

УДК 542.944.9 + 546.185

**ГАЛОГЕНОФИЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ  
ПРОИЗВОДНЫХ ЧЕТЫРЕХ- И ПЯТИКООРДИНИРОВАННОГО  
ФОСФОРА**

*Тимохин Б. В.*

Рассмотрены общие аспекты галогенофильных взаимодействий у соединений фосфора. Обобщены примеры реакций галогенидов четырех- и пятикоординированного фосфора с легкополяризуемыми нуклеофилами, протекающими с переносом формально положительного галогена.

Библиография — 140 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	2027
II. Реакции с металлорганическими соединениями . . . . .	2029
III. Реакции с соединениями трехкоординированного фосфора . . . . .	2033
IV. Реакции с алкенами и аренами . . . . .	2036
V. Реакции с галогенид-анионами . . . . .	2038
VI. Реакции с другими легкополяризуемыми нуклеофилами . . . . .	2039

**I. ВВЕДЕНИЕ**

В свете общей проблемы нуклеофильных взаимодействий у тетраэдрического атома фосфора превращения его галогенидов имеют самостоятельный интерес. Это объясняется тем, что благодаря своей доступности и высокой реакционной способности в нуклеофильных реакциях галогениды фосфора относятся к типам соединений, которые лежат в основе органической химии этого элемента.

В настоящее время стало общепринятым мнение о том, что при реакциях галогенидов фосфора с нуклеофильными агентами решающим актом является атака центрального атома, а результатом — продукты замещения галогена [1, 2]. Между тем, имеется достаточное количество экспериментального материала по реакциям галогенидов четырех- и пятикоординированного фосфора с рядом нуклеофильных реагентов, ведущих к понижению координационного числа атома фосфора. Их результаты не поддаются интерпретации с позиций реакций замещения. Видимо, поэтому они практически не обсуждаются при теоретическом рассмотрении нуклеофильных взаимодействий с галогенидами P(IV) и P(V) и до сих пор не обобщались. В этом отношении сложившаяся ситуация напоминает ту, которая имеет место для нуклеофильных взаимодействий в ряду органических галогенидов. Эти процессы детально изучены и, как правило, трактуются в терминах реакций замещения у атома углерода. Однако довольно часто оказывается, что несмотря на большой положительный заряд на атоме углерода, например, в полигалогенметанах, создаваемый за счет отрицательного индукционного эффекта атомов галогена, нуклеофильная атака на него затруднена. Обычно в таких системах она направлена на периферический атом, т. е. осуществляется реакция типа  $S_N2_{\text{нн}}$  — галогенофильная реакция, результат которой выглядит как перенос формально положительного галогена [3, 4]. Предпосылками к реализации этого процесса служат экранирование атома углерода заместителями и стабильность карбаниона как уходящей группы [4]. Легкость нуклеофильной атаки на галоген увеличивается в ряду  $\text{Cl} \ll \text{Br} < \text{I}$  [5—8], а вероятность ее возрастает с увеличением мягкости и объема нуклеофила [6, 9, 10]. Установлено, что подобные реакции в целом характерны для соединений, где атом галогена связан с углеродом, несущим сильные электроноакцеп-

Таблица

Значение констант  $\sigma_I$ ,  $\sigma_M$  и  $\sigma_n$  для различных акцепторных фрагментов [14]

Группировка	$\sigma_I$	$\sigma_M$	$\sigma_n$	Группировка	$\sigma_I$	$\sigma_M$	$\sigma_n$
$\text{CCl}_3$	0,44	0,40	0,46	$\text{PSCl}_2$	0,59	0,70	0,80
$\text{COMe}$	0,23	0,36	0,47	$\text{PF}_4^-$	0,45	0,63	0,80
$\text{CN}$	0,57	0,56	0,66	$^+\text{PMe}_2\text{PhI}^-$	—	0,71	0,83
$\text{NO}_2$	0,68	—	—	$^+\text{PPh}_3\text{Cl}^-$	0,76	—	—
$\text{SO}_2\text{Ph}$	0,57	0,59	0,70	$^+\text{PBu}_3\text{Cl}^-$	0,60	—	—
$\text{PCl}_2$	0,45	0,53	0,61	$^+\text{PMe}_3^-$	—	0,74	—
$\text{POCl}_2$	0,65	0,78	0,90	$^+\text{PMePhI}^-$	—	0,71	0,83

торные заместители (сложноэфирные, карбонильные, нитро- и сульфогруппы) [5—9]. Галогенофильные реакции предполагаются также для взаимодействий нуклеофильных реагентов с соединениями, имеющими связи N—Hal [10—13], O—Hal и S—Hal [10].

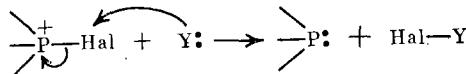
Сравнение значений констант  $\sigma_I$ ,  $\sigma_n$ ,  $\sigma_M$  для фосфорсодержащих заместителей и для группировок, способствующих проявлению галогеном свойств электроположительного атома, показывает, что акцепторные характеристики фосфорных фрагментов близки или даже превосходят последние (таблица). Это дает основание предполагать возможность галогенофильных реакций и в случае соединений, имеющих связь P—Hal. По-видимому, наибольшую склонность к таким превращениям должны проявлять галогениды четырехкоординированного фосфора. К сожалению, акцепторные свойства не определены количественно для катионов галогенфосфония, но на основании спектральных исследований внутримолекулярных взаимодействий в хлоридах четырехкоординированного фосфора, содержащих ненасыщенные группировки, показано, что фрагмент  $\text{PCl}_3^+$ , например, обладает более сильным действием по сравнению с группами  $\text{POCl}_2$  и  $\text{PSCl}_2$  [15—17].

Полезные сведения о распределении электронной плотности в связи P—Cl у соединений четырехкоординированного фосфора можно получить с помощью методов ЯМР  $^{31}\text{P}$  и ЯКР  $^{35}\text{Cl}$ , позволяющих охарактеризовать электронное окружение обоих партнеров по связи [18]. При анализе взаимосвязи частот ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  и химических сдвигов ЯМР  $^{31}\text{P}$  для  $R_n\text{POCl}_{3-n}$ ,  $R_n\text{PSCl}_{3-n}$ ,  $R_n\text{PCl}_{4-n}^+$  обнаружено, что при увеличении электроакцепторных свойств заместителя в соединениях каждого ряда частота ЯКР повышается, а сигнал ЯМР сдвигается в более сильное поле. Это интерпретируется как уменьшение полярности связи P—Cl. При переходе от фосфорильных соединений к тиофосфорильным и далее к хлорфосфониевым аналогам частота ЯКР повышается, а экранирование ядра фосфора уменьшается. Судя по спектрам ЯКР  $^{35}\text{Cl}$ , электронная плотность на атоме хлора при этом уменьшается. В пользу такого объяснения говорят измеренные недавно параметры асимметрии градиента электрического поля на ядрах  $^{35}\text{Cl}$  в хлорсодержащих соединениях фосфора [19]. На примере  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PSCl}_3$  и  $\text{PCl}_4^+$ ,  $\text{AlCl}_4^-$  показано, что эти соединения четырехкоординированного фосфора имеют близкие к нулю параметры асимметрии, что может свидетельствовать о практически полном отсутствии взаимодействия неподеленных электронных пар атомов хлора с атомом фосфора.

Об уменьшении полярности связи P—Cl может свидетельствовать ее укорочение при переходе от фосфорил- и тиофосфорилхлоридов [20] к катиону тетрахлорфосфония [21].

Из сказанного следует, что с наибольшей вероятностью галогенофильные превращения среди производных P(IV) следует ожидать от соединений галогенфосфония. Понятно, что реакции галогенидов пятикоординированного фосфора, протекающие через стадию образования таких квазифосфониевых солей, могут осуществляться аналогичным образом.

В этих случаях при взаимодействии с мягкими основаниями [22] одновременно с появлением продуктов восстановления фосфора до трехкоординированного состояния должно происходить окислительное хлорирование нуклеофила:



Нужно отметить, что указанные взаимодействия могут и не иметь гетеролитического характера. Возможной альтернативой являются процессы одноэлектронного переноса. Однако их рассмотрение выходит за рамки данного обзора, задачей которого было обобщение и систематизированавшихся ранее реакций галогенидов четырех- и пяtnкоординированного фосфора, идущих с переносом формально положительного галогена.

