изомерам (XCII).

Еще более сложная реорганизация молекул происходит в результате хлорирования смеси (LXXXIX) и (XC),  $Y=PCl$ . Существующий лишь короткое время в растворах дифосфоран (XCIII) подвергается последовательно двум видам изомеризаций — скелетной перегруппировке в гипотетический фосфазен (XCIV) в результате раскрытия четырехчленного цикла с переносом гидразонной группы и дальнейшему замыканию нового диазидфосфетидинового кольца с образованием димера (LXXXVI) [94]:



Аминирование галогенфосфоранов (XC) амином, первичными или вторичными аминами, гидразином приводит к устойчивым пентааминофосфоранам (XCV), не способным к таутомерии  $\text{P(V)}, \text{P(IV)} \rightleftharpoons \text{P(IV)}$ ,  $\text{P(IV)}$ .



Гидразид (XCV),  $\text{R}_2\text{N}=\text{N(He)NH}_2$ , при взаимодействии с альдегидами и кетонами переходит в соответствующие гидразоны. Отмечено [94], что соединения пятикоординированного фосфора, связанного с пятью N-лигандами, как правило, весьма склонны к переходу в производные  $\text{P(IV)}$ . Например, замещение атомов галогена в димере (LXXXVI) на аминогруппы вызывает его мономеризацию [95]. В этом смысле соединения (XCV), не превращающиеся в изомерные им фосonatoфосфимиды (XCVI) — довольно редкий пример устойчивых пентааминофосфоранов<sup>3</sup>.

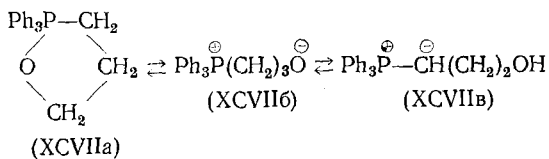
## V. ДРУГИЕ ТАУТОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФОСФОРАНОВ. ФОСФОРОТРОПНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Для соединений пятикоординированного фосфора обнаружены различные типы таутомерных превращений в соединения трех-, четырех-, пяти- и шестикоординированного фосфора. Неизвестны пока равновесные переходы между соединениями пяти- и двухкоординированного фосфора. Обнаружение и исследование фосфит-фосфорановой и фосфимид-фосфорановой таутомерии свидетельствует об относительной легкости раскрытия связей  $\text{P=O}$  и  $\text{P=N}$  и о стабильности возникающих при этом фосфоранов. Все эти равновесные процессы характерны только для циклических, в основном  $\lambda^5$ -1,3,2-дигетерофосфолановых систем; аналогии с ациклическими соединениями в этом случае нет.

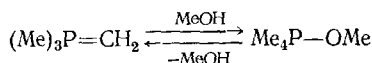
Раскрытие связи  $\text{P=C}$  с образованием фосфониевого центра происходит также достаточно легко, однако равновесие фосфоран — илид долгое время обнаружить не удавалось, хотя некоторые примеры двойственного (и как фосфоран, и как илид) поведения фосфорановых систем были отмечены. Так,  $\lambda^5$ -1,2-оксафосфолан (XCVII) имеет структуру соединения с пятикоординированным атомом фосфора (XCVIIa), но в некоторых реакциях ведет себя как бетаин (XCVIIб), а в реакциях с альдегидами и кетонами может реагировать и как фосфониевый илид

<sup>3</sup> Синтез других аминфосфоранов, содержащих два атома фосфора различной координации описан в работе [96].

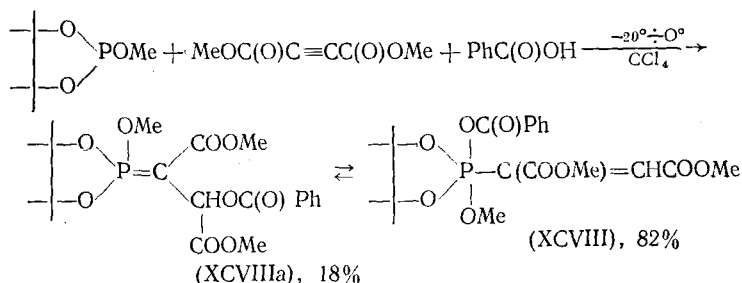


(XCVII<sub>B</sub>) [97, 98]:

Имеется сообщение о равновесии между илидом и фосфораном, но оно связано с присоединением — отщеплением молекулы метанола [99]:

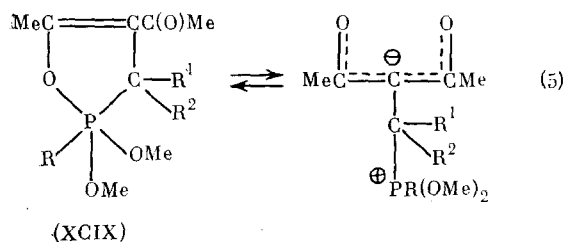


Первое доказательство существования равновесия илид — фосфоран получено [100] при изучении взаимодействия циклофосфитов с ацетиленидикарбоновым эфиром в присутствии бензойной кислоты:

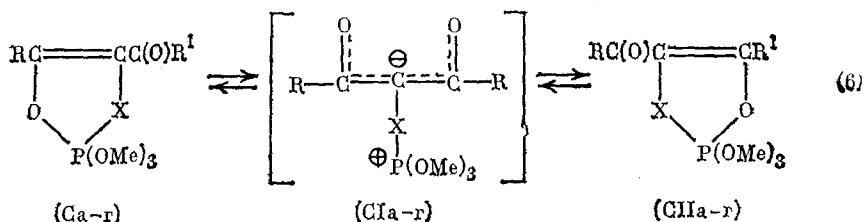


В хлористом метиле доля (XCVIIIa) возрастает до 37%, но при удалении этого растворителя и растворении в  $\text{CCl}_4$  прежнее соотношение восстанавливается.

Фосфоран-фосфонийбетаиновая таутомерия предполагалась для моноциклических  $\lambda^5$ -1,2-оксафосфоленов (XCIX) на основании наблюдаемого в спектрах ПМР обмена метильных групп ацетилацетонатной системы [3, 4, 10, 101]. Аналогичное явление, как считали авторы [102, 103], присуще и спирофосфорановым системам.



Существование двух таутомерных форм (Ca) и (CIIa), обнаруженное в растворах при комнатной температуре (соотношение (Ca) : (CIIa) = 1 : 2 и не зависит от природы растворителя) связано, по-видимому, с возникновением промежуточного биполярного иона (CI), который, однако, из-за малого времени жизни, в спектрах не фиксируется [104—106].

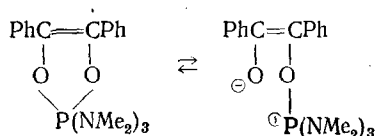


- а) R=Ph; R<sup>1</sup> = Me; X = CHPh, CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>-n, CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-n;  
б) R = Me; R<sup>1</sup> = Me; X = CHMe, CHPh, CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>-n, CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-n в) R = R<sup>1</sup>=Ph;  
X = O р) R = R<sup>1</sup> = Ph; X = NPh

Подробные температурные исследования спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  систем (Ca—г) — (CIIa—г) показали, что в них осуществляется обратимый внутримолекулярный перенос фосфорсодержащей группировки между двумя кислородными атомами [107, 108]; для фосфоранов (Cб—г) — (CIIб—г) таутомерный процесс является вырожденным.

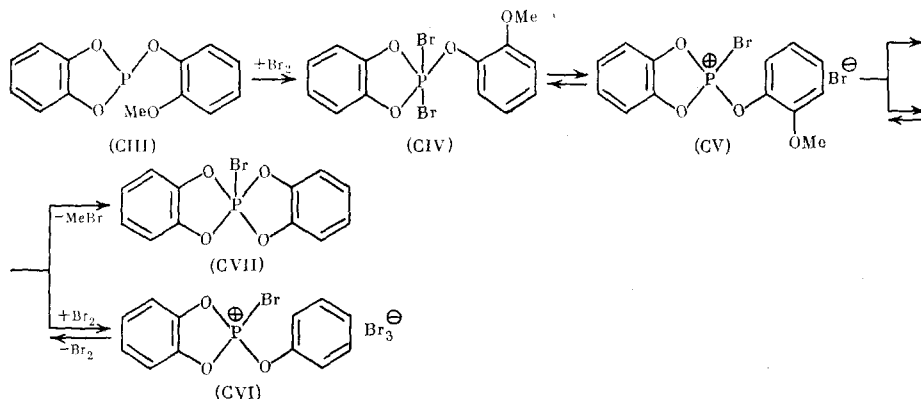
Значения химсдвигов ядер фосфора во всех растворителях [107, 108] не изменяются в широком интервале температур ( $-35 \div +125^\circ\text{C}$ ) и обнаруживаются в областях, характерных для резонанса ядер пятикоординированного фосфора ( $-27 \div -51$  м. д.). Таким образом, фосфониевая структура не является равновесным компонентом этих систем — равновесие осуществляется между двумя фосфорановыми формами (уравнение (6)), а таутомерия фосфоран — фосфоний (уравнение (5)) для подобных соединений не обнаруживается. Аналогичным образом, по-видимому, следует интерпретировать температурные изменения в ЯМР-спектрах фосфоранов, описанные в работах [3, 4, 101—103].

Точно так же не может быть дан однозначный ответ о возможности существования равновесия фосфоран — фосфоний в аминфосфоранах [101, 109, 110].



