

УДК 547.567+546.18

## ФОСФОРОГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ С ХИНОНАМИ

*Кутырев А. А., Москва В. В.*

Обобщены результаты исследований химического поведения фосфороганических соединений в реакциях с хинонами. Основное внимание уделено выявлению тенденций и общих закономерностей протекания рассматриваемых процессов.

Библиография — 134 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1798
II. Соединения двух- и трехкоординированного фосфора . . . . .	1798
III. Соединения четырех- и пятикоординированного фосфора . . . . .	1816

### I. ВВЕДЕНИЕ

За последнюю четверть века во всем мире получили широкий размах исследования в области химии и технологии фосфороганических соединений, что во многом обусловлено растущими потребностями в биологически активных препаратах, среди которых первостепенную роль играют ароматические эфиры кислот фосфора.

До недавнего времени отсутствовали достоверные сведения о механизме реакций, а зачастую и о строении продуктов взаимодействия фосфороганических соединений с хинонами. Лишь широкое использование современных физических методов исследования позволило разрешить некоторые из этих проблем [1—4]. Тем не менее, ряд процессов с участием соединений фосфора Р (III) не укладывается в существующие представления [5]; не поддается пока прогнозированию реакционная способность соединений пятикоординированного атома фосфора по отношению к хинонам.

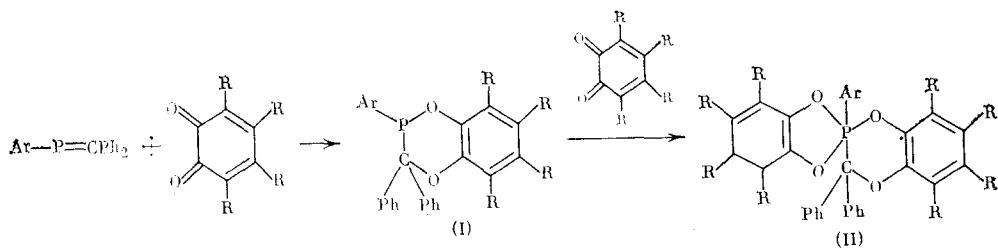
В литературе отсутствуют работы обзорного характера по взаимодействию соединений фосфора с хинонами. В монографиях и обзорах, посвященных разным аспектам химии фосфороганических соединений [6—10, 13, 14] и хиноидных [4, 11, 12] соединений даны лишь эпизодические описания отдельных фосфорных реагентов с некоторыми хинонами.

В настоящей работе сделана попытка обобщить экспериментальные данные по синтезу, реакционной способности, механизмам реакций фосфороганических соединений с хинонами. Авторы не преследовали цели дать всеобъемлющее обсуждение всех описанных в литературе реакций, но стремились сосредоточить основное внимание на общих закономерностях этих химических превращений.

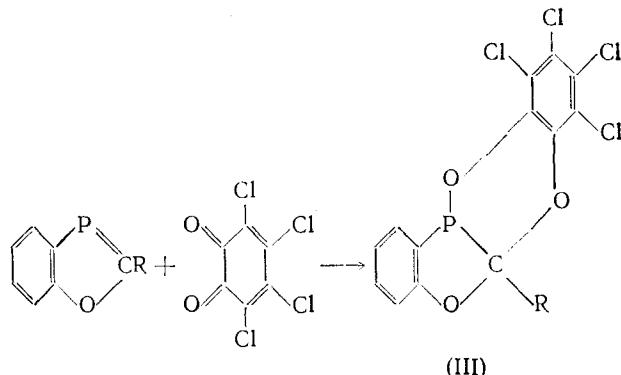
### II. СОЕДИНЕНИЯ ДВУХ- И ТРЕХКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА

#### 1. Реакции фосфинов и родственных соединений с хинонами

Исследование взаимодействия арилбензгидрилиденфосфина с тетрахлор-1,2-бензохиноном, 3,5-ди(трет-бутил)-1,2-бензохиноном и фенантренхиноном показало, что во всех случаях образуются [2+4]-циклоаддукты состава 1:1 (I). При соотношении фосфаалканов и хинонов 1:2 основными продуктами реакций являются фосфораны (II) [15]:

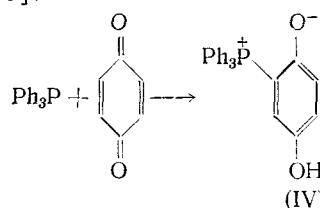


1,3-Бензоксафосфол с тетрахлор-1,2-бензохиноном дает фосфинит (III) [16]:

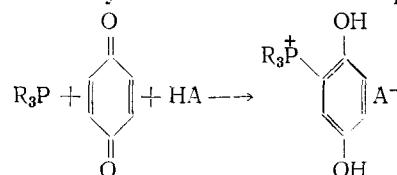


Третичные фосфины легко взаимодействуют с хинонами, образуя продукты с Р—O- или Р—C-связями [17—20], строение которых определяется природой заместителей в хиноне и фосфине.