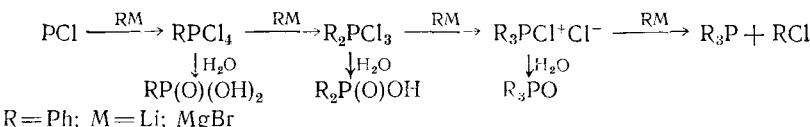
## II. РЕАКЦИИ С МЕТАЛЛОГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Многочисленные реакции галогенидов фосфора с металлоганическими соединениями (МОС) принято рассматривать как процессы нуклеофильного замещения у атома фосфора [23]. Между тем, имеются факты, свидетельствующие о целом круге превращений галогенидов P(IV) и P(V) с МОС, приводящих к продуктам восстановления фосфора до трехкоординированного состояния.

Первым примером реакции такого рода может служить взаимодействие пятихлористого фосфора с фенилмагнийбромидом [24], в результате которого с неплохим выходом образуется трифенилфосфин. Восстановление  $\text{PCl}_5$  наблюдается и в случае реакции с *пара*-триметилсилилфенилмагнийбромидом [25]. Образование соответствующего третичного фосфина обнаружено при взаимодействии пятихлористого фосфора с  $\text{PhC}\equiv\text{CMgBr}$  [26].

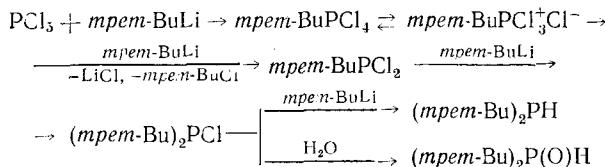
Сравнительно недавно на такие реакции было обращено более пристальное внимание и в результате не только выяснены их синтетические возможности, но и предложена вероятная схема. Обнаружено, что третичные фосфины получаются только при использовании избытка МОС [27, 29, 30] и что выходы продуктов восстановления увеличиваются с ростом объема органического радикала в МОС [30]. Детальное исследование продуктов реакции  $\text{PCl}_5$  с избытком фениллития показало, что наряду с трифенилфосфином в эквивалентном количестве образуется хлорбензол [30]. Уменьшение соотношения  $\text{PCl}_5 : \text{PhLi}$  до 1 : 3 принципиально меняет характер конечного продукта. Вместо третичного фосфина образуется его окись (после гидролиза). Дальнейшее уменьшение этого соотношения приводит к образованию смеси соответствующих фосфоновой и фосфиновой кислот [31].

Полученные результаты позволили утверждать, что реакция пятихлористого фосфора с фенильными производными лития и магния проекает вначале как реакция последовательного замещения галогена в молекуле пентахлорида до структуры триорганодихлорфосфорана, ионизированное состояние которого делает возможным восстановление при дальнейшем взаимодействии с МОС [31]:



Увеличение объема радикала в молекуле МОС оказывается существенным образом на результате реакции. Разветвление у  $\alpha$ -углеродного атома в молекуле изопропиллития приводит к заметному увеличению выхода продукта восстановления [29]. Переход к трет-бутильному про-

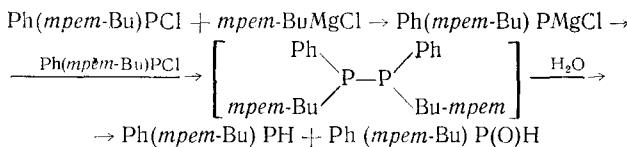
изводному ведет к образованию не соответствующего третичного фосфина, а смеси ди-*трет*-бутилфосфина и ди-*трет*-бутилфосфинистой кислоты [30]. Наличие этих продуктов дало основание заключить, что восстановление хлорида пятикоординированного фосфора происходит не на стадии триорганодихлорфосфорана, а ранее и связано с появлением хлорфосфониевого интермедиата:



Полученные данные находятся в соответствии с невозможностью замещения прямым путем всех атомов хлора в соединении Р(III) на третичнобутильную группу из-за пространственной перегрузки у фосфора [32, 33]. В этом случае взаимодействие ди-*трет*-бутилдихлорфосфина, как продукта восстановления, с избытком литийалкила приводит к образованию вторичного фосфина, вероятно, по схеме, включающей перенос гидрид-иона от алкиллития к фосфорорганической молекуле [32]. Гидролиз оставшегося ди-*трет*-бутилхлорфосфина приводит к окиси вторичного фосфина (диалкилфосфинистой кислоте).

Аналогичные выводы получены при исследовании взаимодействия органических производных пятихлористого фосфора с МОС.

Реакции органилтетрахлорфосфоранов с избытком литийорганического соединения или реагтива Гриньяра также ведут к образованию третичных фосфинов [34—36]. Увеличение объема радикала в МОС увеличивает выход продукта восстановления [36]. Пространственные и электронные факторы сказываются на реакции фенилтетрахлорфосфорана с *трет*-бутиллитием. Ожидаемого ди-*трет*-бутилфенилфосфина не обнаружено, а появляется смесь *трет*-бутилфенилфосфина и его окиси [30]. Вероятно, реакция идет с промежуточным образованием *трет*-бутилфенилхлорфосфина, который в дальнейшем дает с алкиллитием указанную смесь продуктов по схеме, аналогичной предложенной Хоффманом для реагентов Гриньара [33]:

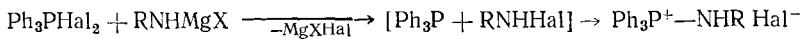


В этом случае восстановление пятикоординационной структуры у атома фосфора происходит на стадии *трет*-бутилфенилтрихлорфосфорана, что отличается от результатов, полученных при детальном исследовании реакции фенилтетрахлорфосфорана с фениллитием [36]. В последнем случае показано, что восстановление и сопутствующее ему образование эквивалентного количества хлорбензола происходит при соотношении реагентов 1 : 3, т. е. на стадии получения трифенилдихлорфосфорана.

При изучении реакции дифенилтрихлорфосфорана с фениллитием в различных соотношениях было обнаружено, что при эквимолярных количествах реагентов восстановление фосфорана не наблюдается [37]. Гидролиз реакционной смеси дает окись трифенилфосфина. Третичный фосфин образуется только при двукратном избытке ариллития. Хлорбензол возникающий при этом, прямо указывает на галогенофильный характер реакции. Восстановление  $\text{Ph}_2\text{PCl}_3$  наблюдается и под действием алкиллитиев. Отмечается, что выход дифенилалкилфосфинов растет с увеличением объема алкильного радикала в литийорганическом соединении.

Реакции триорганодигалогенфосфоранов с МОС исследованы подробней. Ранее считалось [38, 39], что взаимодействие трифенилдига-

логенфосфоранов с алкилмагнийгалогенидами приводит к трифенилалкилфосфониевым солям. Однако позднее установлено, что они образуются лишь в случае метилмагнийиода [40]. В остальных случаях получается трифенилфосфин и соответствующий органический галогенид. Металлизированные производные аминов, пиррола и индола дают с трифенилдигалогенфосфоранами аминотрифенилфосфониевые соли [41]. Авторы предполагают перенос галогена на промежуточной стадии:

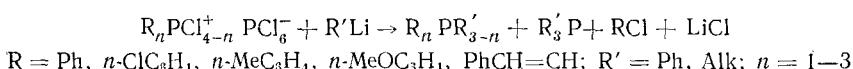


Обнаружено восстановление циклических дигалогенфосфоранов до соответствующих фосфоленов под действием алкиллития [42]:



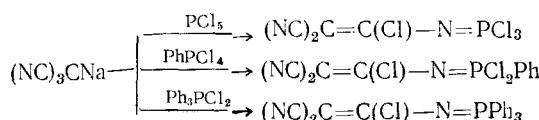
При изучении реакций металлорганических соединений с хлорфосфоранами было показано, что ответственность за восстановление атома фосфора до трехкоординированного состояния несут хлорфосфониевые структуры, либо лежащие в основе строения хлорфосфорана, либо образующиеся в процессе реакции [27, 36, 37]. Для подтверждения этого были проведены реакции литийорганических соединений с хлорфосфоранами, имеющими доказанное методами ЯМР  $^{31}\text{P}$  [43, 44], ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  [43–46] и УФ-спектроскопии [15–17] ионизированное состояние  $\text{R}_n\text{PCl}_{4-n}^+$   $\text{Cl}^-$  в растворах и в твердом виде. На примере реакций  $\text{Ph}_3\text{PCl}^+ \text{Cl}^-$ ,  $\text{Ph}_2\text{EtPCl}^+ \text{Cl}^-$ , *изо*- $\text{Pr}_3\text{PCl}^+ \text{Cl}^-$ ,  $\text{Et}_3\text{PCl}^+ \text{Cl}^-$ , *трет*- $\text{Bu}_2\text{PCl}_2^+ \text{Cl}^-$ , *изо*- $\text{Pr}_2\text{PCl}_2^+ \text{Cl}^-$  показано, что наличие в этих соединениях хлорфосфониевого катиона делает возможным восстановление под действием органических производных лития на первой стадии взаимодействия [47]. Отмечено образование органического галогенида в количествах, эквивалентных продукту восстановления. Исходя из этого, процесс интерпретирован на основе представлений о галогенофильной атаке атома хлора, находящегося в катионе фосфония, потенциальным карбанионом металлорганического соединения.