Детальное изучение этих систем методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  в широком интервале температур в растворителях различной полярности привело авторов [111, 112] к заключению, что наблюдаемые спектральные изменения связаны с различной полярностью связи P—O, зависящей от диэлектрической проницаемости среды.

Равновесие между фосфорановой и фосфониевой структурами было доказано методом низкотемпературной ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии при изучении галогенирования циклического фосфита (CIII) [113]:

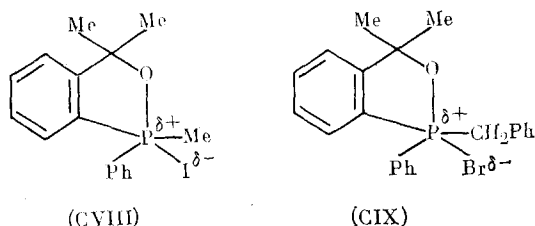


При низких температурах ( $-100^\circ\text{C}$ ) зафиксированы дибромфосфоран (CIV) ( $\delta^{31}\text{P} -110$  м. д.) и трибромид фосфония (CVI) (35 м. д.). Промежуточный бромид (CV) в конечном итоге симметризуется в бромспиродифенилентетраоксифосфоран (CVII) ( $-28$  м. д.); по сути дела это своеобразный вариант реакции Арбузова, причем на второй стадии дезалкилируется алкоксигруппировка, отделенная от атома фосфора феноксильным мостиком. Движущей силой такого варианта реакции Арбузова является не образование термодинамически выгодной P=O-связи, как в классической реакции Арбузова, а спироциклизация до (CVII) (см. гл. III).

Равновесие фосфоран — фосфоний характерно и для ациклических фосфоранов, при этом в ациклических системах это равновесие, как правило, сдвинуто в сторону фосфониевой, а для циклических — в сторону фосфорановой формы, вероятно, из-за сильных кольцевых напряжений,

возникающих в циклических, особенно в *спиро*-циклических фосфоний-катионах. Так, при хлорировании этиленхлорфосфита обнаружен только продукт с пятикоординированным фосфором [114].

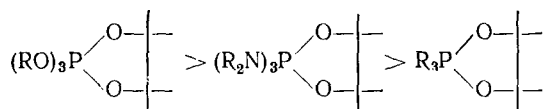
Структура моноциклических фосфоранов (CVIII) и (CIX) является промежуточной между галогенфосфорановой и фосфоний-галогенидной [115, 116]:



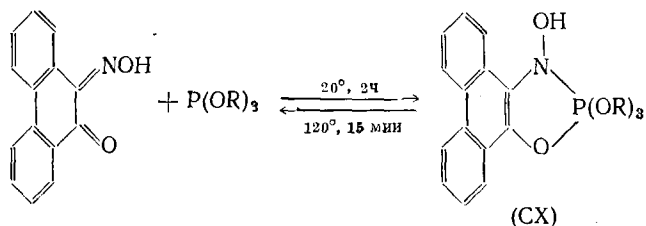
Заметно ионный характер связи фосфор — галоген вызывает смещение сигналов  $\delta(^{31}\text{P})$  этих соединений в область, характерную для фосфониевых структур, тогда как *орто*-протоны ароматического ядра и диастереотопные бензильные протоны в (CIX) проявляются в «фосфорановой» области. При варьировании заместителей у атома фосфора можно изменять полярность связи фосфор — галоген, и тогда в ряде случаев ПМР-спектры таких структур становятся характерными для ионных соединений. Такая картина очень близка к той, что наблюдалась для ЯМР-спектров аддуктов  $\alpha$ -дикарбонильных соединений с *трис*(амино)-фосфинами [111, 112].

## VI. ТЕРМОЛИЗ ФОСФОРАНОВ

Уже указывалось, что стабильность  $\lambda^5$ -1,3,2-дигетерофосфацикланов возрастает в ряду ациклические < моноциклические < спироциклические. Это справедливо и для их термической устойчивости. Установлен ряд влияния экзоциклических группировок у атома P(V) на термостабильность моноциклических фосфоранов [117]:

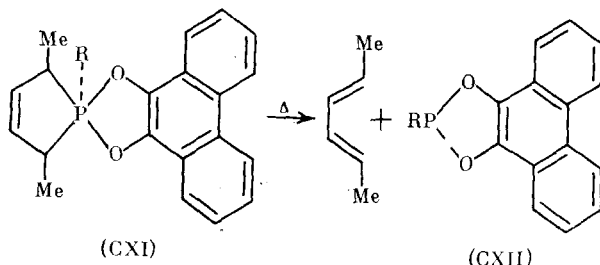


Многие циклические фосфораны настолько термически стабильны, что могут быть перегнаны в вакууме, однако некоторые фосфораны, полученные из фосфитов или их аналогов и  $\alpha$ -дикарбонильных или  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных карбонильных соединений, при нагревании распадаются на исходные реагенты, что свидетельствует об обратимости процессов их образования [118—121]. Фосфораны, образующиеся при длительном нагревании (50—60° С) триметилфосфита с дибензальацетоном, бензальацетофеноном и бензаль- $\alpha$ -тетралоном, при более высокой температуре (>90° С) диссоциируют на исходные вещества [122—123]. Термолиз  $\lambda^5$ -1,3,2-оксазафосфанов (CX) также приводит к легкому элиминированию триалкилфосфитов и регенерированию исходного *о*-хинонмонооксима [124]:

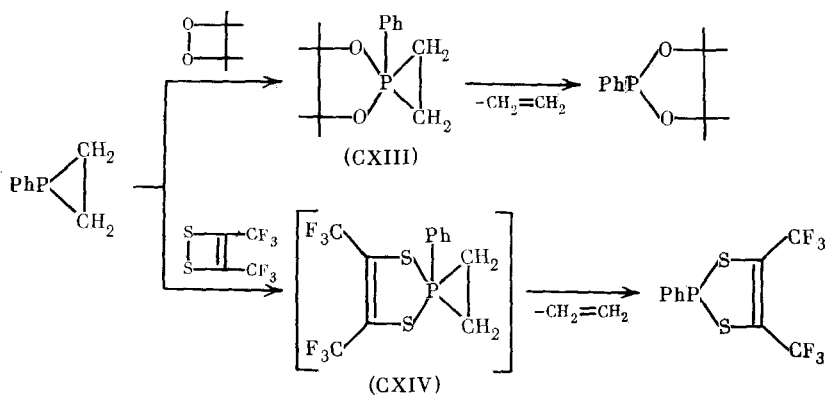


Скорость распада  $\lambda^5$ -1,3,2-дигетерофосфолонов в известной степени определяется стереохимией циклического остова молекул [125—128]. Так, изучение термораспада стереоизомерных спирофосфоранов (CXI)

позволило установить, что решающее влияние на скорость стереоспецифической фрагментации с образованием диена и фосфонита (CXII) оказывают стерические факторы: при *цис*-расположении заместителей R и Me в фосфоленовом цикле распад происходит значительно легче; объемистая фенильная группа у атома фосфора также ускоряет фрагментацию. Влияние электронных факторов на этот процесс незначительно [128].

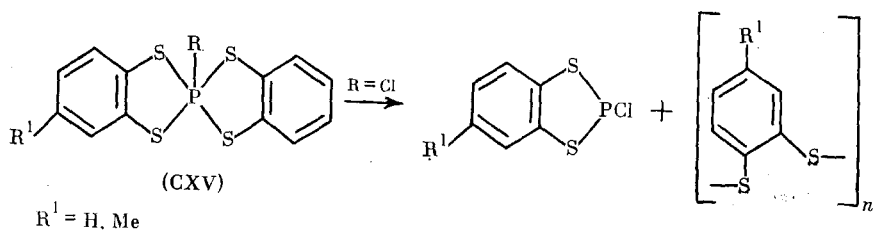


Термостабильность  $\lambda^5$ -1,3,2-дигетерофосфацикланов изменяется в очень широких пределах в зависимости от структуры циклов и природы заместителей у фосфора ([10] и цитированная там литература). В качестве примера крайне низкой устойчивости можно привести спирофосфоран, образующийся при взаимодействии фенилфосфирана с диоксетаном [129].  $\lambda^5$ -Диоксафосфолан (CXIII), содержащий трехчленный цикл, стабилен лишь при  $-80^\circ\text{C}$ ; при комнатной температуре он распадается с элиминированием этилена. Аналогичная картина, очевидно, имеет место и в случае дитиафосфоленового соединения (CXIV) [130]:



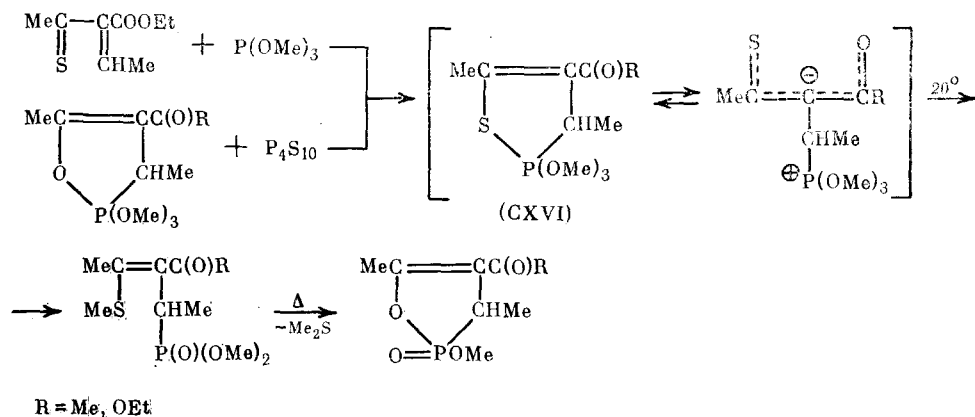
В этих реакциях происходит своеобразная «перекисцилизация» P(III)-производных.