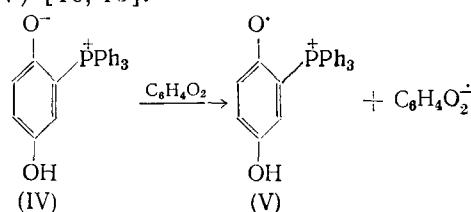
Присоединение трифенилфосфина к *n*-бензохинону приводит к фосфобетаину (IV) [4, 17, 18]:



Эту реакцию используют для получения целого ряда четвертичных фосфониевых солей, которые применяются для промотирования взаимодействия вицинальных эпокисей с фенолами и карбоновыми кислотами или их ангидридами с целью получения пленок полимеров [19].

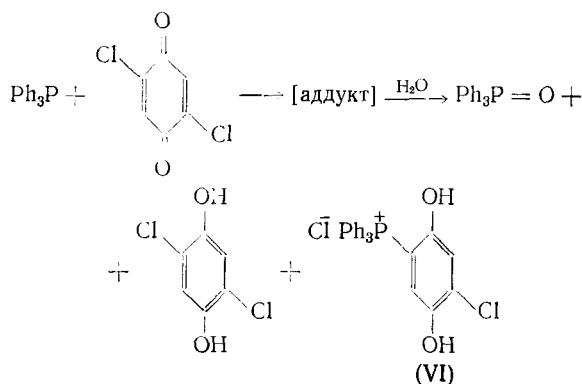


Фосфобетаин (IV) при окислении способен давать парамагнитный катион-радикал (V) [10, 18].



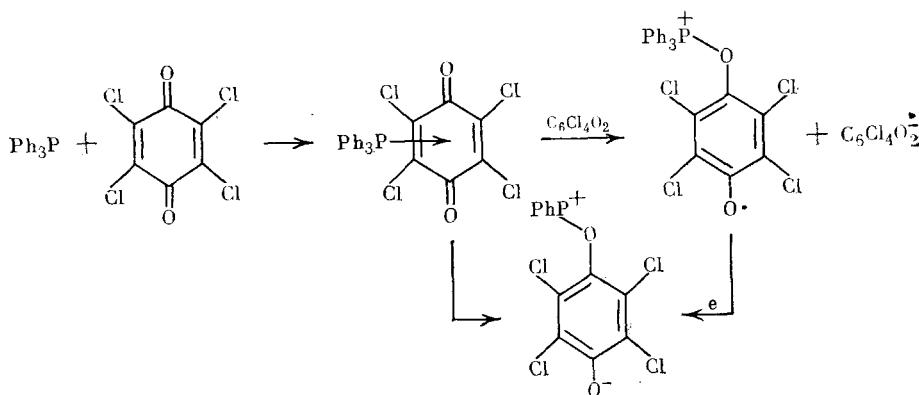
При взаимодействии трифенилфосфина с 2,5-дихлор-1,4-бензохиноном образуется аддукт, который при обработке водой превращается в три-

фенилфосфиноксид, 2,5-дихлоргидрохинон и трифенил(2,5-дигидрокси-4-хлорфенил)fosфонийхлорид (VI) [20]:

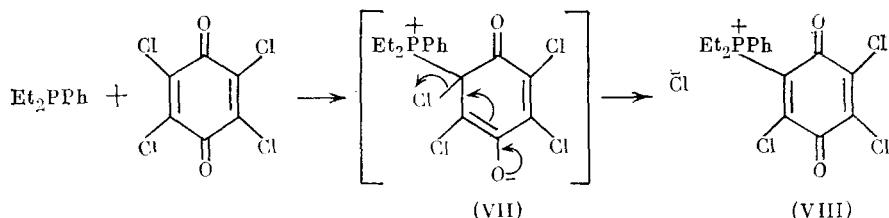


Спектр ЭПР со сложной сверхтонкой структурой сигналов в системе 2,5-дихлор-1,4-бензохинон — триарилфосфин свидетельствует об образовании фосфорсодержащих парамагнитных частиц [35].

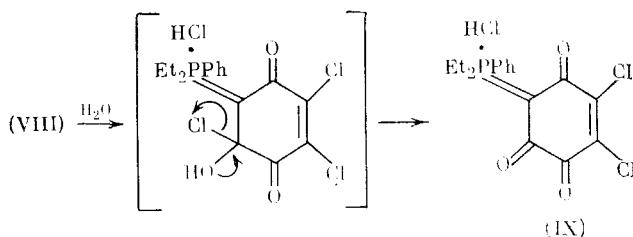
В реакции трифенилфосфина с хлоранилом, а также с бром- и иоданилами методами УФ- и ЭПР-спектроскопии показано, что парамагнитные продукты образуются в основном за счет окисления хиноном комплексов с переносом заряда фосфина — хинон, но это лишь один из путей, ведущих к конечному продукту [17]:



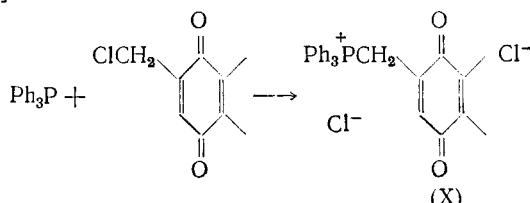
Диэтилфенилфосфин с хлоранилом дает фосфорсодержащий биполярный продукт (VIII), образующийся, вероятно, из интермедиата (VII) [21]:



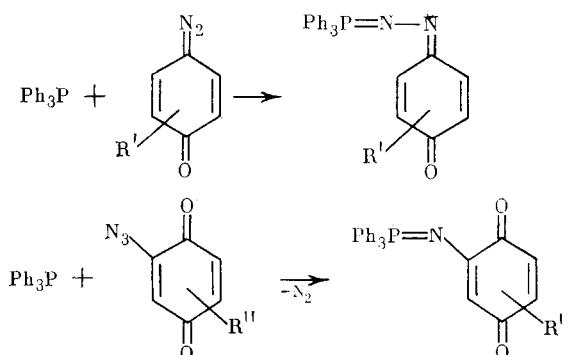
Атом хлора в *o*-положении фосфабетаина (VIII) легко замещается гидроксидом воды, что приводит к новому типу стабильных илидов фосфора (IX):



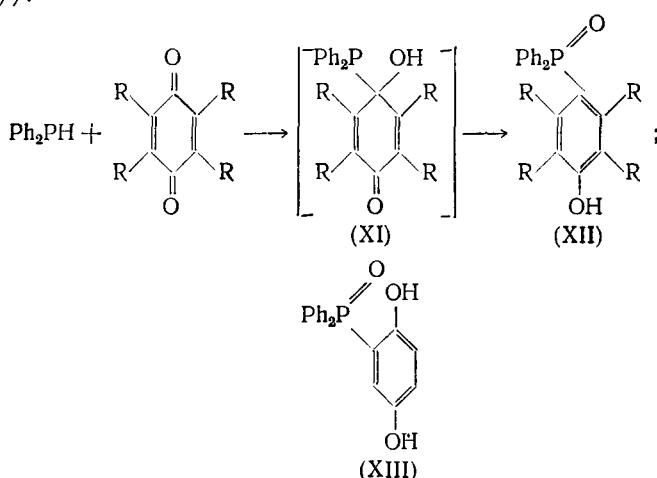
Описано взаимодействие фосфинов с хинонами, имеющими хлорметильный заместитель. Основным продуктом реакции является фосфониевая соль (X) [22]:



Хиноидное строение имеют также аддукты фосфинов с азотсодержащими производными хинонов [4, 23, 24]:



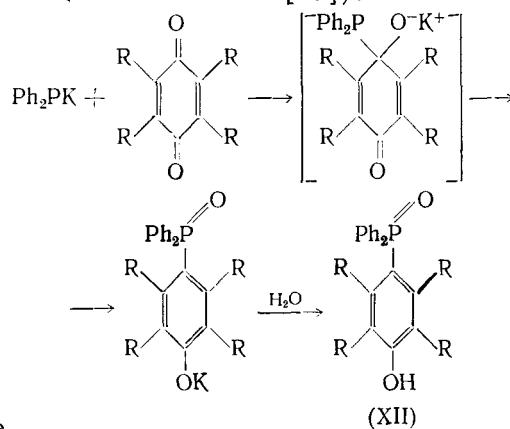
Вторичные фосфины более энергично, чем третичные присоединяются к *n*-бензохинонам. При этом образуются интермедиаты со связью P—C (XI), которые в дальнейшем превращаются в фосфиноксиды (XII) [25] (однако, по данным [26] продуктом реакции является соединение (XIII)):



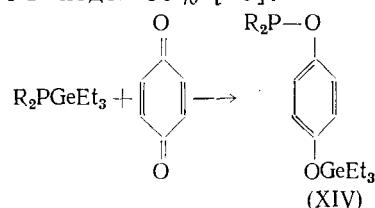
$R = H, Cl$

Реакция, по-видимому, начинается с нуклеофильной атаки атома фосфора на углерод карбонильной группы [25, 27]. Взаимодействие уско-

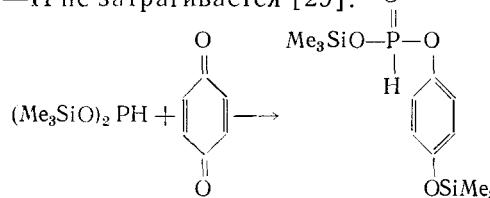
ряется с ростом нуклеофильности фосфорного центра (например, при замене водорода на щелочной металл [27]):



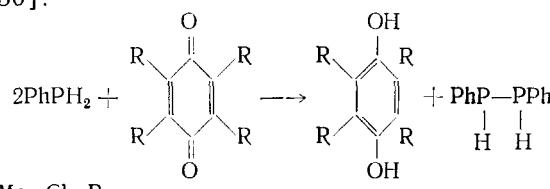
Диалкилгермилфосфин реагирует с хиноном по другому механизму. В этом случае основным продуктом является *n*-триэтилгермилоксифенилфосфинит (XIV) — устойчивое, перегоняющееся вещество, выделенное из реакционной смеси с выходом 50% [28]:



Силилгипофосфиты присоединяются в 1,6-положение *n*-бензохиона, при этом связь P—H не затрагивается [29]:

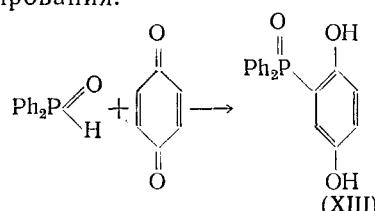


Первичные фосфины в отличие от вторичных не присоединяются к хинонам, а восстанавливают их до гидрохинонов, превращаясь при этом в дифосфины [30]:



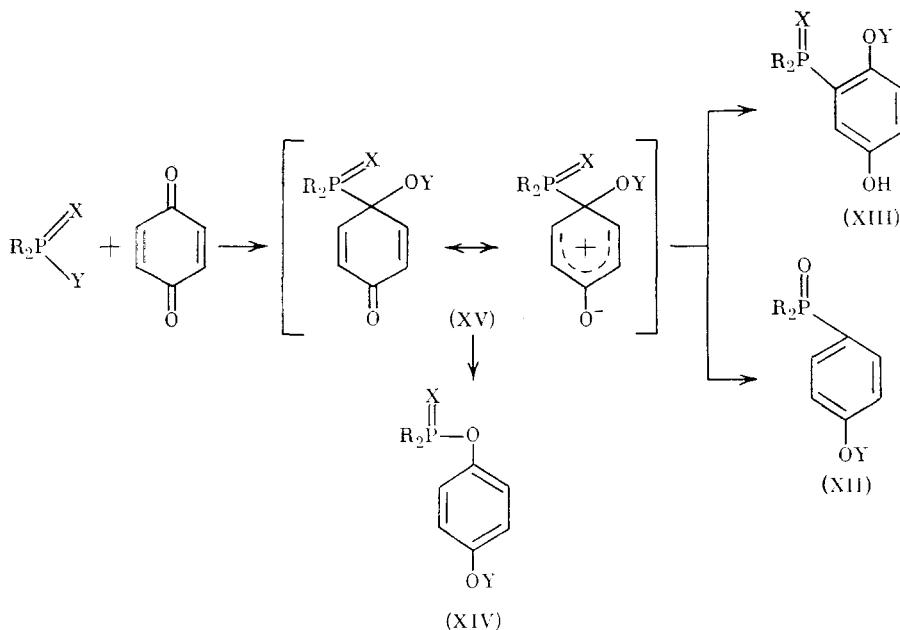
$\text{R} = \text{H, Me, Cl, Br}$

Следует отметить, что в реакцию с хинонами вступают и окиси вторичных фосфинов. Взаимодействие дифенилфосфинистой кислоты с хиноном приводит к С-фосфорилированному аддукту (XIII) [5, 31], хотя, как будет показано ниже, почти все фосфорные реагенты общей формулы  $\text{R}_2\text{P}=\text{H}^\vartheta$  ( $\text{R} = \text{AlkO, ArO, Alk}_2\text{N}; \vartheta = \text{O, NR}', \text{S}$ ) дают с хинонами продукты О-фосфорилирования.



По мнению авторов [5], такая аномалия обусловлена участием в реакции таутомерной формы дифенилфосфинистой кислоты с трехкоординированным фосфором.

Согласно взглядам других исследователей, в ходе этой реакции образуется промежуточное соединение (XV), которое стабилизируется превращением в конечный С-fosфорилированный гидрохинон (XIII) [7]:

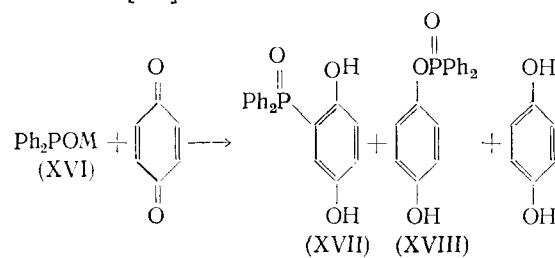


(XIII): R = Ar, X = O; Y = H; (XII): R = Ar, X = НЭП (неподеленная электронная пара).

Y = H, K; (XIV): R = Et, X = НЭП, Y = GeR<sub>3</sub>.

Особенность структуры интермедиата (XV) не дает возможности осуществления процесса ароматизации за счет традиционного депротонирования, так как атом углерода кольца, связанный с введенной фосфорной группой, не имеет протона. Поэтому реализуются иные направления стабилизации циклогексадиенона (XV) путем перемещения фосфорной группировки на атом кислорода или соседний углерод [7]. В рамках предложенной схемы можно рассматривать также механизмы реакций других фосфорорганических соединений — дифенилфосфина, дифенилфосфида калия [25, 27], гермилфосфина [28] с *n*-хинонами.