Аналогичные выводы были получены при изучении реакций литий- и магнийорганических соединений с гексахлорфосфатами органилхлорфосфония, имеющими структурно фиксированный хлорфосфониевый катион [48, 49]:

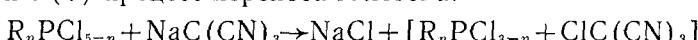


Отсутствие атома хлора у катиона фосфония в аддукте  $\text{Ph}_4\text{P}^+ \text{PCl}_6^-$  делает невозможным его восстановление под действием фениллития на начальных стадиях взаимодействия [48].

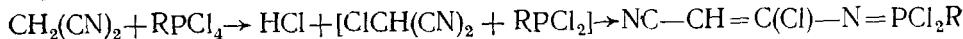
По-видимому, галогенофильные реакции протекают при взаимодействии натриевой соли трицианометана с пятихлористым фосфором и его органическими производными [50]:



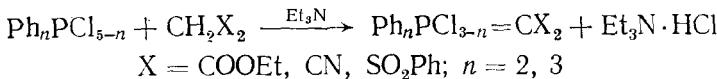
Об этом свидетельствует образование тех же соединений независимым путем. Так, ожидаемые продукты галогенофильного превращения пятихлористого фосфора с  $(\text{NC})_3\text{CNa} - \text{PCl}_3$  и трицианохлорметан дают тот же 1-трихлорфосфазо-1-хлор-2,2-дицианэтилен [50]. Аналогичная реакция идет между  $(\text{NC})_3\text{CCl}$  и трифенилфосфином [51]. На основании этого можно представить на первой стадии реакции  $(\text{NC})_3\text{CNa}$  с хлоридами P(V) процесс переноса галогена:



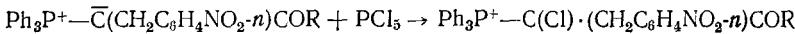
Весьма вероятно, что подобная реакция имеет место и в случае взаимодействия органилтетрахлорфосфоранов с малодинитрилом [52], который, как известно, является сильной CH-кислотой ( $pK_a$  11,0 [53]):



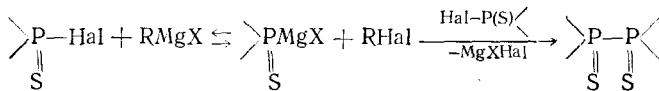
Можно допустить также галогенофильные взаимодействия и в других случаях при ионизации CH-кислот [54–56]:



О галогенофильном характере взаимодействия свидетельствует также результат реакции  $\text{PCl}_5$  со стабилизированным резонансом карбанионом, каким является фосфорный илид [57]:

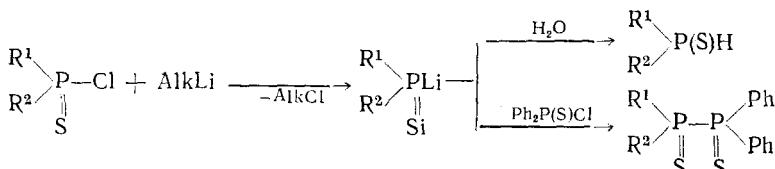


Среди других реакций МОС с производными Р(IV) превращения фосфорилхлоридов  $\text{R}_n\text{P}(\text{O})\text{Cl}_{3-n}$  изучены лучше всего. Они представляют собой хорошо известный способ формирования связи фосфор — углерод, что интерпретируется как нуклеофильное замещение у атома фосфора [23]. Аналогичные реакции трифосфорилхлоридов менее исследованы. Работами в этом направлении установлено, что тиохлорокись фосфора и арилтиофосфорилхлориды с арил-[58], винил-[59, 60], арилэтенилмагнийгалогенидами [60, 61] дают сульфиды третичных фосфинов. Однако при взаимодействии с низшими алкилмагнийгалогенидами протекает «аномальная» реакция Кабачника [62, 63] и образуются соединения со связью фосфор — фосфор. Такие же продукты дает с реагентами Гриньяра и тиофосфорилтрибромид [64]. В качестве наиболее вероятной схемы для этой необычной реакции предложена схема металл-галогенного обмена [64, 65]:



Эта схема подтверждается образованием органических галогенидов [49, 65] и сульфидов вторичных фосфинов (в результате гидролиза продуктов обмена) [66].

Литийорганические соединения, еще более склонные к реакциям обмена, взаимодействуют с трифосфорилхлоридами сходным образом [67]:



Возможным механизмом обсуждаемой реакции металл-галогенного обмена является нуклеофильная атака на галоген. Такая модель служит, например, одной из вероятных схем реакции обмена у органических галогенидов [68].

Любопытно отметить, что увеличение содержания литийорганического соединения в реакции, приведенной выше, приводит к образованию третичных фосфинов [69]. Это может быть связано с восстановлением продукта обмена алкиллитием, возможность чего показана Триппетом [70].

Из рассмотренных данных видно, что мягкое основание, каким является потенциальный карбанион МОС, вызывает реакции с некоторыми галогенидами четырех- и пятикоординированного фосфора, результат

которых необъясним с точки зрения нуклеофильной атаки по фосфору. Эти реакции логичней объясняются схемами, включающими галогенофильное взаимодействие.

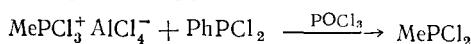
### III. РЕАКЦИИ С СОЕДИНЕНИЯМИ ТРЕХКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА

Как хорошо известно, соединения трехкоординированного фосфора относятся к категории мягких оснований. Очевидно, именно это свойство соединений Р(III) делает возможным осуществление оригинальных реакций с полигалогенуглеводородами (реакция Аппеля, Тода — Атертона и др.), а также с соединениями, имеющими связь N—Hal, S—Hal. Многочисленные работы в этой области обобщены в нескольких обзорах [10, 71, 72], где подчеркивается преимущественное направление этих реакций — атака соединениями трехкоординированного фосфора по атому галогена.

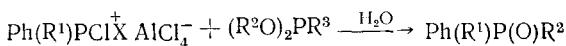
Естественно ожидать, что подобного рода реакции могут происходить и с галогенидами четырех- и пятикоординированного фосфора.

Действительно, соединения Р(III) довольно часто используются для восстановления различных галогенфосфоневых производных.

Так, под действием фенилдихлорфосфина в присутствии хлорокиси фосфора образуется метилдихлорфосфин из соответствующего аддукта реакции Клея — Киннера — Перрена [73]:

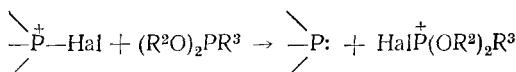


Использование трибутилфосфина вместо PhPCl<sub>2</sub> несколько снижает выход целевого продукта. При взаимодействии PCl<sub>4</sub><sup>+</sup> SbCl<sub>3</sub> с Bu<sub>3</sub>P образуется треххлористый фосфор и трибутилдихлорфосфоран [74]. Восстановление аддуктов *трет*-Bu<sub>3</sub>PX MX<sub>3</sub><sup>+</sup> (X = Cl, Br; M = Ge, Sn) действием *трет*-Bu<sub>3</sub>P показано в работе [75]; в результате образуются *трет*-Bu<sub>3</sub>P·MX<sub>2</sub> и *трет*-Bu<sub>3</sub>PX<sup>+</sup>X<sup>-</sup>. Недавно обнаружена еще одна реакция между соединениями трехкоординированного фосфора и соединениями, содержащими хлорфосфониевый катион [76]:

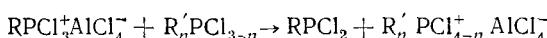


R<sup>1</sup> = Me, Et, *втор*-Alk, CH<sub>2</sub>OBu; R<sup>2</sup> = Et, Bu; R<sup>3</sup> = OR, OH, Cl; X = Cl, Br

Авторы полагают, что главной стадией реакции является перенос галогена:



Детальное исследование взаимодействия продуктов реакции Клея — Киннера — Перрена с соединениями Р(III) проведено недавно [77]. Показано, что эти аддукты способны восстанавливаться под действием триарилфосфинов, триарилфосфитов и диэтиламинодихлорфосфина. Одновременно происходит хлорирование реагента до соответствующей соли хлорфосфония:

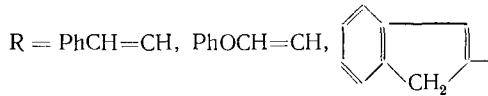
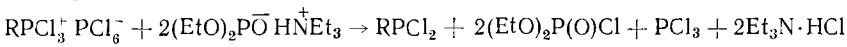


R = Cl, *изо*-Pr, CCl<sub>3</sub>; R' = Ph, PhO, *n*-MeOPhO (n = 3), Et<sub>2</sub>N (n = 1)

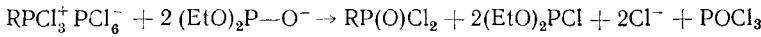
При сравнении полученных результатов и данных по взаимодействию хлорфосфониевых катионов с азотистыми основаниями [78] видно, что при переходе от жестких оснований, например пиридинов, к мягким (соединения Р(III)) принципиально меняется направление атаки основанием. Так, если по отношению к монодентатным пиридинам акцепторные свойства проявляет атом фосфора, что приводит к образованию устойчивых комплексов PCl<sub>4</sub><sup>+</sup>·2Py, то в случае соединений трехкоординированного фосфора центром взаимодействия является атом хлора, ковалентно связанный с фосфором.

Форма с трехкоординированным фосфором, в которой преимущественно находятся соли диэтилфосфористой кислоты (EtO)<sub>2</sub><sup>+</sup>P—O<sup>-</sup>, была

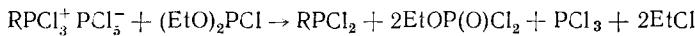
использована для восстановления некоторых хлорфосфоневых соединений [79]. Продукты этой реакции также отвечают схеме галогенофильной реакции:



Одновременно с небольшими выходами образуются  $RP(O)Cl_2$  и  $(EtO)_2PCl$ , что связывается с амбидентным характером аниона диэтилфосфористой кислоты. В этом случае атом кислорода, как жесткий основной центр, атакует фосфор в катионе фосфония:

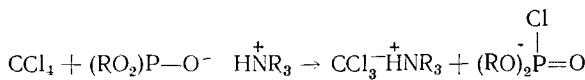


Появление в реакционной смеси диэтилхлорфосфита приводит к реализации конкурентной реакции восстановления исходных хлорфосфоневых соединений под действием этого производного трехвалентного фосфора:

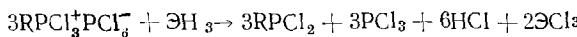


Свидетельством реальности этого процесса служит наличие в реакционных продуктах этилдиихлорфосфата.

Рассмотренная реакция солей диэтилфосфористой кислоты с хлорфосфоневыми производными имеет прямую аналогию с известной реакцией Тодда — Атертона, в которой на главной стадии происходит перенос галогена:

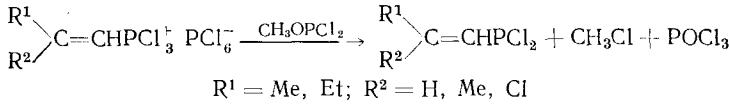


Имеется сообщение о том, что  $PH_3$  с хорошими выходами восстанавливает продукты фосфорилирования алkenов пятихлористым фосфором, имеющие строение квазифосфоневых солей, до соответствующих ди-хлорфосфинов [80]. Аналогичным действием обладает и  $AsH_3$  [81]:



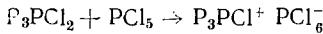
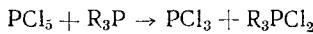
$\text{R} = EtOCH=CH, BuOCH=CH, PhCH(Cl)—CH_2, BuCH(Cl)—CH_2; \text{Э} = P, As$

Довольно успешно для восстановления непредельных производных хлорфосфния используется метилдиихлорфосфит [82, 83].



Соединения трехкоординированного фосфора широко применяются для восстановления пентагалогенидов фосфора и их органических производных.

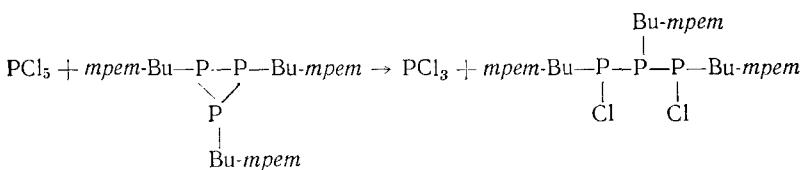
При исследовании взаимодействия пятихлористого фосфора с третичными фосфинами методами кондуктометрии [84] и спектроскопии ЯМР  $^{31}P$  [74] показано, что на первой стадии реакции при соотношении реагентов 1 : 1 образуются  $PCl_3$  и триорганилдиихлорфосфоран. Использование двукратного избытка пентахлорида ведет к появлению гексахлорфосфата триорганилхлорфосфония:



$\text{R} = Ph, n\text{-MeC}_6H_4, n\text{-MeOC}_6H_4, n\text{-EtOC}_6H_4, Bu$

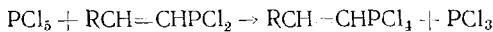
Такой же результат получен при использовании фенил- и дифенилхлорфосфинов [74].

Под действием пятихлористого и пятибромистого фосфора происходит разрыв связи фосфор — фосфор в три-*тетр*-бутилциклотрифосфате [85]:

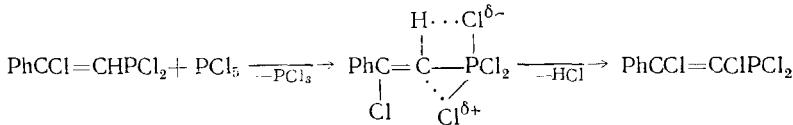


Довольно легко под действием пятихлористого фосфора идет хлорирование три-*пара*-циклогексилфенилфосфита до соответствующего дихлорфосфорана [86].

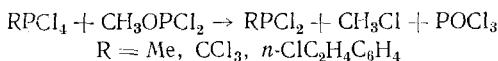
Непредельные дихлорфосфины образуют тетрахлорфосфораны при обработке  $\text{PCl}_5$  [87, 88]:



Однако  $\alpha$ -хлорстирилдихлорфосфин при взаимодействии с пентахлоридом не дает производного P(V) из-за легкости внутримолекулярного хлорирования у винильного углеродного атома.



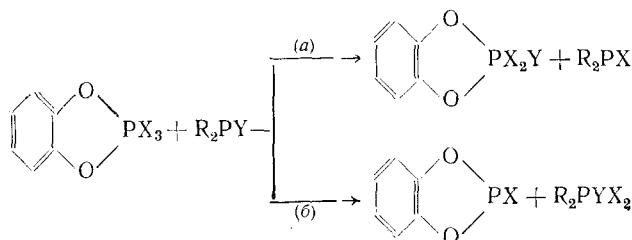
Метилдихлорфосфит используется для восстановления галогенфосфоранов [89, 90]:



Применение его для перевода дистирил- и тристирилхлорфосфоранов в трехкоординационное состояние не привело к положительному результату. В этом случае получаются фосфорильные производные [91].

Отмечено восстановление тригалогенфосфоленов под действием трифенилфосфина, который превращается при этом в трифенилдигалогенфосфоран [92].

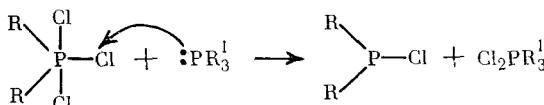
Серия работ по взаимодействию галогенидов P(V) с соединениями трехкоординированного фосфора выполнена Гледе с сотрудниками [93—96]. На примере тригалогендиоксафосфоленов показано, что циклические галогенфосфораны способны с производными P(III) вступать в реакции обмена лигандов (*a*) и переноса галогена (*b*):



Подчеркивается, что окислительно-восстановительные реакции (*b*) становятся предпочтительнее при переходе от хлоридов к бромидам пятоядординаированного фосфора [94]. Это находится в соответствии с применением принципа жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) к галогенофильным реакциям.