Фосфораны, содержащие атомы серы, которые непосредственно связаны с фосфором, изучены значительно меньше, чем их кислородные аналоги. Стабильность *спиро*-фосфоранов с четырьмя атомами серы (CXV) сильно зависит от *экзо*-циклического заместителя R и падает в ряду  $\text{Me} > \text{Ph} \gg \text{Cl}$ .

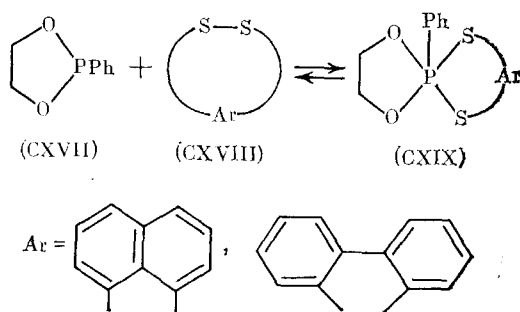


В последнем случае ( $R=Cl$ ) соединение хотя и образуется, но тотчас разлагается с выделением олигомерных сульфидов. Авторы объясняют такую неустойчивость неблагоприятным положением хлора в  $e$ -положении ТБП или в апикальном положении квадратной пирамиды [131].

Моноциклические фосфораны (CXVI), содержащие 1,2-тиафосфолоновый цикл, выделить не удастся. Уже в ходе получения они легко изомеризуются с миграцией метильной группы к нуклеофильному атому серы [132, 133]:



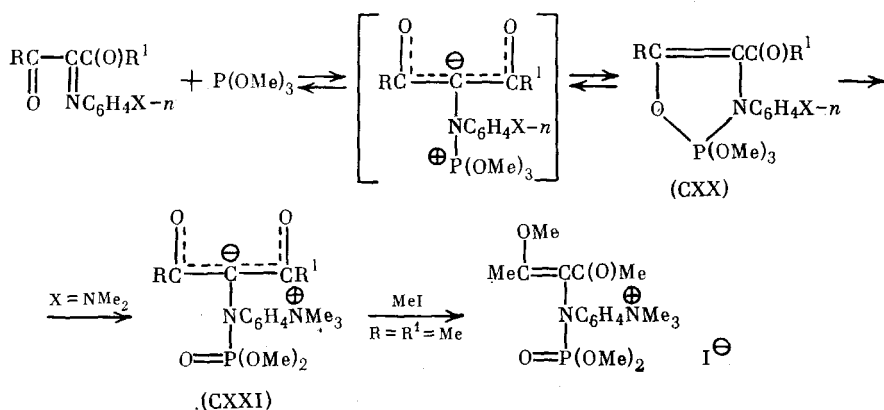
Описан первый случай обратимого внедрения в дисульфидную связь [134]. Направление реакции циклического фосфонита (CXVII) с циклическими ароматическими дисульфидами (CXVIII) зависит от природы использованного растворителя.



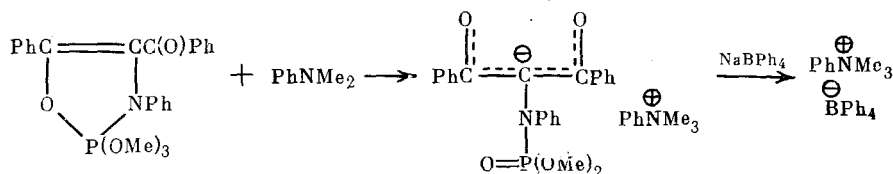
В ацетонитриле спирофосфораны (CXIX) образуются легко и могут быть получены в кристаллическом состоянии. В других средах ( $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ ) преобладает обратная реакция. Оба процесса идут количественно без образования побочных продуктов и специфичны только для пары (CXVII) + (CXVIII).

Влияние природы растворителя на стабильность фосфоранов отмечается довольно часто. Обратимая реакция образования фосфоранов (CXX) наблюдалась при взаимодействии 2-моноанилов 1,2,3-трикарбонильных соединений с триалкилфосфитами [135—137].

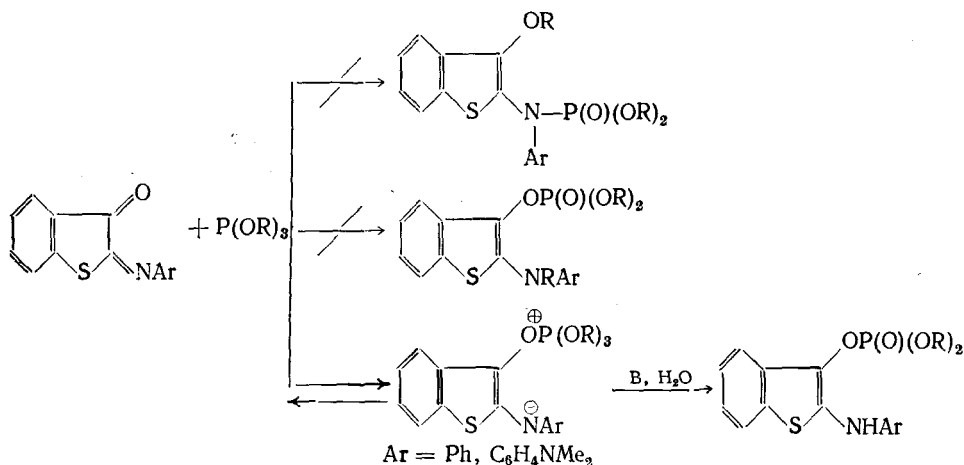
При  $X=N$  фосфоран (CXX) выделен в кристаллическом виде. Для  $X=NMe_2$  образование фосфоранов в растворе фиксируется ЯМР  $^{31}P$ -спектрально при комнатной температуре. Попытки выделить их в кристаллическом состоянии оказались безуспешными: либо возвращаются исходные соединения (в эфире), либо выделяются бетаины (CXXI) (в хлористом метиле или в избытке фосфита). Бетаины (CXXI), представляющие собой внутренние аммонийные соли, образуются в результате  $O \rightarrow N$ -миграции метильной группы. Перегруппировка фосфоранов в устойчивую бетаиновую систему, которая наблюдалась в работах [135—137] впервые, свидетельствует об алкилирующей способности



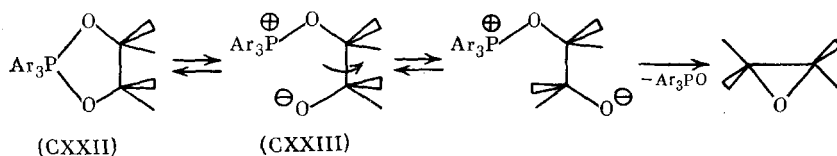
фосфоранов по отношению к третичным аминам. Это было подтверждено также модельной реакцией [138]:



Моноанил бензтиофен-2,3-диона с триалкилфосфитами в сухом растворителе не реагирует; в присутствии влаги реакция идет по схеме протонирования, а не алкилирования [139]:



Термолиз λ<sup>5</sup>-1,3,2-диоксафосфоланов (CXXII) приводит к образованию эпексидов с инверсией конфигурации атома углерода ([10] и цитированная там литература, [140—143]). Механизм этой реакции включает гетеролитический разрыв связи P—O, вращение вокруг C—C-связи и внутримолекулярное необратимое замещение у sp<sup>3</sup>-углерода с образованием эпексида:

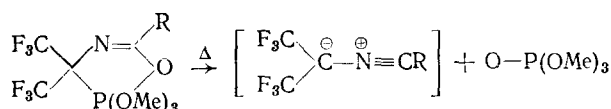


Изучение кинетики этих реакций методом ЯМР-спектроскопии [145] позволило установить первый порядок реакции по фосфору и

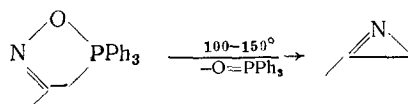
линейную зависимость констант скорости термоллиза от  $\sigma$ -констант заместителей в экзоциклических ароматических группировках ( $\rho = -3,5$ ). Отрицательная величина  $\rho$  свидетельствует об ускорении процесса разложения с увеличением электронодонорных свойств варьируемых групп, которые облегчают разрыв связи P—O и, очевидно, стабилизируют фосфониевый центр в интермедиате (СХХIII).

В то же время введение донорных групп должно затруднять реакцию нуклеофильного замещения на необратимой стадии элиминирования эпоксида, так что, с учетом этих компенсирующих друг друга эффектов, довольно большая абсолютная величина  $\rho$  несколько неожиданна. Энергия активации процесса разложения ( $\sim 20$  ккал/моль) близка к таковой для реакций фосфоранов, происходящих с разрывом эндоциклической связи P—O [144], поэтому гетеролитический разрыв (СХХII)  $\rightarrow$  (СХХIII) представляется наиболее важным [145].