В отличие от дифенилфосфинистой кислоты ее металлические производные образуют с *n*-бензохинонами как С-, так и О-фосфорилированные продукты. Например, в реакции литиевых и магниевых солей дифенилфосфинистой кислоты (XVI) с *n*-бензохиноном выделены фосфиноксид (XVII), фосфинат (XVIII) и гидрохинон в отношении 1:1:1,5 и 1:0,5:1 соответственно [32]:



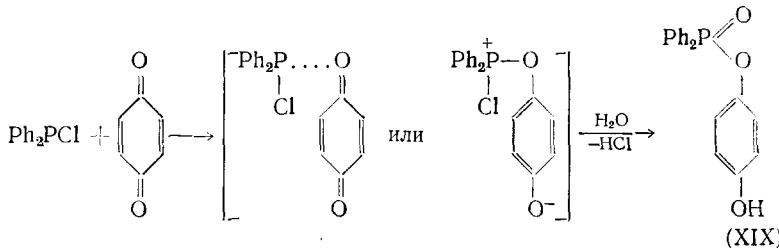
M = Li, MgCl

Авторы полагают, что фосфиноксид (XVII) является результатом, непосредственного присоединения фосфинида (XVI) к углеродному атому

хиноидного кольца. Образование двух других продуктов объяснено с точки зрения механизма одноэлектронного переноса.

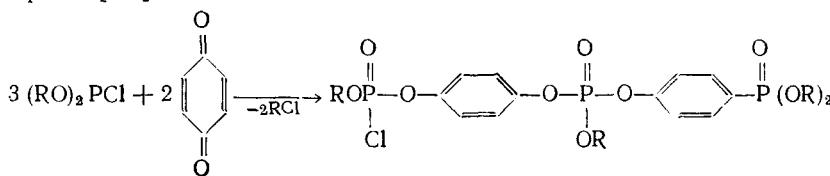
На наш взгляд, взаимодействие может протекать как по предложенной [32], так и по рассмотренной выше схеме первоначального присоединения фосфорного реагента к карбонильной группе хиона и последующей изомеризации интермедиата (XV) в продукты O- и C-фосфорилирования.

Дифенилхлорфосфин образует с хионом аддукт состава 1:1, которому приписано строение молекулярного или бетаиноподобного комплекса [31]. При действии на комплекс воды выделяется продукт O-фосфорилирования (XIX):



Если же реакцию проводить в присутствии воды, образуется C-фосфорилированный гидрохинон (XIII). Считают, что дифенилхлорфосфин гидролизуется до дифенилфосфинистой кислоты, которая и является C-фосфорилирующим агентом [31].

В реакции диалкилхлорфосфитов с 1,4-бензохиноном получены олигофосфаты [33]:



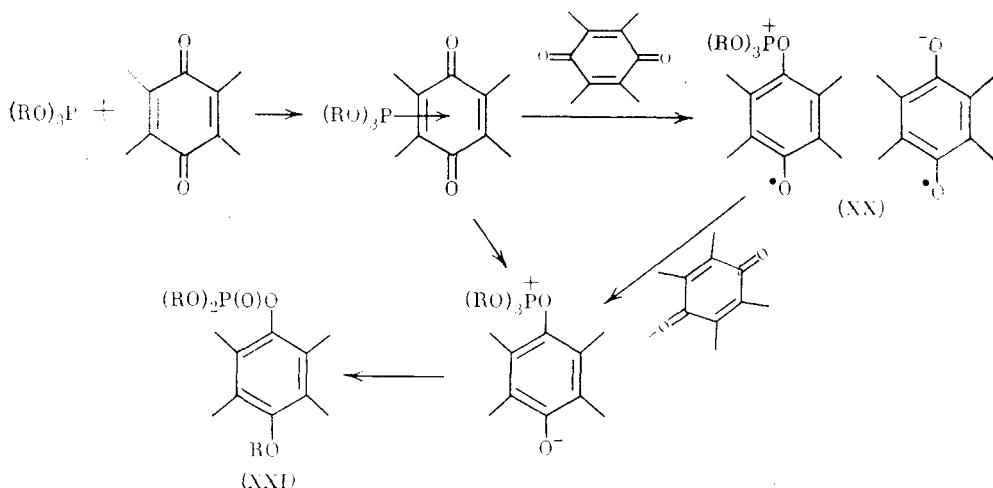
Таким образом, взаимодействие фосфинов с хионами включает промежуточное образование комплексов с переносом заряда, а последующая структурная реорганизация приводит к конечным продуктам реакции. Направление стабилизации существенно зависит от природы заместителей в реагентах и в ряде случаев может быть интерпретировано в терминах теории жестких и мягких кислот и оснований [21, 34].

Для вторичных фосфинов и фосфидов металлов характерно образование окисей третичных фосфинов (XII), (XIII).

Первичные фосфины не присоединяются к *n*-хионам; при этом реализуется окислительно-восстановительный процесс.

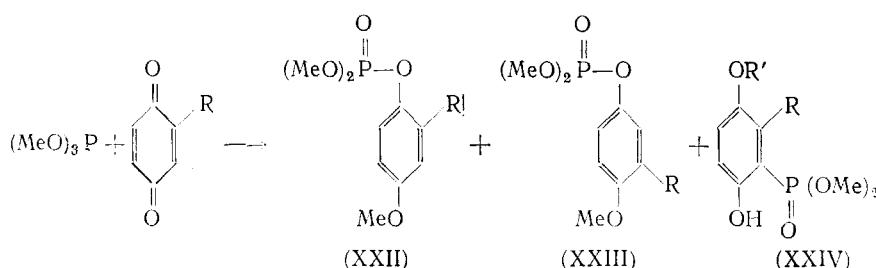
## 2. Реакции фосфитов с *n*-хионами

Полные фосфиты взаимодействуют с *n*-хионами по схеме 1,6-присоединения [2, 3, 21, 35]. Это направление является доминирующим среди других возможных путей реакции, так как приводит к устойчивым ароматическим фосфатам (XXI):



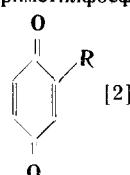
Полагают, что механизм реакции включает образование ион-радикальной пары (XX), но возможны и другие пути, ведущие к конечным продуктам [10, 17].