Высказано предположение, что восстановление галогенидов пятоядординаированного фосфора может происходить не только за счет их галогенфосфониевой формы. В галогенофильных реакциях могут участвовать и ионизированные тригонально-бипирамидальные галогенфосфо-

раны, причем восстановление происходит в результате атаки атома галогена, находящегося в экваториальной позиции, мягким основанием [97]. Электрофильные свойства этого атома возникают, по-видимому, в результате взаимодействия его неподеленных электронных пар с атомом фосфора [19]. Подобное внутримолекулярное взаимодействие предполагается и для других экваториальных лигандов [98]. На этом основании объясняются реакции некоторых хлорфосфоранов с третичными фосфинами [97]. Оказалось, что фенил- и дифенилхлорфосфораны, имеющие в малополярных растворителях тригонально-бипирамидальное строение с экваториальным расположением органических заместителей, быстро восстанавливаются трифенил- и трибутилфосфинами до соответствующих хлорфосфинов. Восстановитель превращается при этом в триорганодихлорфосфоран.

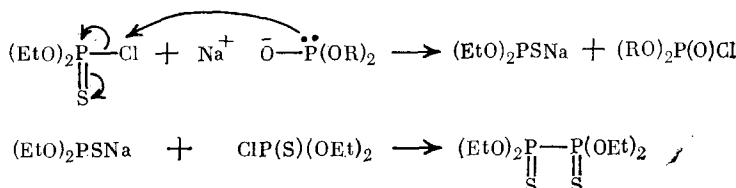


Аналогично идут реакции для  $\text{CCl}_3\text{PCl}_4$  и  $(\text{CCl}_3)_2\text{PCl}_3$ , трихлорметильные заместители которых находятся в апикальных позициях.

Однако с трифенилдихлорфосфораном, который в неполярных растворителях существует, вероятно, в неионизированной форме [99], реакции третичных фосфинов не идут. Согласно правилам аникофильности [100], этот фосфоран должен в такой форме представлять собой тригональную бипирамиду с экваториальным расположением всех органических заместителей, что структурно исключает появление  $\text{Cl}_{\text{экв}}$  и делает невозможными галогенофильные реакции.

С позиций представлений о галогенофильных процессах можно объяснить успешное применение белого фосфора для восстановления галогенидов  $\text{P(IV)}$  и  $\text{P(V)}$ ; молекула  $\text{P}_4$  может быть отнесена к производным трехвалентного фосфора. Известно, что с помощью белого фосфора можно восстанавливать триорганодихлор-[101], диорганотрихлор-[102], органотетрахлорфосфораны [103], тригалогенфосфолены [104], а также соединения, содержащие хлорфосфониевый катион [105—107].

Реакции переноса галогена под действием производных  $\text{P(III)}$  наблюдаются и в ряду тиофосфорилгалогенидов. Например, в отличие от диэтилхлорфосфата, его тиоаналог дает при взаимодействии с диэтилфосфитом натрия тетраэтилдитиогипофосфат [108]:



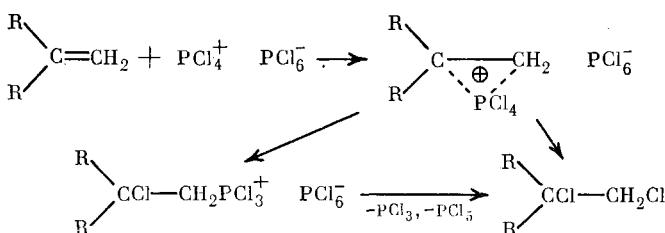
#### IV. РЕАКЦИИ С АЛКЕНАМИ И АРЕНАМИ

Согласно принципу ЖМКО, алкены и арены считаются мягкими основаниями и, следовательно, от них можно ожидать реакций, протекающих путем атаки по атому галогена, находящемуся в соединениях галогенфосфония или в производных пятикоординированного фосфора.

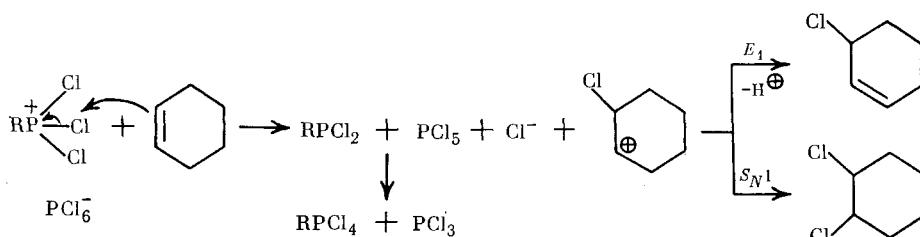
Действительно, пятихлористый фосфор и его органические производные обладают хлорирующим действием по отношению к многим классам органических соединений, в том числе и к некоторым аренам [109]. Наряду с гомолитическим хлорированием алкилароматических соединений в боковую цепь наблюдается и гетеролитическая реакция. Об этом свидетельствует, например, хлорирование мезитилена до 2,4,6-три-метилхлорбензола в условиях ингибирования радикальных процессов [110]. Сделана попытка объяснения хлорирующего действия  $\text{PCl}_5$  и его

производных с позиции галогенофильных превращений у катиона хлорфосфония, который входит в состав кристаллического пентахлорида [111]. Обнаружено, что модельные квазифосфониевые соли  $\text{PCl}_4^+ \text{X}^-$ , где  $\text{X} = \text{AlCl}_4, \text{BF}_3\text{Cl}, \text{SbCl}_6$ ,  $\text{PCl}_6$  и  $\text{Ph}_n\text{PCl}_{4-n}$   $\text{PCl}_6^-$  могут также как  $\text{PCl}_5$  хлорировать замещенные бензолы в кольцо. Отмечается увеличение легкости хлорирования с ростом электронодонорных свойств заместителя в арене. На примере анизола показано, что одновременно с образованием продукта хлорирования (*пара*-хлоранизола) происходит восстановление фосфониевой соли до соединений трехкоординированного фосфора. Необходимым условием хлорирования арена является наличие хлора именно в катионе фосфония; поэтому аддукт  $\text{Ph}_4\text{P}^+ \text{PCl}_6^-$  не может хлорировать анизол даже в жестких условиях.

При фосфорилировании алkenов пятихлористым фосфором многие авторы отмечают побочное образование 1,2-дихлоралканов [110, 112, 113]. Умеренное нагревание продуктов фосфорилирования непредельных соединений с избытком алкена в донорных растворителях (толуол, ацетонитрил) также приводит к таким дихлоридам [114]. Замечено, что повышение температуры и полярности среды увеличивает хлорирующую способность  $\text{PCl}_5$  по отношению к алкенам [113]. Полагают, что в полярных средах пятихлористый фосфор ионизируется и образующийся катион тетрахлорфосфония взаимодействует с непредельным соединением [110, 113]. Согласованное раскрытие эпифосфоранового переходного состояния приводит к возникновению смеси продуктов хлорирования и фосфорилирования.



На примере реакций хлорфосфониевых соединений с циклогексеном показано, что катион в  $\text{R}_n\text{PCl}_{4-n}$   $\text{PCl}_6^-$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{PhCH}=\text{CH}, n=1-3$ ) действительно ответственен за образование продуктов хлорирования алкена [115]. Однако дефосфорилирование исходного фосфоросодержащего соединения не наблюдается, а образуются соответствующие хлорфосфораны и треххлористый фосфор. Этот факт, а также наличие *транс*-дихлорциклогексана и 3-хлорциклогексена в качестве продуктов галогенирования алкена свидетельствует в пользу схемы с галогенофильной атакой олефином атома хлора в катионе фосфония:

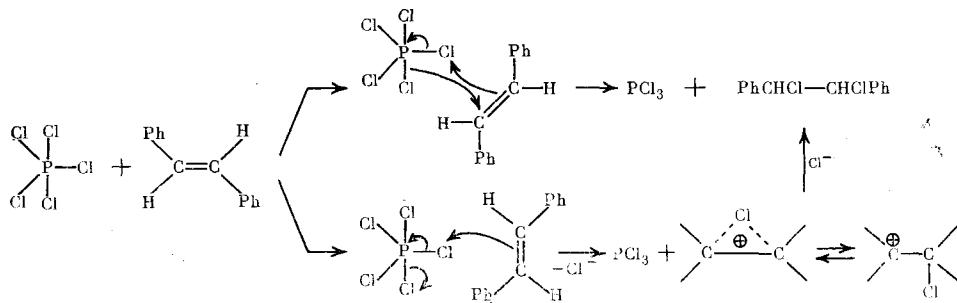


Затруднение хлорирования циклогексена с ростом числа органических заместителей в катионе и отсутствие реакции для гексахлорфосфата тетрафенилфосфония также говорит об этом.