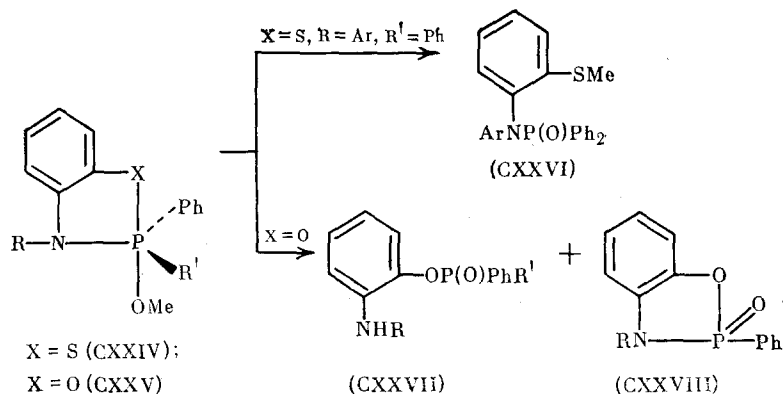
При термическом и фотолитическом разложении  $\lambda^5$ -1,4,2-оксазафосфоленов образуются нитрилыды ([10] и цитированная там литература [146]). Их образование было зафиксировано с помощью дипольарофилов, реакция с которыми приводит к продуктам [3+2]- и [3+1]-циклоприсоединения [147, 148]:



Пиролиз  $\lambda^5$ -1,5,2-оксазафосфоленов сопровождается выделением азиринов с высокими выходами [149]. Учитывая доступность таких исходных фосфоранов, получаемых из  $\alpha$ -бромкетонов или кетоилидов и трифенилфосфина, а также возможность проведения всех стадий без выделения промежуточных продуктов, этот метод получения азиринов можно считать достаточно общим и препаративным.



Возникновение фосфорильных соединений при термическом разложении циклических оксафосфоранов наблюдается часто. Более редким является образование соединений четырехкоординированного фосфора в результате термических перегруппировок фосфоранов. Так, 1,3,2-тиазафосфолан (СХХIV) при нагревании переходит в амидофосфинат (СХХVI). Напротив, соответствующие  $\lambda^5$ -1,3,2-оксазафосфоланы (СХХV) термически очень стабильны [152]. Термоллиз их в газовой фазе [153] приводит к образованию продуктов с сохранением (СХХVII) или разрывом (СХХVII) оксазафосфоланового цикла в зависимости от характера экзоциклических заместителей у фосфора: в случае  $\text{R}^1 = \text{OMe}$  в качестве основного образуется продукт циклической структуры (СХХVIII).



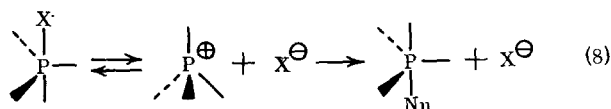
## VII. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ У ПЯТИКООДИНИРОВАННОГО АТОМА ФОСФОРА

Механизм реакций нуклеофильного замещения у пятикоординированного атома фосфора  $S_N 2P(V)$  изучен не столь детально, как у  $P(IV)$ -атома. В известной мере это связано с тем обстоятельством, что химия фосфоранов развилась в основном лишь в последние два десятилетия. Однако главная трудность заключается в исключительно высоких скоростях гидролиза (сольволиза) соединений  $P(V)$ . Кинетическое изучение этих процессов осложняется их многостадийностью — реакция редко останавливается после разрыва одной или двух связей между  $P(V)$  и гетероатомом, но обычно развивается дальше.

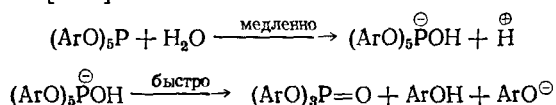
Обсуждается [154—156] два вероятных механизма реакций  $S_N 2P(V)$ : ассоциативный, протекающий с участием шестикоординированных переходных состояний и(или) интермедиатов:



и диссоциативный — с промежуточным образованием фосфониевых ионов:



Изучение кинетики гидролиза пентаарилоксифосфоранов показало исключительную чувствительность скорости реакции к электронному и, особенно, стерическому эффектам заместителей в бензольном кольце в нейтральных и в щелочных средах (табл. 3) [154]. Скорость реакции возрастает с увеличением акцепторных свойств заместителя и резко замедляется при введении *орто*-группировок. Такое влияние X, величины кинетических изотопных эффектов (КИЭ) ( $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}=3$  при водном гидролизе и  $\sim 1$  при кислотном), отсутствие солевого эффекта не характерны для диссоциативного процесса (уравнение (8)) и хорошо согласуются со скоростью-определяющей атакой молекулы воды или гидроксид-аниона на пятикоординированный атом фосфора пентаарилоксифосфоранов [154].



Увеличение стерической загруженности лигандов дестабилизирует октаэдрический интермедиат (или переходное состояние). Акцепторные заместители, позитивирова атом фосфора, ускоряют медленную стадию реакции — атаку нуклеофила на атом  $P(V)$ .

Таблица 3

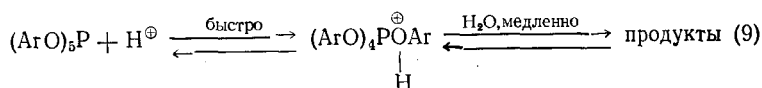
Кинетика гидролиза пентаарилоксифосфоранов  $(\text{XC}_6\text{H}_4\text{O})_5\text{P}$  при  $25^\circ\text{C}$  в 25%-ном водном диметоксигтане [154]

Константа скорости реакции	X				
	H	<i>o</i> -Me	<i>n</i> -Me	<i>o</i> -Cl	<i>n</i> -Cl
$k_{\text{H}_2\text{O}}, \text{c}^{-1}$	0,202	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,0197	0,106	390
$k_{\text{H}^+}, \text{моль/л} \cdot \text{с}$	16,4	1,3	79	—	—
$k_{\text{OH}^-}, \text{моль/л} \cdot \text{с}$	11,4	$7,5 \cdot 10^{-4}$	3,4	—	—

Обозначения:  $k_{\text{H}_2\text{O}}$  — нейтральный гидролиз — «плато» на кривой (2), рис. 2;  $k_{\text{H}^+}$  — кислотный гидролиз — левая ветвь кривой (2);  $k_{\text{OH}^-}$  — основной гидролиз — правая ветвь кривой (2).



Кисотно-катализируемая реакция протекает с протонированием фосфоранов и последующим скорость-определяющим замещением фенола водой:



Реакция кислого гидролиза менее чувствительна к влиянию заместителя, но и в этом случае стерический эффект группы X отчетливо проявляется в уменьшении  $k_{\text{H}^+}$  (табл. 3). Скорость реакции линейно зависит от концентрации  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в сильно-кислых и сильно-щелочных средах соответственно (рис. 2).

Иное влияние величины pH на скорость установлено при исследовании кинетики гидролиза спироциклических фосфоранов [155]. Щелочная реакция (область  $\text{pH} > 10$ , рис. 2) фосфоранов (СХХІХ) также хорошо описывается в рамках ассоциативного механизма. В этих реакциях раскрытия циклов  $\lambda^5$ -1,3,2-диоксафосфоланов, а также в процессах экзотического замещения в алкокси(арокси) спирофосфоранах [156] наблюдается увеличение реакционной способности фосфорорганических субстратов с введением электроноакцепторных заместителей в лиганды.

Однако в области  $\text{pH} < 9$  гидролиз (СХХІХ) очень напоминает аналогичные реакции диоксолановых ортоэфиров, для которых установлен диссоциативный карбониевый механизм. Полагают [155], что наилучшим образом экспериментальные результаты согласуются с кисотно-катализуемой скоростью-определяющей диссоциацией (СХХІХ)  $\rightleftharpoons$  (СХХХ) и быстрым разрывом одного или обоих циклов:

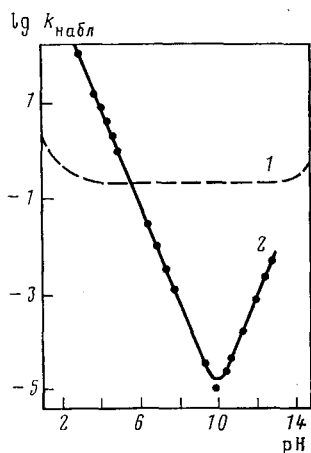
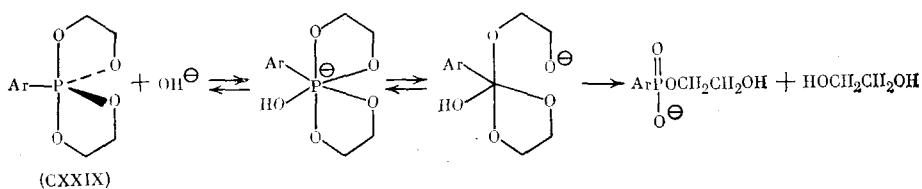
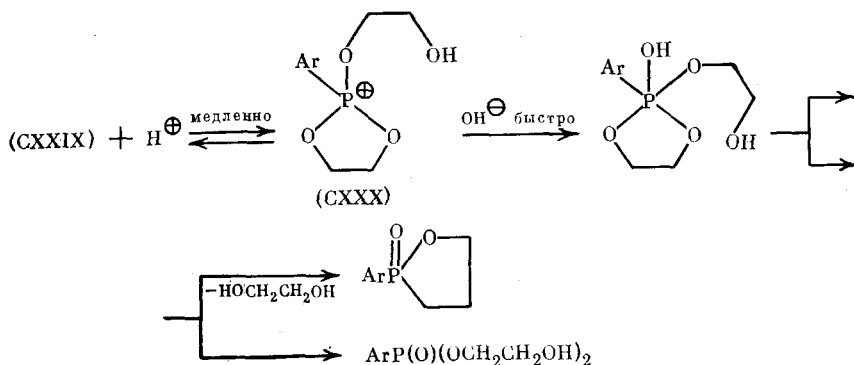