Триметилфосфит присоединяется к монозамещенным *n*-бензохинонам, давая в основном О-фосфорилированные аддукты (XXII) и (XXIII), а иногда фосфонаты (XXIV) (табл. 1) [2]:



Установлено, что на соотношение фосфатов (XXII) и (XXIII) оказывает влияние природа заместителя R. Например, в реакции с метокси-*n*-бензохиноном в основном образуется 2-замещенный арилфосфат (XXII) и небольшое количество региоизомерного ему фосфата (XXIII). При переходе к метил-*n*-бензохинону фосфорилирование протекает со зна-

Таблица 1  
Продукты реакции триметилфосфита с *n*-бензохинонами

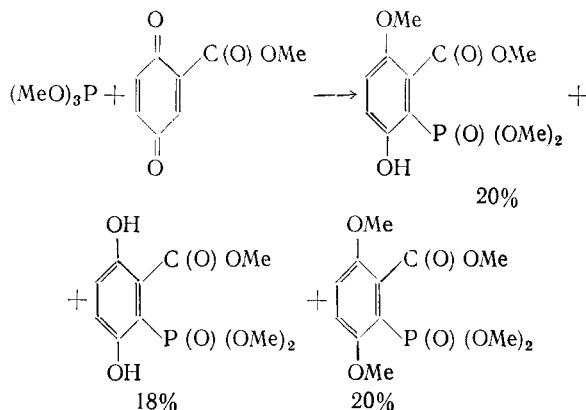


R	Выход фосфата (XXII), %	Выход фосфата (XXIII), %	Выход фосфоната (XXIV), %*
OMe	79	2,5	—
Me	44	36	—
<i>m</i> - <i>tert</i> -Bu	—	72	—
SiMe <sub>3</sub>	—	67	—
CH <sub>2</sub> OMe	17	50	—
Br	23	48	—
Cl	28	47	—
C(O)Ph	—	—	42
C(O)OMe	—	—	38

\* Суммарный выход фосфонатов (XXIV), R'=H и R'=Me.

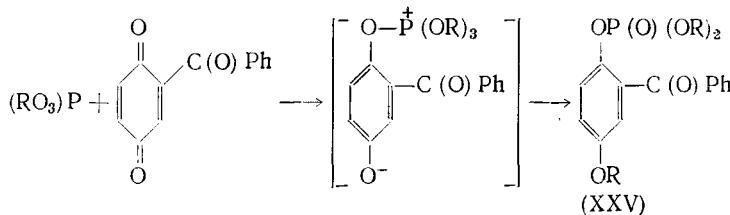
чительно меньшей степенью региоселективности (см. табл. 1). Тем не менее, *трет*-бутил-*n*-бензохинон и триметилсилил-*n*-бензохинон реагируют с образованием только 3-замещенного изомера (XXIII). Метоксиметил-*n*-бензохинон с триметилфосфитом дает фосфаты (XXII) и (XXIII) в соотношении 1:3, а бром- и хлор-*n*-бензохиноны — в соотношении 1:2 (см. табл. 1).

В реакциях триметилфосфита с хинонами, содержащими π-акцепторные заместители, зафиксированы лишь С-фосфорилированные продукты. Так, например, фосфит с карбометоксизамещенным *n*-бензохиноном дает фосфонаты типа (XXIV):



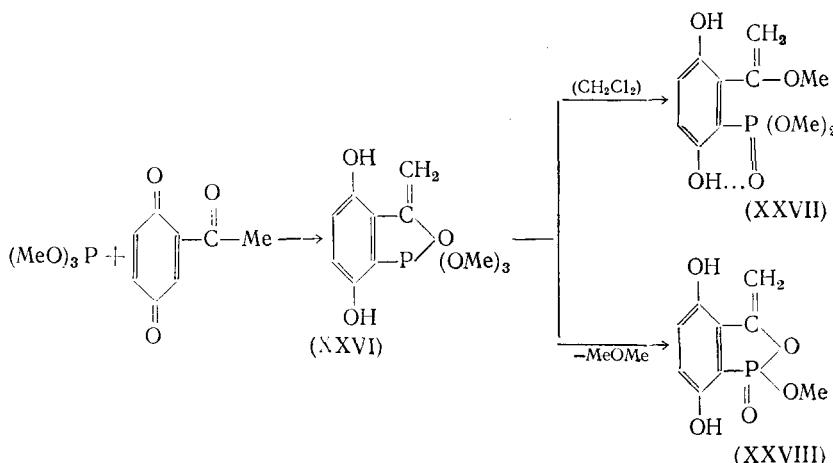
Взаимодействие с бензоил-*n*-бензохиноном протекает аналогично с образованием продуктов фосфонатного строения [2].