Нужно подчеркнуть, однако, что образование дихлоралканов из алkenов и пятихлористого фосфора в малополярных средах (бензол, дихлорэтан) за счет возникновения в реакционной сфере галогенфосфониевого катиона не согласуется со сведениями о состоянии  $\text{PCl}_5$  в этих

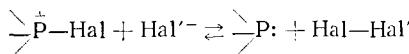
растворителях. Методами УФ-спектроскопии убедительно показано, что здесь он находится в неионизированной форме [116, 117].

При изучении хлорирования *транс*-стильбена пентахлоридом фосфора [118] было предложено рассматривать эту реакцию как галогенофильное взаимодействие с участием неионизированной формы галогенида фосфора. Атака алкена происходит по атому галогена, находящемуся в экваториальной плоскости тригонально-бипирамидального  $\text{PCl}_5$ . При этом реакция может протекать либо как согласованное *анти*-при соединение, либо как ступенчатый процесс:



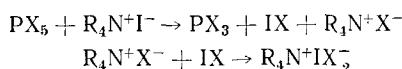
## V. РЕАКЦИИ С ГАЛОГЕНИД-АНИОНАМИ

Исходя из высказанных соображений о предпочтительности реакций с мягкими нуклеофилами для осуществления галогенофильных взаимодействий можно ожидать такого рода процессов при действии анионов иода и брома на соединения галогенфосфония:



Жесткий хлор-анион не должен быть способен к подобным превращениям.

Действительно, кристаллический пятихлористый фосфор  $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$  восстанавливается до треххлористого под действием иодистого водорода [119],  $\text{R}_4\text{NI}$  [120] и смеси  $\text{KI}$  с  $\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  [121].  $\text{PBr}_5$ , который, как известно, в твердом виде тоже ионизирован ( $\text{PBr}_4^+\text{Br}^-$ ), взаимодействует с иодидами тетраорганиламмония, давая  $\text{PBr}_3$  [122]. Аналогичные реакции протекают и с пятииодистым фосфором [123]. Все эти превращения можно изобразить общей схемой:

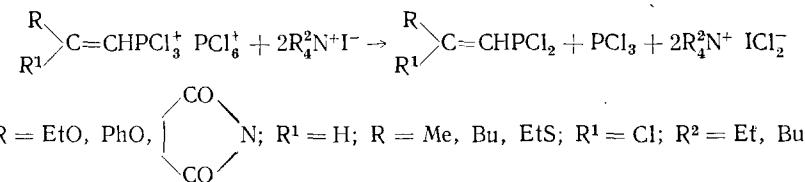


В этом случае галогениодаты тетраорганиламмония образуются за счет взаимодействия межгалогенного соединения с галогенидом аммония.

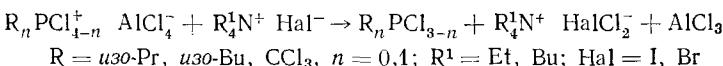
В работах [120, 122] отмечается подобное течение реакций пентагалогенидов фосфора с донорами аниона брома. Как и следовало ожидать, взаимодействие аниона хлора с хлорфосфониевыми соединениями не идет по пути восстановления. Происходит образование производных пятикоординированного фосфора [122, 124], что отвечает атаке  $\text{Cl}^-$  на атом фосфора в катионе фосфония.

Замечено, что равновесие, приведенное выше, можно сдвинуть в сторону образования продуктов восстановления не только связывая межгалогенное соединение в тригалогенный анион, но и с помощью комплексообразования с такими *n*-донорами, как циклические эфиры и третичные амины [122]. Это дает возможность проводить восстановление под действием иодида калия.

Восстановление производных хлорфосфония под действием иодидов тетраорганиламмония распространено на продукты фосфорилирования алканов, имеющие квазифосфониевую структуру [124]:



Подобные доноры мягких галогенид-анионов восстанавливают аддукты, получающиеся в результате реакции Клея — Киннера — Перрена [122]:

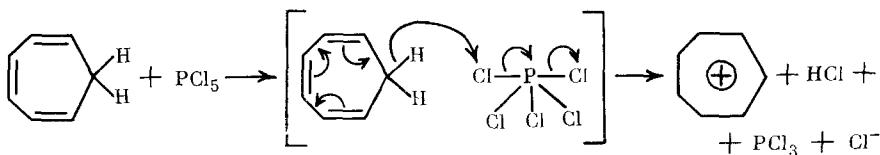


Здесь же следует отметить, что если в названную реакцию вовлекают алкилиодиды, то наблюдается самопроизвольное восстановление продуктов [125]; вероятно, это происходит за счет иона  $\text{I}^-$ , возникающего вследствие ионизации органического галогенида. Не исключено, что образование солей трифенилметилфосфония при действии иодистого метила на трифенилдигалогенфосфораны [126] также идет по пути переноса галогена.

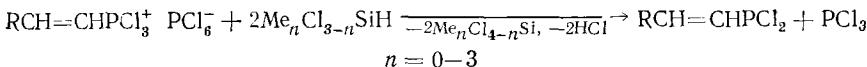
## VI. РЕАКЦИИ С ДРУГИМИ ЛЕГКОПОЛЯРИЗУЕМЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

Являясь мягким основанием, гидрид-ион должен восстанавливать галогениды фосфора, способные к галогенофильным реакциям. С этой точки зрения объяснимо восстановление трифенилдихлорфосфорана литийалюминидом [127], аддуктов  $\text{RPCl}_3^+ \text{AlCl}_4^-$  гидридами натрия и кальция [128]. Образование третичных фосфинов при гидрировании большого числа триорганодихлорфосфоранов водородом в пиридине также может происходить по этой причине [129].

Взаимодействие пятихлористого фосфора с циклогептатриеном, приводящее к хлористому тропилию и треххлористому фосфору, объясняется переносом гидрид-иона на атом галогена [130, 131]:

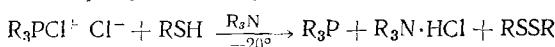


Гидриды кремния легко восстанавливают продукты фосфорилирования алкенов пятихлористым фосфором [132, 133]:



Отмечено, что восстановительная способность силанов снижается по мере увеличения количества атомов хлора в молекуле кремнийсодержащего реагента. Аналогичный вывод сделан при исследовании хлорирования гидридсиланов пятихлористым фосфором [134].

Серусодержащие основания — диоргансульфиды, меркаптаны, роданид-ион, анион тиосульфата квалифицируют как мягкие основания [22]. Поэтому от таких реагентов также можно ожидать галогенофильных реакций с галогенидами фосфора. Так, отмечено [135], что трифенил- и трибутилдихлорфосфораны можно восстанавливать тиофенолом и алкилмеркаптанами в присутствии триэтиламина:



При этом наблюдается образование лишь незначительных количеств тиофосфорильных производных. Однако последнее направление станов-

вится преимущественным при взаимодействии хлорфосфониевых производных с этилмеркаптаном в отсутствие третичного амина или с роданидом калия [136].

Тиосульфат натрия реагирует с кристаллическим пятихлористым фосфором, давая  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PSCl}_3$  и  $\text{PCl}_3$  в соотношении 5 : 1 : 1. Образование последнего связывается с галогенофильной атакой анионом  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  [137].

Можно отметить восстановление галогенфосфониевых производных окисью углерода [138]:



Окись углерода хлорируется также трифенилдихлорфосфораном [139]. Эти данные соответствуют предположению о том, что окись углерода как мягкое основание способна к галогенофильным реакциям.

Перенос галогена наблюдается также при взаимодействии дифенилтрихлорфосфорана с двуххлористым оловом [140].

\*

Рассмотренные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что процессы переноса галогена широко распространены в химии галогенидов фосфора. Хотя в настоящее время трудно сделать однозначное заключение о механизме этих реакций, видно, что они достаточно точно описываются схемами галогенофильных превращений. Как правило, наряду с появлением продуктов восстановления галогенида фосфора наблюдается окислительное хлорирование реагента. Отчетливо заметно также, что определяющим фактором в рассмотренных взаимодействиях является мягкость основания и применение принципа ЖМКО позволяет достаточно уверенно предсказывать конечный результат.

Естественно, что рассмотренный тип взаимодействий не должен ограничиваться приведенными примерами и в дальнейшем следует ожидать появления новых превращений, которые еще больше расширят синтетические возможности галогенпроизводных фосфора — важной препаративной основы фосфорорганической химии.