Рис. 2. Зависимость скорости гидролиза фосфоранов ( $k_{\text{набл}}$ ) от pH среды; 1 — пентаарилорксифосфораны, 2 — спиро-фосфораны (СХХІХ) [154, 155]



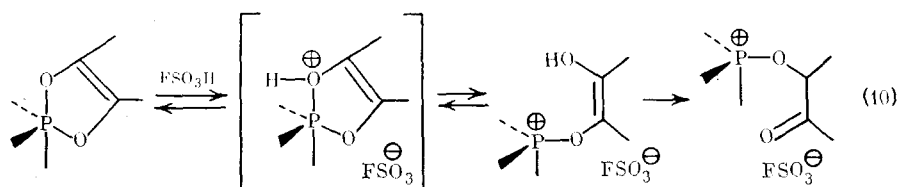
$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-n, \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-n$



Предравновесное протонирование нейтрального оксафосфорана (СХХІХ) осуществляется с одновременным разрывом P—O-связи, так

что существование протонированного фосфорана (уравнение (9)) как интермедиата в циклических системах не обязательно [155]. Возможно, это связано со значительным кольцевым напряжением в протонированном циклофосфоране. В этом смысле кислый гидролиз фосфоранов (СХХIX) напоминает реакции нуклеофильного замещения циклических пятичленных фосфатов [2, 157]. В общем случае, как считают [156], вклад диссоциативного механизма должен возрастать с увеличением акцепторных свойств лигандов в фосфоране.

О существовании протонированных фосфоранов известно мало. Сообщалось [64] об образовании протонированной структуры спиробикалического фосфорана в равновесной реакции ГФ — фосфат (XLIII)  $\rightleftharpoons$  (XLIV) при кислотном катализе. Изучение температурной зависимости спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  некоторых моноциклических фосфоранов в присутствии малых количеств  $\text{HSO}_3\text{F}$  показало [158, 159], что протонированные оксифосфораны являются реальными интермедиатами в обратимом переходе между диоксифосфоленами и изомерными енолфосфониевыми ионами:



Скорость этого процесса, который можно рассматривать как модель внутримолекулярного фосфорилирования, лимитируется структурными факторами и является энтропийно контролируемой (табл. 4). Равновесие (уравнение (10)) включает бимолекулярный перенос протона между протонированным и нейтральным  $\lambda^5$ -1,3,2-диоксафосфоленами. Равновесие является быстрым, когда цикл содержит двойную связь, и медленным для насыщенных циклов. Из активационных параметров равновесия фосфоран-фосфониевый ион следует [160, 161], что жесткость пятичленного цикла облегчает замыкание в бициклическую фосфолановую структуру, в то время как в случае шестичленного цикла этот процесс менее эффективен (табл. 4).

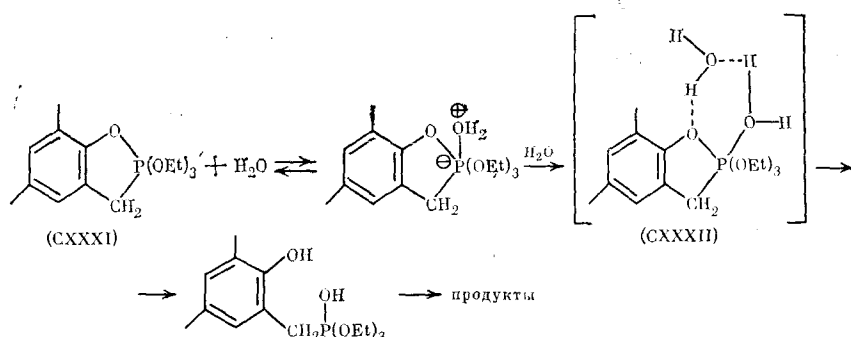
Таблица 4

Активационные параметры равновесия фосфоран — биполярный ион (уравнение (10))

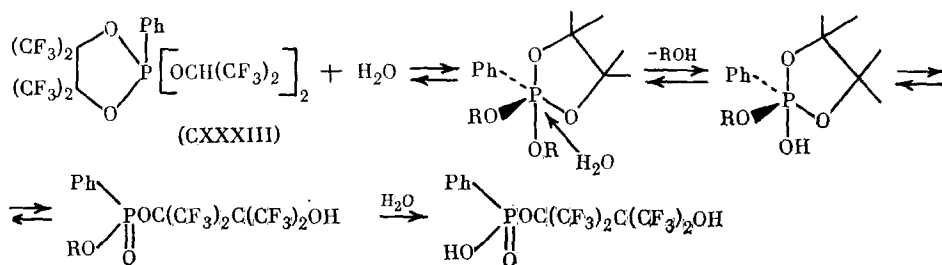
Фосфоран	$\Delta H^\ddagger$ , ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$ , э. е.	$\Delta G^\ddagger$ , ккал/моль	Ссылки
	2,8	—37	12,0	[159]
	3,0	—40	13,0	[160]
	2,6	—44	13,5	[160]

Описанные здесь равновесия (уравнение (10)) играют важную роль в механизме внутримолекулярного фосфорилирования 2-ОН-группы в РНК, которое облегчается рибозным циклом [160]. Отмечено также, что такие взаимопереходы фосфоран — бетаин ответственны за процессы лигандной реорганизации *спиро*-циклических арилфосфоранов, промотируемые метилтрифторметансульфонатом [162].

Ассоциативный механизм установлен для гидролиза моноциклических фосфоранов (СХХХI) и (СХХХII) в водно-органических средах [163, 164]. Высокие значения КИЭ ( $>3$ ), большие отрицательные величины энтропии активации, данные о влиянии полярности растворителей на скорость реакций и второй (или еще больший) порядок реакции по воде предполагают образование октаэдрических интермедиатов с Р(VI). Дальнейшее участие второй молекулы воды в процессе приводит к продуктам раскрытия цикла. Для фосфорана (СХХХI) при этом возможно образование тримолекулярного комплекса (СХХХII) [163]:



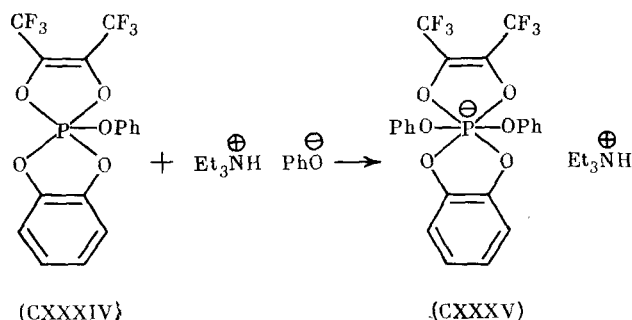
Гидролиз (СХХХII) включает две предравновесные стадии — образование шестикординатного интермедиата и экзотермическое раскрытие  $\lambda^5$ -диоксафосфоланового кольца [164]:



Образование промежуточных шестикординированных фосфат-анионов в ходе основного гидролиза фосфоранов особенно вероятно в ряду  $\lambda^5$ -1,3,2-дигетерофосфоранов. Это подтверждается большим числом примеров выделения или идентификации в растворах анионов Р(VI) ([165] и цитированная там литература, [166—169]).

Предполагалось также, что шестикординированные интермедиаты могут возникать в ходе гидролиза метилэтиленфосфата в сильно-щелочных средах [170, 171]. Однако недавние ЯМР-спектральные исследования этого процесса не подтвердили такой возможности [172].

Стереохимические отношения в процессе увеличения координационного числа (Р(V)→Р(VI)) наглядно демонстрируются сопоставлением молекулярных структур фосфорана (СХХХIV) и фосфат-аниона (СХХХV) (рис. 3), образующегося в результате присоединения феноксида к атому фосфора в (СХХХIV) [165]. Обычно предполагают, что атака нуклеофила на центральный атом осуществляется в экваториальной плоскости ТБФ [167, 173].



Подход фенокси-аниона с тыла атома O(3) (рис. 3а) должен привести к фосфорату с *транс*-расположением PhO-групп; *цис*-конфигурация является результатом присоединения PhO<sup>-</sup> с тыла O(2) и O(4). Установлено [165], что стерически наиболее благоприятное расположение лигандов в фосфорате (CXXXV) (рис. 3б) достигается при O(4)-тыловой атаке в наименее загруженной области фосфора (CXXXIV). Альтернативная атака с тыла O(3) дает менее выгодный стерический фосфо-

рат.

Стереохимический результат реакций  $S_N2P(V)$  в известной степени зависит от природы присоединяющегося к P(V) нуклеофила и от уходящей группы [173]. Атака нуклеофила на атом фосфора при реакциях экзоциклического замещения в фосфоране (CXXXVI) в принципе может осуществляться по одному из трех на-

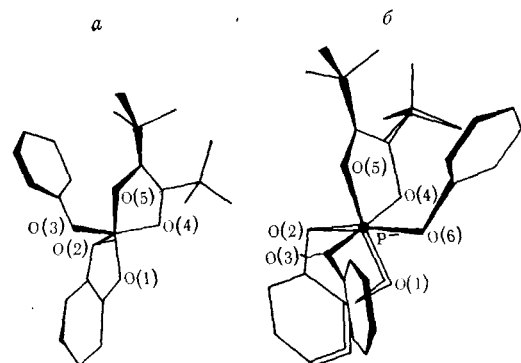


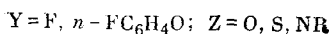
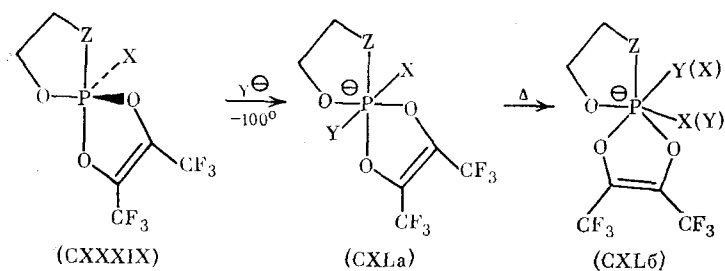
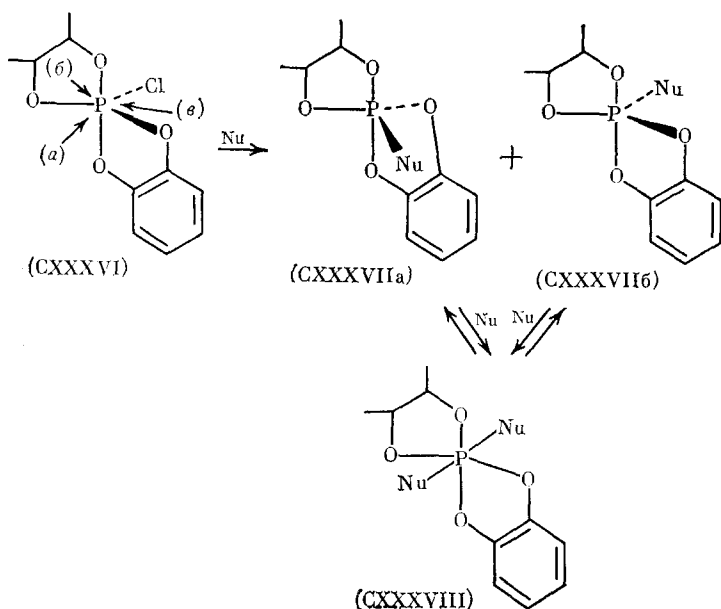
Рис. 3. Молекулярные структуры: фосфорана (CXXXIV) (а) и фосфората (CXXXV) (б) [165]

правлений в экваториальной плоскости ТБП (направления (а—в), схема 5). *транс*-Замещение в направлении (а) будет приводить к инверсии конфигурации у фосфора, тогда как *син*-атака (направления (б) и (в)) даст продукт с сохранением конфигурации. Определение соотношения стереоизомеров (CXXXVIIa) и (CXXXVIIб) (7:1) методом низкотемпературной ЯМР <sup>31</sup>P-спектроскопии показало, что реакции (CXXXVI) с диметиламином и диметиламидом лития идут с преимущественной инверсией конфигурации:  $k_a = 7(k_b + k_v)$ .

В случае замещения PhO<sup>-</sup> при -78°C стереоизомерный состав (CXXXVIIa): (CXXXVIIб) = 1:1, а при комнатной температуре он изменяется в пользу (CXXXVIIб) (0,64:1). Метиллитий дает смесь равных количеств изомерных фосфоранов. Уравновешивание стереоизомеров может осуществляться через шестикординированный интермедиат (CXXXVIII).

Эти результаты можно было бы интерпретировать в том смысле, что нуклеофильное замещение у P(V) не требует атаки нуклеофила против уходящей группы [173]. Однако позднее на примере взаимодействия фосфоранов типа (CXXXIX) с ионными нуклеофилами при низких температурах (-60 ÷ -100°C) установлено, что первоначально образуются только менее стабильные *транс*-анионы (CXLа), которые при нагревании изомеризуются в *цис*-фосфораты (CXLб).

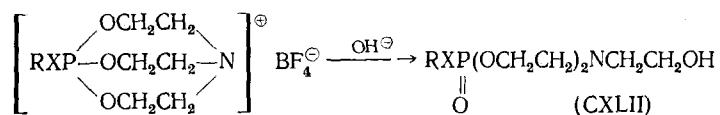
Схема 5



Выгодность *транс*-атаки, которая является кинетически контролируемым процессом, обусловлена стереоэлектронным эффектом НЭП гетероатомов, смежных образующейся связи P—Nu [2, 173]. *транс*-Атака на спироциклические фосфораны типа (CXXXIV), (CXXXIX) облегчается соответствующей ориентацией орбиталей НЭП четырех гетероатомов, а при *цис*-атаке — только двух из них [174]. Образование более стабильных *цис*-изомеров (CXXXV), (CXL6) — термодинамически контролируемый процесс, определяемый стерической ситуацией у атома фосфора P(VI) (см. выше для фосфата (CXXXV)). Отмечено [173], что диссоциативный механизм экзоциклического нуклеофильного замещения в *спиро*-циклических фосфоранах, по-видимому, невозможен из-за сильных угловых напряжений в промежуточном спироциклическом фосфоний-катионе. Аналогичная *цис-транс*-изомеризация установлена также при исследовании взаимодействия фтор-аниона и *n*-фторфенокисида с  $\lambda^5$ -оксатиа- и  $\lambda^5$ -оксазафосфоланами [175].

Вследствие высокой электрофильности атома P(V) атака нуклеофила в процессах  $S_N 2P(V)$  практически всегда направляется на фосфорный центр, в отличие от реакций нуклеофильного замещения у P(IV), где центром нуклеофильного взаимодействия может служить как атом четырехкоординированного фосфора, так и эндо- или экзоциклические углеродные атомы [2]. Однако недавно найден случай селективной псевдоэкваториальной атаки нуклеофилов на углерод в струк-

туре ТБП трициклических фосфатранов (CXLI) [176]:



В этих соединениях трансанулярная связь  $\text{N} \rightarrow \text{P}$  обеспечивает пятую координацию атома фосфора. Во всех случаях ( $\text{X}=\text{O}, \text{S}$ ) продуктами щелочного гидролиза являются фосфаты (CXLI), а нуклеофильная атака селективно направляется на псевдоэкваториальный атом углерода. Такое взаимодействие, по мнению авторов [176], является следствием внутренних свойств электронной конфигурации ТБП:  $\pi$ -связь  $\text{P}=\text{O}$ , которая возникает в результате реакции, уже до некоторой степени развита в исходной структуре вследствие дативного переноса электронной плотности с псевдоэкваториального кислородного атома к фосфору. Поэтому на псевдоэкваториальном атоме углерода возникает некоторый дефицит электронной плотности, что делает этот центр наиболее чувствительным к нуклеофильной атаке.

\* \* \*

Представленный в настоящем обзоре материал демонстрирует многообразие химических свойств  $\lambda^5$ -1,3,2-дигетерофосфацикланов. Принципиальное значение при этом имеет выявление роли циклофосфоранов и родственных им структур с атомом фосфора в составе гетероциклов (фосфоний-катионов, фосфоранид- и оксифосфоранид-анионов, фосфорат-анионов, комплексов фосфоран — основание) в качестве интермедиатов многих реакций ФОС, в том числе ставших классическими. Это позволяет делать обоснованные выводы о механизмах реакций органических соединений фосфора и свидетельствует о целесообразности их изучения с привлечением именно циклических ФОС. Различные таутомерные процессы и относительная легкость изменения координационного числа атома фосфора в ходе химических превращений ФОС ( $\text{P(III)} \rightarrow \text{P(IV)} \rightarrow \text{P(V)} \rightarrow \text{P(VI)}$ ), особенно отчетливо проявляющиеся в химии циклических фосфоранов, в большей мере предопределяют единство и многообразие химии фосфора.

В то же время многие вопросы реакционной способности  $\lambda^5$ -1,3,2-дигетерофосфацикланов, такие как влияние размера гетероцикла, внутрициклических гетероатомов и экзоциклических функциональных групп, количественная оценка электронных и стерических характеристик  $\text{P(V)}$ -содержащих группировок, еще ждут более глубокой разработки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пудовик М. А., Овчинников В. В., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 640.
2. Черкасов Р. А., Овчинников В. В., Пудовик М. А., Пудовик А. Н. Там же, 1982, т. 51, с. 1305.
3. Luckenbach R. Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements, Stuttgart: G. Thieme, 1973.
4. Holmes R. Pentacoordinated Phosphorus. Structure and Spectroscopy, v. 1, Washington: Amer. Chem. Soc., 1980.
5. Holmes R. R. Acc. Chem. Res., 1979, v. 12, p. 257.
6. Смит Д. Дж. Х. В кн.: Общая органическая химия, т. 5./Под ред. Бартона Д. и Оллиса У. Д. М.: Химия, 1983, с. 16.
7. Hellwinkel D. In: Organic Phosphorus Compounds v. 3./Ed. by Kosolapoff G. M., Maier L. N. Y.: Wiley-Intersci., 1972, p. 185.
8. Ramirez F., Okuzaki H., Marecek J. F. Heterocycles, 1978, v. 11, p. 631.
9. Holmes R. Pentacoordinated Phosphorus, Reaction Mechanism, v. 2, Washington: Amer. Chem. Soc., 1980.
10. Арбузов Б. А., Полежаева Н. А. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 933.
11. Burger K. In: Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis/Ed. by Cadoogan J. I. Y. London: Acad. Press, 1979, ch. 11.
12. Ramirez F., Ugi I. Bull. Soc. chim. France, 1974, p. 453.
13. Бургада Р. В кн.: Химия и применение фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1974, с. 232.