## ЛИТЕРАТУРА

- Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М.: Мир, 1967, с. 112.
- Кирбю А., Уоррен С. Органическая химия фосфора. М.: Мир, 1971, с. 71.
- Новиков С. С., Севастьянов В. В., Файнзильберг А. А. Успехи химии, 1962, т. 31, с. 1417.
- Zefirov N. S., Makhonkov D. I. Chem. Revs., 1982, v. 82, p. 615.
- Jarvis B. B., Sankilis J. C. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 7708.
- Jarvis B. B., Marien B. A. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 2182.
- Borowitz I. J., Parnes H., Lord E., Chun Kwok. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 6817.
- Pommeret-Chasle M. F., Foucaud A., Hassairi M. Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 4181.
- Jarvis B. B., Marien B. A. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 2587.
- Miller B. In: Topics in Phosphorus Chemistry, v. 2. New York: Interscience Publ., 1975, p. 135.
- Ковеня В. А., Пинчук А. М. Журн. общ. химии, 1976, т. 46, с. 2679.
- Ковеня В. А., Марченко А. П., Пинчук А. М. Там же, 1978, т. 48, с. 2684.
- Appel R., Fehlhaber H. W., Henssgen D., Schollhorn T. Chem. Ber., 1966, B. 99, S. 3108.
- Exner O. In: Correlation Analysis in Chemistry/Ed. by Chapman N. B., Shorter Y. New York: Plenum Press, 1978, p. 470.
- Сергиенко Л. М., Ратовский Г. В., Дмитриев В. И., Тимохин Б. В. Журн. общ. химии, 1979, т. 49, с. 317.
- Сергиенко Л. М., Ратовский Г. В., Дмитриев В. И., Тимохин Б. В. Там же, 1980, т. 50, с. 1958.
- Сергиенко Л. М., Ратовский Г. В., Дмитриев В. И., Тимохин Б. В. Там же, 1981, т. 51, с. 493.
- Тимохин Б. В., Дмитриев В. И., Дудникова В. Н., Фешин В. П., Воронков М. Г. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, с. 640.
- Фешин В. П., Долгушин Г. В., Воронков М. Г., Тимохин Б. В., Дмитриев В. И., Дмитриев В. К., Венгельникова В. Н., Сапожников Ю. Е., Ясман Я. Б. Там же, 1981, т. 261, с. 436.

20. Вилков Л. В., Хайкин Л. С. Журн. структ. химии, 1968, т. 9, с. 1071.
21. Kistenmacher T. J., Stuky G. D. Inorg. Chem., 1968, v. 7, p. 2150.
22. Нирсон Р. Дж. Успехи химии, 1971, т. 40, с. 1257.
23. Berlin K. D., Austin T. H., Peterson M., Nagabhushanam M. In: Topics in Phosphorus Chemistry, с. 1. New York: Interscience, 1965, p. 17.
24. Kolitowska J. H. Roczn. Chem., 1928, v. 8, p. 568.
25. Frish K. C., Lyons H. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 4078.
26. Тимохин Б. В., Дмитриев В. И., Гречкин Е. Ф., Калабина А. В. Журн. общ. химии, 1974, т. 44, с. 2107.
27. Тимохин Б. В., Дмитриев В. И., Гречкин Е. Ф., Калабина А. В. Там же, 1976, т. 46, с. 480.
28. Тимохин Б. В., Гречкин Е. Ф., Бычкова В. И. Авт. свид. СССР 330175 (1970); Бюл. изобр., 1972, № 8, с. 49.
29. Дмитриев В. И., Тимохин Б. В., Калабина А. В. Авт. свид. СССР 635102 (1977); Бюл. изобр., 1978, № 44, с. 20.
30. Дмитриев В. И., Тимохин Б. В. Журн. общ. химии, 1978, т. 48, с. 1533.
31. Дмитриев В. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Иркутск: ИрИОХ, СО АН СССР, 1978.
32. Grim S., McFarlane N., Dawidoff E. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 781.
33. Hoffman H., Shelenbeck P. Chem. Ber., 1966, B. 99, S. 1134.
34. Тимохин Б. В., Гречкин Е. Ф. Журн. общ. химии, 1970, т. 40, с. 478.
35. Тимохин Б. В., Гречкин Е. Ф., Транькова Н. А., Якутина О. А. Там же, 1971, т. 41, с. 107.
36. Тимохин Б. В., Дмитриев В. И., Бойко Г. А., Гречкин Е. Ф. Там же, 1977, т. 47, с. 1267.
37. Дмитриев В. И., Тимохин Б. В., Калабина А. В., Самородов В. В. Там же, 1978, т. 48, с. 52.
38. Blount B. K. J. Chem. Soc., 1931, p. 1891.
39. Blount B. K. Ibid., 1932, p. 337.
40. Denney D. B., Gross F. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 3710.
41. Zbiral E., Berner-Fenz L. Monatsh. Chem., 1967, B. 98, S. 666.
42. Mathey F. Compt. Rend., C, v. 98, p. 1066.
43. Lynch R. J., Waddington T. C. In: Advanced Nuclear Quadrupole Resonance, v. 1. New York: Reinholde Publ., 1974, p. 37.
44. Тимохин Б. В., Фешин В. П., Дмитриев В. И., Глухих В. И., Долгушин Г. В., Воронков М. Г. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, с. 938.
45. Dillon K. B., Lynch R. J., Reeve R. N., Waddington T. C. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 1243.
46. Dillon K. B., Lynch R. J., Reeve R. N., Waddington T. C. J. Inorg. Nucl. Chem., 1974, v. 36, p. 815.
47. Дмитриев В. И., Тимохин Б. В., Калабина А. В. Журн. общ. химии, 1979, т. 49, с. 2205.
48. Дмитриев В. И., Тимохин Б. В., Калабина А. В. Там же, 1979, т. 49, с. 78.
49. Тимохин Б. В., Гречкин Е. Ф., Калабина А. В., Дорохова В. В., Ратовский Г. В., Сухорукова Н. А. Там же, 1971, т. 41, с. 2658.
50. Кухарь В. П., Павленко Н. Г., Кирсанов А. В. Там же, 1973, т. 43, с. 1896.
51. Patros R. D., Spezzale A. J. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 5069.
52. Корнута П. П., Кузьменко А. С., Вовк М. В., Романенко Е. А., Иксанова С. В., Марковский Л. Н. Журн. общ. химии, 1977, т. 47, с. 2522.
53. Рeutov O. A., Белецкая И. П., Бутин К. П. СН-Кислоты. М.: Наука, 1980, с. 25.
54. Бондарчук Н. Д., Шевченко В. И., Кирсанов А. В. Журн. общ. химии, 1965, т. 35, с. 713.
55. Horner L., Oediger H. Chem. Ber., 1958, B. 91, S. 437.
56. Колодяжный О. И. Журн. общ. химии, 1977, т. 47, с. 2390.
57. Толочко А. Ф., Сидорчук И. И., Шевчук М. И. Хим.-фарм. журн., 1977, т. 11, с. 93.
58. Niebergal N., Langenfeld B. Chem. Ber., 1962, B. 95, S. 64.
59. Боголюбов Г. М., Петров А. А. Журн. общ. химии, 1965, т. 35, с. 724.
60. Боголюбов Г. М., Петров А. А. Там же, 1965, т. 35, с. 704.
61. Боголюбов Г. М., Петров А. А. Там же, 1965, т. 35, с. 488.
62. Кабачник М. И., Шепелева Е. С. Изв. АН СССР. ОХН, 1949, с. 59.
63. Мастрюкова Т. А., Шипов А. Э., Кабачник М. И. Журн. общ. химии, 1959, т. 29, с. 1450.
64. Crofts C., Fox J. S. J. Chem. Soc., B, 1968, p. 1416.
65. Patel N. K., Harwood H. J. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 2999.
66. Тимохин Б. В., Сухорукова Н. А., Гречкин Е. Ф., Глухих В. И. Журн. общ. химии, 1975, т. 45, с. 2561.
67. Тимохин Б. В., Сухорукова Н. А. Там же, 1979, т. 49, с. 1235.
68. Рeutov O. A., Белецкая И. П., Артамкина Г. А., Кашин А. Н. Реакции металлоорганических соединений как редокс-процессы. М.: Наука, 1981, с. 32.
69. Сухорукова Н. А., Тимохин Б. В. Журн. общ. химии, 1977, т. 47, с. 2637.
70. Corfield J. R., Trippet S. J. Chem. Soc., C, 1971, p. 334.
71. Teichmann H. Z. Chem., 1974, B. 14, S. 216.
72. Appel R. Angew. Chem., 1975, B. 87, S. 863.
73. Marshall G. W. J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, v. 12, p. 372.
74. Dillon K. B., Reeve R. N., Waddington T. C. Ibid., 1976, v. 28, p. 1439.
75. DuMont W. W., Neudert B., Schumann H. Angew. Chem., 1976, B. 88, S. 304.