14. Burgada R. Bull. Soc. chim. France, 1975, p. 407.
15. Burgada R. Phosphorus and Sulfur, 1976, v. 2, p. 237.
16. Munoz A., Sanchez M., Koenig M., Wolf R. Bull. Soc. chim. France, 1974, p. 2193.
17. Bernard D., Laurencio C., Burgada R. J. Organomet. Chem., 1973, v. 43, p. 113.
18. Malavand Ch., Barrans J. Tetrahedron Letters, 1975, p. 3077.
19. Harper S. D., Arduengo A. J. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 2497.
20. Овчинников В. В., Пудовик М. А., Галкин В. И., Черчасов Р. А., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, p. 434.
21. Savignac Ph., Richard B., Leroux Y., Burgada R. J. Organomet. Chem., 1975, v. 93, p. 331.
22. Koenig M., Munoz A., Gerrigues B., Wolf R. Phosphorus and Sulfur, 1979, v. 6, p. 435.
23. Laurencio C., Burgada R. Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 2089.
24. Мизрах Л. И., Полонская Л. Ю. Журн. общ. химии, 1979, т. 49, с. 1168.
25. Burgada R., Germa H. Comp. rend., 1968, v. 267, C, p. 270.
26. Germa H., Burgada R. Bull. Soc. chim. France, 1975, p. 2607.
27. Гречкин Н. П., Губанова Г. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 2803.
28. Laurencio C., Bernard D., Burgada R. Compt. rend., 1974, v. 278C, p. 1301.
29. Laurencio C., Burgada R. Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 2253.
30. Fauduet H., Burgada R. Compt. rend., 1980, v. 291, C, p. 81.
31. Sanchez M., Brazier J. F., Houalla D., Munoz A., Wolf R. Chem. Commun., 1976, p. 730.
32. Burgada R. Compt. rend., 1976, v. 282, C, p. 849.
33. Burgada R., Mohri A. Phosphorus and Sulfur, 1982, v. 13, p. 85.
34. Burgada R., Mohri A. Ibid., 1981, v. 9, p. 285.
35. Munoz A., Koenig M., Gence G., Wolf R. Compt. rend., 1974, v. 278, C, p. 1355.
36. Munoz A., Gence G., Koenig M., Wolf R. Ibid., 1975, v. 280, C, p. 395.
37. Munoz A., Gence G., Koenig M., Wolf R. Ibid., 1975, v. 280, C, p. 485.
38. Houalla D., Brazier J. F., Sanchez M., Wolf R. Tetrahedron Letters, 1972, p. 2969.
39. Houalla D., Monheich T., Sanchez M., Wolf R. Phosphorus, 1975, v. 5, p. 229.
40. Bonninque C., Brazier J. F., Houalla D., Osman F. H. Phosphorus and Sulfur, 1979, v. 5, p. 291.
41. Houalla D., Sanchez M., Goubeau D., PfisterGuillouzo G. Nouv. J. Chem., 1979, v. 3, p. 509.
42. Contreras R., Houalla D., Klæbe A., Wolf R. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 3953.
43. Bondoux D., Tkachenko I., Houalla D., Wolf R., Riess I. Chem. Commun., 1978, p. 1022.
44. Pradat C., Riess J. G., Bondoux D., Mentzen B. F., Tkachenko I., Houalla D. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2234.
45. Bondoux D., Mentzen B. F., Tkachenko I. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 839.
46. Wachter J., Yeanneaux F., Riess J. G. Ibid., 1980, v. 19, p. 2169.
47. Garrigues B., Koenig M., Munoz A. Tetrahedron Letters, 1979, p. 4205.
48. Schonberg D., Storzer W., Bohlen R., Kuko W., Röschentnaler G. V. Chem. Ber., 1983, B. 116, S. 3301.
49. Granoth I., Martin J. C. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 7434.
50. Granoth I., Martin J. C. Ibid., 1979, v. 101, p. 4623.
51. Ross M. R., Martin J. C. Ibid., 1981, v. 103, p. 1234.
52. Garrigues B., Munoz A. Compt. rend., 1981, v. 293, B, p. 677.
53. Emsley J., Hall D. The Chemistry of Phosphorus. London: Harper and Row, 1976, S. 145.
54. Cong Ch. B., Gence G., Garriguer B., Koenig M., Munoz A. Tetrahedron, 1979, v. 35, p. 1825.
55. Cong Ch. B., Munoz A., Koenig M., Wolf R. Tetrahedron Letters, 1977, p. 2297.
56. Dupart J. M., Grand A., Pace S., Riess J. G. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 2316.
57. Richman J. E., Day R. O., Holmes R. R. Ibid., 1980, v. 102, p. 3955.
58. Bettermann G., Buhl H., Schmutzber R., Schonburg D., Wermuth U. Phosphorus and Sulfur, 1983, v. 18, p. 77.
59. Westheimer F. H. Acc. Chem. Res., 1972, v. 5, p. 204.
60. Westheimer F. H. Pure Appl. Chem., 1977, v. 49, p. 1059.
61. Kamp G., Trippett S. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1979, p. 879.
62. Kut'yev G. A., Cherkasov R. A., Pudovik A. N. Phosphorus and Sulfur, 1982, v. 13, p. 135.
63. Schomburg D., Stelzer O., Weferling N., Schmutzler R., Sheldrick W. S. Chem. Ber., 1980, B. 113, S. 1566.
64. Ramirex F., Nowakowski M., Marecek F. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 4515.
65. Chang Bui Cong, Munoz A., Sanchez M., Klæbe A. Tetrahedron Letters, 1977, p. 1589.
66. Barma R., Ramirex F., McKeever B., Nowakowski M., Marecek J. F. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 5301.
67. Munoz A., Garrigues B., Koenig M. Tetrahedron, 1980, v. 36, p. 2467.
68. Munoz A., Garrigues B., Koenig M. Chem. Commun., 1978, p. 219.
69. Granoth I., Martin J. C. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 4618.
70. Granoth I., Segall Y., Waysbort D., Shirin E., Leoder H. Ibid., 1980, v. 102, p. 4523.
71. Granoth I., Alkabetz R., Shirin E. Chem. Commun., 1981, p. 981.