76. Петров К. А., Чазов В. А., Агафонов Н. А. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 58.  
 77. Тимохин Б. В., Венгельникова В. Н., Калабина А. В., Донских В. И. Там же, 1981, т. 51, с. 1541.  
 78. Dillon K. B., Reeve R. N., Waggington T. C. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, p. 2382.  
 79. Тимохин Б. В., Дмитриев В. И., Венгельникова В. Н., Донских В. И., Калабина А. В. Журн. общ. химии, 1983, т. 53, с. 291.  
 80. Фридланд С. В., Ефремов А. И. Там же, 1978, т. 48, с. 319.  
 81. Кролевец А. А., Фокин А. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1208.  
 82. Федорова Г. К., Кирсанов А. В. Журн. общ. химии, 1960, т. 30, с. 4044.  
 83. Левин Я. А., Галеев В. С., Трутнева Е. К. Там же, 1967, т. 37, с. 1872.  
 84. Розинов В. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Иркутск: ИГУ им. А. А. Жданова, 1970.  
 85. Baudler M., Hellmann J. Z. anorg. allg. Chem., 1982, B. 480, S. 129.  
 86. Jow M., Voinea E., Miclovici N. Ann. Univ. Bucuresti, 1970, v. 19, p. 101.  
 87. Фридланд С. В., Ефремов А. И. Журн. общ. химии, 1979, т. 49, с. 98.  
 88. Фридланд С. В., Ефремов А. И., Малков Ю. К., Бикеев М. С. Там же, 1979, т. 49, с. 764.  
 89. Quin L., Rolston C. J. Org. Chem., 1963, v. 23, p. 1963.  
 90. Кабачник М. И., Цветков Е. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1961, с. 1896.  
 91. Галеев В. С., Левин Я. А. Журн. общ. химии, 1972, т. 42, с. 1496.  
 92. Coggan P., Engel J. F., McPhail A. T., Quin L. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 5779.  
 93. Gloede J., Mikolaizyk M., Lopusinski A., Omelanzyk J. J. prakt. Chem., 1974, B. 316, S. 703.  
 94. Gloede J., Gostisella B. Z. anorg. allg. Chem., 1980, B. 471, S. 147.  
 95. Gloede J., Gostisella B. Ibid., 1981, B. 480, S. 142.  
 96. Gloede J. J. prakt. Chem., 1981, B. 323, S. 621.  
 97. Тимохин Б. В., Дмитриев В. К., Дмитриев В. И. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 543.  
 98. Ugi I., Ramirez F. Chem. Britain, 1972, v. 8, p. 198.  
 99. Тимохин Б. В., Дмитриев В. К., Дмитриев В. И., Истомин Б. И., Донских В. И. Журн. общ. химии, 1981, т. 51, с. 1989.  
 100. Luchenbach R. Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements. Stuttgart: G. Thieme, 1973, p. 9.  
 101. Wujch G., Wintersleger K., Geierhaas H. Пат. ФРГ 1241310 (1968). РЖХим., 1969, 6Н221.  
 102. Stuebe C., Le Suer W. M., Norman G. R. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 3526.  
 103. Snell M., Erfurt G., Linner H., Michalik M. J. prakt. Chem., 1976, B. 318, S. 843.  
 104. Визель А. О., Крупнов В. К., Арбузов Б. А. Авт. свид. СССР 358321 (1971); Бюл. изобр., 1972, № 34, с. 19.  
 105. Колков И. П., Караванов К. В., Ивин С. З. Журн. общ. химии, 1958, т. 28, с. 2963.  
 106. Кормачев В. В., Меркулов А. В., Кухтин В. А. Там же., 1973, т. 43, с. 2175.  
 107. Фосс В. Л., Кудинова В. В., Постникова Т. Б., Луценко И. Ф. Докл. АН СССР, 1962, т. 146, с. 1106.  
 108. Michalski J., Stec W., Zwierzak A. Bull. acad. Polon. Ser. sci. chim., 1968, v. 13, p. 677.  
 109. Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl) B. 5. Stuttgart: G. Thieme, 1962, S. 901.  
 110. Wytmann D. P., Wang J., Freeman W. R. J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 3173.  
 111. Тимохин Б. В., Дудникова В. Н., Крон В. А., Глухих В. И. Журн. орг. химии, 1979, т. 15, с. 384.  
 112. Payn D. S. In: Topics in Phosphorus Chemistry, v. 4. New York: Interscience Publ., 1965, p. 127.  
 113. Коломиец А. Ф., Фокин А. В., Кролевец А. А., Петровский П. В., Вереникин О. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2108.  
 114. Кролевец А. А., Коломиец А. Ф., Фокин А. В., Петровский П. В. Там же, 1980, с. 897.  
 115. Дмитриев В. К., Тимохин Б. В. Журн. общ. химии, 1983, т. 53, с. 2149.  
 116. Ратовский Г. В., Сергиенко Л. М., Розинов В. Г., Казаченко И. А. Там же, 1977, т. 47, с. 2753.  
 117. Сергиенко Л. М., Ратовский Г. В., Додонов А. М., Калабина А. В. Там же, 1979, т. 49, с. 1983.  
 118. Тимохин Б. В., Дмитриев В. К., Сергиенко Г. В., Ратовский Г. В., Иванова Н. А. Журн. орг. химии, 1983, т. 19, с. 832.  
 119. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, v. 8. New York: Longmans, Green and Co., 1953, p. 1009.  
 120. Розинов В. Г. Журн. общ. химии, 1980, т. 50, с. 1414.  
 121. Розинов В. Г. Там же, 1980, т. 50, с. 2136.  
 122. Венгельникова В. Н., Тимохин Б. В., Калабина А. В., Донских В. И. Там же, 1982, т. 52, с. 1318.  
 123. Костина В. Г., Фещенко Н. Г. Там же, 1979, т. 49, с. 2152.  
 124. Розинов В. Г., Рыбкина В. В., Колбина В. Е., Пенсионерова Г. А., Донских В. И. Там же, 1982; т. 52, с. 1994.  
 125. Груздев В. Г., Караванов К. В., Ивин С. З., Мазель И. С., Тарасов В. Н. Там же, 1967, т. 37, с. 450.

126. Hoffmann H., Grunwald R., Horner L. Chem. Ber., 1960, B. 93, S. 866.  
 127. Horner L., Hoffmann H., Beck P. Chem. Ber., 1958, B. 91, S. 1583.  
 128. Груздев В. Г., Ивин С. З., Караванов К. В. Журн. общ. химии, 1965, т. 35, с. 1027.  
 129. Masaki M., Kakeya N. Angew. Chem., 1977, B. 89, S. 558.  
 130. Bryce-Smith D., Pearcins N. A. J. Chem. Soc., 1962, p. 1339.  
 131. Курсанов Д. Н., Вольгин М. Е. Докл. АН СССР, 1957, т. 113, с. 335.  
 132. Коломиец А. Ф., Фокин А. В., Рудницкая Л. С., Кролевец А. А. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976, т. 181.  
 133. Коломиец А. Ф., Фокин А. В., Кролевец А. А., Бронный О. В. Там же, 1976, с. 207.  
 134. Mawazini S. J. Chem. Soc. A, 1970, p. 1642.  
 135. Masaki M., Fukui M. Chem. Letters, 1977, p. 151.  
 136. Караванов К. В., Ивин С. З. Журн. общ. химии, 1965, т. 35, с. 78.  
 137. Тимохин Б. В., Венгельникова В. Н., Калабина А. В. Там же, 1981, т. 51, с. 2808.  
 138. Ивин С. З., Караванов К. В., Лысенко В. В., Груздев В. Г., Дроzd Г. И., Шелаков Н. Д. В кн.: Тр. III Всесоюзн. конф. по химии и применению фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1972, с. 387.  
 139. Яп. пат. 80162415; С. А., 1981, в. 95, р. 42330.  
 140. Муратова А. А., Собанова О. Б., Яркова Э. Г., Гильфанова Н. Б., Храмов А. С., Пудовик А. Н. Журн. общ. химии, 1980, т. 50, с. 734.

Иркутский государственный  
университет им. А. А. Жданова