72. Houalla D., Sanchez M., Wolf R., Osman F. H. *Tetrahedron Letters*, 1978, p. 4675.
73. Munoz A., Lamande L., Bayer D., Garrigues B., Wolf R. *Phosphorus and Sulfur*, 1983, v. 18, p. 85.
74. Dubourg A., Roques R., Gerwain G., Declereq J.-P., Garrigues B., Bayer D., Munoz A., Klæbe A., Comtat M. *J. Chem. Res., S*, 1982, p. 180.
75. Munoz A., Lamande L., Bayer D., Garrigues B., Wolf R. *Phosphorus and Sulfur*, 1981, v. 15, p. 71.
76. Granoth I., Marthin J. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 7434.
77. Segall Y., Granoth I. *Ibid.*, 1978, v. 100, p. 5130.
78. Segall Y., Granoth I. *Ibid.*, 1979, v. 101, p. 3687.
79. Roschenthaler G.-V., Storzen W. *Angew. Chem.*, 1982, B. 94, S. 212.
80. Chang Bui Cong, Gence G., Garrigues B., Koenig M., Munoz A. *Tetrahedron*, 1979, v. 15, p. 1825.
81. Guthrie J. P. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 3991.
82. Marthin J. C., Stevenson W. H. *Phosphorus and Sulfur*, 1983, v. 18, p. 81.
83. Cobridge D. E. C. *Phosphorus an Outline of its Chemistry, biochemistry and Technology*. Amsterdam: Elsevier, 1980.
84. Dahl B. M., Dahl O., Trippett S. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1981, p. 2239.
85. Stegmann H. B., Haller R., Scheffler K. *Chem. Ber.*, 1977, B. 110, S. 3817.
86. Stegmann H. B., Haller R., Burmester A., Scheffler K. *Ibid.*, 1981, B. 114, S. 14.
87. Stegmann H. B., Wav G., Peinelt S., Scheffler K. *Phosphorus and Sulfur*, 1983, v. 16, p. 277.
88. Stegmann H. B., Dumm H. V., Burmester A., Scheffler K. *Ibid.*, 1980, v. 8, p. 59.
89. Sheldrick W. S., Schomburg D., Schidpeter A., Crigern T. *Chem. Ber.*, 1980, B. 113, S. 55.
90. Stegmann H. B., Bauer G., Breitmaier E., Herrmann E., Scheffler K. *Phosphorus*, 1975, v. 5, p. 207.
91. Cadogan J. I. G., Husband J. B., Nab H. M. *Chem. Commun.*, 1981, p. 1054.
92. Schmidpeter A., Zeiss W., Schomburg D., Sheldrick W. S. *Angew. Chem.*, 1980, B. 92, S. 860.
93. Storz W., Roschenthaler G.-V., Schmitzler R., Sheldrick W. S. *Chem. Ber.*, 1981, B. 114, S. 3609.
94. Schmidpeter A., Nayibi M., Mayer P., Tautz H. *Ibid.*, 1983, B. 116, S. 1468.
95. Schmidpeter A., Tautz H., Schreiber F. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1981, B. 475, S. 211.
96. Bettermann G., Buhl H., Schmitzler R., Schomburg D., Wermuth U. *Phosphorus and Sulfur*, 1983, v. 18, p. 77.
97. Hands A. R., Mercer A. J. H. *J. Chem. Soc., C*, 1967, p. 1099.
98. Hands A. R., Mercer A. J. H. *Ibid.*, 1968, p. 2448.
99. Burgada R., Leroux Y., El Khoshnich Y. O. *Tetrahedron Letters*, 1980, v. 21, p. 925.
100. Burgada R., Leroux Y., El Khoshnich Y. O. *Phosphorus and Sulfur*, 1981, v. 10, p. 181.
101. Ramirez F. *Acc. Chem. Res.*, 1968, v. 1, p. 168.
102. Петров А. А., Рагулин В. В., Захаров В. И., Есаков М. С., Разумова Н. А. *Докл. АН СССР*, 1981, т. 259, с. 379.
103. Рагулин В. В., Захаров В. И., Петров А. А., Разумова Н. А. *Журн. общ. химии*, 1981, т. 51, с. 34.
104. Арбузов Б. А., Полежаева Н. А., Виноградова В. С., Полозова Г. И., Мусина А. А. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1974, с. 2071.
105. Арбузов Б. А., Мусина А. А., Аганов А. В., Аминова Р. М., Полежаева Н. А., Самитов Ю. Ю. *Докл. АН СССР*, 1976, т. 228, с. 805.
106. Арбузов Б. А., Полежаева Н. А., Галиаскарова Р. Т., Аганов А. В., Хаяров А. И. *Журн. общ. химии*, 1982, т. 52, с. 1025.
107. Полежаева Н. А., Аганов А. В., Хаяров А. И., Арбузов Б. А. *Докл. АН СССР*, 1981, т. 261, с. 376.
108. Arbuzov B. A., Polezhaeva N. A., Aganov A. V., Khayarov A. I. *Phosphorus and Sulfur*, 1983, v. 18, p. 49.
109. Ramirez F. *Pure Appl. Chem.*, 1964, v. 9, p. 337.
110. Ramirez F., Patwardan A. V., Kugler H. J., Smith C. P. *Tetrahedron*, 1968, v. 24, p. 2275.
111. Denney D. B., Denney D. Z., Hammond Ph. J., Kuo-Sho Tseng. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 2054.
112. Denney D. E., Postor St. D. *Phosphorus and Sulfur*, 1983, v. 16, p. 239.
113. Gloede J., Gross H., Michalski J., Pakulski M., Skowronska A. *Ibid.*, 1982, v. 13, p. 157.
114. Gloede J., Pakulski M., Skowronska A., Gross H., Michalski J. *Ibid.*, 1982, v. 13, p. 163.
115. Granoth I., Martin J. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 2711.
116. Astrologes G. W., Martin J. C. *Ibid.*, 1977, v. 99, p. 4390.
117. Ramirez F., Smith C. P., Pilot J. F., Culati A. S. *J. Org. Chem.*, 1968, v. 33, p. 3787.
118. Кухтин В. А., Кириллова К. М., Шагидуллин Р. Р., Самитов Ю. Ю., Лязина Н. А., Ракова Н. Ф. *Журн. общ. химии*, 1962, т. 32, с. 2039.
119. Арбузов Б. А., Белкин Ю. В., Полежаева Н. А. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1973, с. 1107.
120. Арбузов Б. А., Полежаева Н. А., Виноградова В. С. Там же, 1967, с. 2281.
121. Кухтин В. А., Кириллова К. М. *Докл. АН СССР*, 1961, т. 140 с. 835.



122. Арбузов Б. А., Зороастрова В. М., Тудрий Г. А., Фуженкова А. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 2581.
123. Арбузов Б. А., Фуженкова А. В., Тудрий Г. А. Там же, 1976, с. 2369.
124. Sidky M. M., Zayed M. F., El-Kateb A. A., Hennawy I. T. Phosphorus and Sulfur, 1981, v. 9, p. 343.
125. Рагулин В. В., Петров А. А., Захаров В. И., Разумова Н. А. Журн. общ. химии, 1983, т. 53, с. 741.
126. Рагулин В. В., Петров А. А., Захаров В. И., Разумова Н. А. Там же, 1982, т. 52, с. 239.
127. Scott G., Hammond Ph. J., Hall C. D., Bramblett J. D. J. Chem. Soc., Perkin Trans., II, 1977, p. 882.
128. Hammond Ph. J., Lloyd J. R., Hall C. D. Phosphorus and Sulfur, 1981, v. 10, p. 47.
129. Campbell B. C., Denney D. B., Denney D. Z., Shih L. Sh. Chem. Commun., 1978, p. 854.
130. Denney D. B., Shih L. Sh. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 317.
131. Denney D. B., Denney D. Z., Lun-Tsu Liu. Phosphorus and Sulfur, 1982, v. 13, p. 243.
132. Арбузов Б. А., Полежаева Н. А., Смирнов В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 688.
133. Арбузов Б. А., Полежаева Н. А., Смирнов В. В. Там же, 1975, с. 686.
134. Kimura Y., Kokura T., Soegusa T. J. Org. Chem., 1983, v. 48, p. 3815.
135. Арбузов Б. А., Полежаева Н. А., Агафонов М. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 436.
136. Арбузов Б. А., Полежаева Н. А. Там же, 1979, с. 445.
137. Арбузов Б. А., Полежаева Н. А., Агафонов М. Н. Там же, 1979, с. 608.
138. Арбузов Б. А., Полежаева Н. А. Там же, 1979, с. 1631.
139. Sidky M. M., Abdou W. M., Ald-el Rahman N. M. Phosphorus and Sulfur, 1983, v. 16, p. 331.
140. Bartlett P. D., Baumstar A. L., Landis M. E. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 6486.
141. Bartlett P. D., Landis M. E., Shapiro M. J. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 1661.
142. Koo Y.-Y., Schuster G. B. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 5403.
143. Baumstark A. L., Barrett M., Kral K. M. J. Heterocycl. Chem., 1982, v. 19, p. 201.
144. Gorenstein D. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 644.
145. Baumstark A. L., McCloskey C. J., Williams T. E., Chrisope D. R. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 3593.
146. Burger K., Albanbauer J., Manz F. Chem. Ber., 1974, B. 107, S. 1823.
147. Burger K., Roth W.-D. Synthesis, 1975, p. 731.
148. Burger K., Tremmal S., Roth W. D., Gath H. J. Heterocycl. Chem., 1981, v. 18, p. 247.
149. Hassner A., Alexaman V. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 3861.
150. Cadogan J. I. C., Tait B. S. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1975, p. 2396.
151. Cadogan J. I. G., Tweddill N. J. Ibid., 1979, p. 1278.
152. Cadogan J. I. G., Grace D. S. B., Lim P. K. K., Tait B. S. Ibid., 1975, p. 2376.
153. Cadogan J. I. C., Husband J. B., McNab H. Ibid., 1983, p. 1489.
154. Archie W. C., Westheimer F. H. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 5955.
155. McClelland R., Patel G., Cirinna C. Ibid., 1981, v. 103, p. 6432.
156. Kobayashi S., Narukawa Y., Hashimoto T., Saeugusa T. Chem. Letters., 1980, p. 1599.
157. Sigal I. S., Westheimer F. H. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 5329.
158. Castelijns M. M. C. F., Schipper P., Buck H. M. Chem. Commun., 1978, p. 382.
159. Castelijns M. M. C. D., Schipper P., Buck H. M. J. Org. Chem., 1981, v. 46, p. 47.
160. Van Aken D., Paulissen L. M. C., Buck H. M. Ibid., 1981, v. 46, p. 3189.
161. Denney D. B., Denney D. Z., Ling Chi-Tei. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 6755.
162. Lerman Ch. L., Westheimer F. H. Ibid., 1976, v. 98, p. 179.
163. Бельский В. Е., Хисматуллина Л. А., Быкова Т. Г., Бурыкина А. В., Иванов Б. Е. Журн. общ. химии, 1979, т. 49, с. 344.
164. Queeu A., Lewire A. E., Jansen A. F. Int. J. Chem. Kinet., 1981, v. 13, p. 411.
165. Sarma R., Ramirez F., McKeever B., Marecek I. F., Prasad V. A. V. Phosphorus and Sulfur, 1979, v. 5, p. 323.
166. Skowronska A., Pakulski M., Mikhalski J. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 7412.
167. Garrigues B., Munoz A., Millier M. Phosphorus and Sulfur, 1980, v. 9, p. 183.
168. Koenig M., Klabe A., Munoz A., Wolf R. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1979, p. 40.
169. Denney D. B. et al. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 1785.
170. Kluger R. et al. Ibid., 1969, v. 91, p. 6066.
171. Gillespie P. et al. Angew. Chem., 1971, B. 83, S. 691.
172. Gorenstein D. G., Taira K. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 6130.
173. Trippett S., Wadding E. L. Tetrahedron Letters, 1979, p. 193.
174. Font Freide J. J., Trippett S. Chem. Commun., 1980, p. 157.
175. Font Freide J. J., Trippett S. J. Chem. Res., S, 1981, p. 218.
176. Van Aken D. et al. Chem. Commun., 1980, p. 1045.

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

Научно-исследовательский институт  
им. А. М. Бутлерова