По другим данным в реакции фосфитов с бензоил-*n*-бензохиноном конечным продуктом является арилфосфат (XXV). Методом спектроскопии ЯМР <sup>31</sup>P показано, что на начальной стадии реакции возникает биполярный интермедиат, стабилизация которого ведет к конечному фосфату (XXV) [36]:



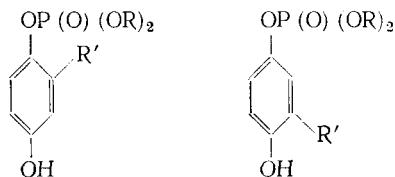
R = Me, Et

Иначе реагирует ацетилзамещенный хинон. Установлено, что первоначально образующийся фосфоран (XXVI) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> перегруппировывается в метиловый эфир (XXVII). В других растворителях фосфоран (XXVI) превращается в циклический фосфонат (XXVIII) [36].

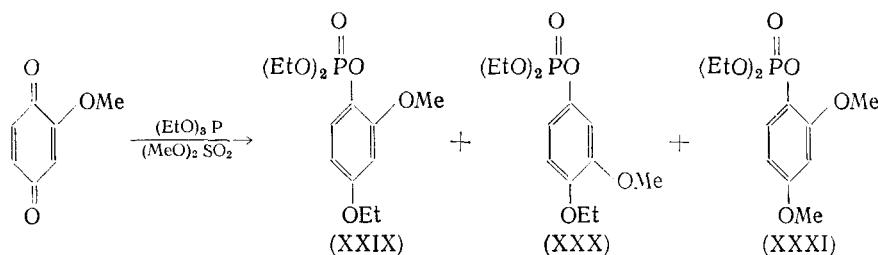


Поскольку продуктоопределяющей стадией реакции фосфитов с хинонами является внутримолекулярный переход алкильного заместителя от атома фосфора к *n*-расположенному атому кислорода в бетаиновом интермедиате, добавка к реакционной смеси электрофильных реагентов может привести к синтезу нетрадиционных конечных соединений.

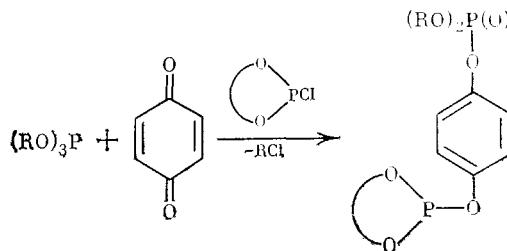
Подобного результата удается достичь при использовании источника протонов [37]. Однако этот метод применим не для всех хинонов. Более эффективным «улавливающим» агентом является триметилхлорсилан. Реакция хинонов с двухкомпонентной системой фосфит/триметилхлорсилан после гидролиза ведет к получению *n*-гидроксиарилфосфатов как основных продуктов взаимодействия [37]:



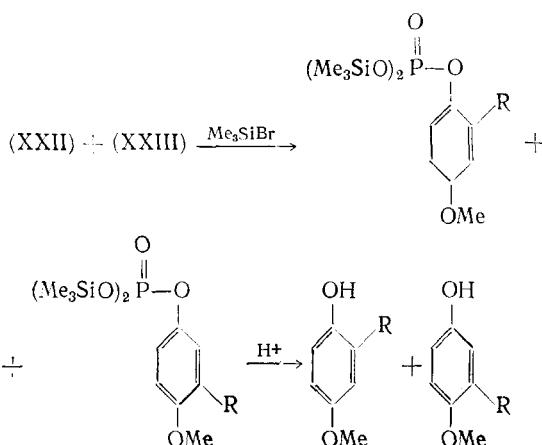
Диметилсульфат — еще один «улавливающий» реагент. Но реакция триэтилфосфита с метокси-*n*-бензохиноном в присутствии диметилсульфата дает 4-этоксифосфаты (XXIX) (49%) и (XXX) (12%). Выход ожидаемого 4-метоксифосфата (XXXI) составляет лишь 5% [37]:



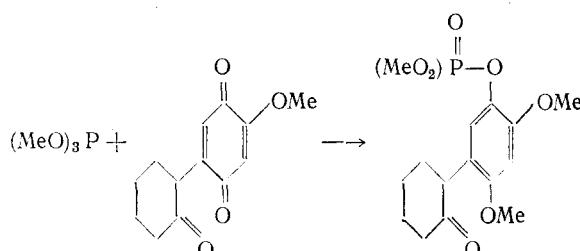
Если в качестве «улавливающих» агентов использовать циклические хлорфосфиты, то продуктами взаимодействия фосфитов с *n*-бензохиноном будут дифосфорилированные гидрохиноны. Синтезированные соединения обладают рядом полезных свойств, в частности придают огнестойкость материалам [38]:



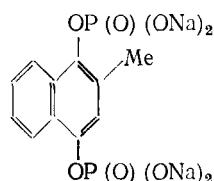
Гидролиз диметиларилфосфатов (XXII), (XXIII) кипячением в смеси  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{ROH}$  или водой в присутствии катализаторов фторида цезия [39], фторида калия (циклогексил-18-краун-6) [40] дает плохие результаты, что может быть следствием склонности электрононасыщенных диалкилфосфорил-замещенных фенолов к окислению, особенно в основных средах. Гидролиз проходит успешнее, если предварительно дезалкилировать фосфаты триметилбромсиланом, переводя их в соответствующие силилфосфаты [40]:



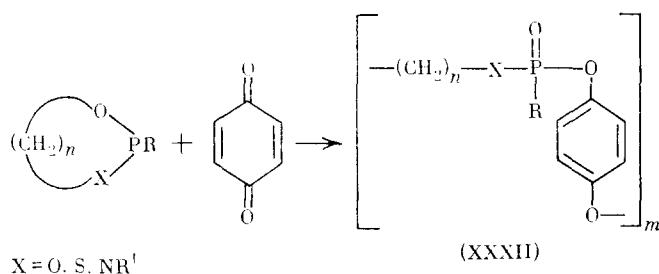
Интерес к реакциям фосфитов с хинонами вызван возможностью синтеза полезных в практическом отношении продуктов, в частности, биологически активных препаратов. На этой реакции, например, основан наиболее удобный способ получения 2-арилциклогексанонов, являющихся базовыми соединениями для производства антибиотика «лизопилина 1» [2, 41]:



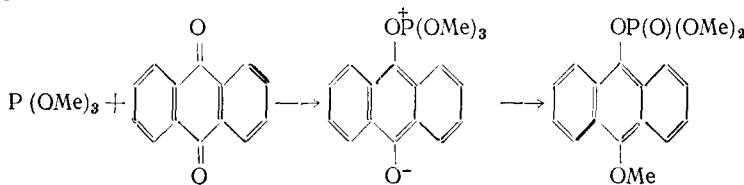
Тетранатриевая соль 2-метил-1,4-нафтогидрохинондиfosфата, получаемая из фосфита и 2-метил-1,4-нафтохинона, относится к числу немногих радиосенсибилизирующих средств при радиотерапии злокачественных опухолей [42]. Это соединение в концентрации  $4 \cdot 10^{-6}$  М вызывает 50%-ное угнетение митоза в живых тканях. Полагают, что действие препарата заключается в блокировании клеточных процессов синтеза, связанных с фосфорилированием. Следует отметить, что сам препарат не обладает терапевтической эффективностью в отношении злокачественных опухолей [42].



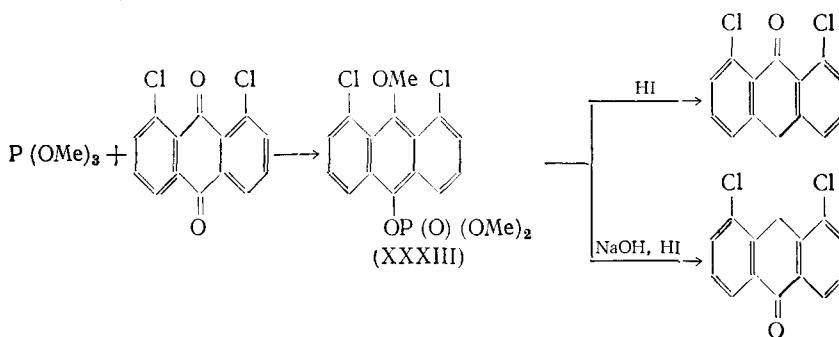
Синтез многих промышленных материалов основан на реакции фосфитов с хинонами. Например, взаимодействием замещенных и незамещенных хинонов с соединениями трехвалентного фосфора типа  $(\text{RO})_2\text{PR}'$  получают ароматические полиэфиры общей формулы  $(\text{OAr})_n$ , использованные для производства формованных изделий, kleев и антиприренов [43], а смеси циклических фосфитов и *n*-бензохинона образуют полимеры (XXXII), которые успешно применены в качестве kleев, пластификаторов и модификаторов, снижающих горючность различных химических продуктов [44]:



В жестких условиях триметилфосфит способен присоединяться к антрахинону. Схема реакции включает 2 стадии: возникновение биполярного интермедиата и его изомеризацию в конечный 10-метокси-9-диметилфосфорилантрацен [45]:

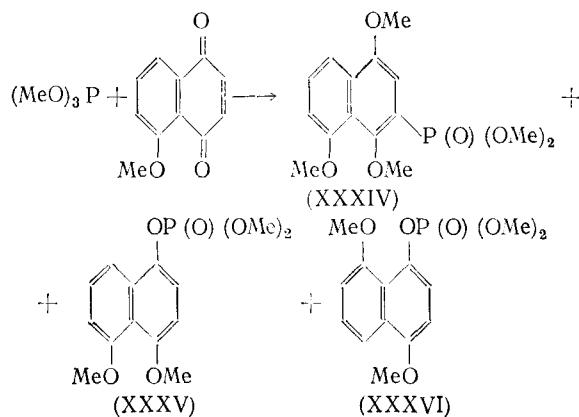


В случае 1,8-дихлорантрахинона относительно объемистый фосфор-содержащий остаток становится в менее затрудненное положение 10, а метильная группа — в положение 9, образуя аддукт (XXXIII).

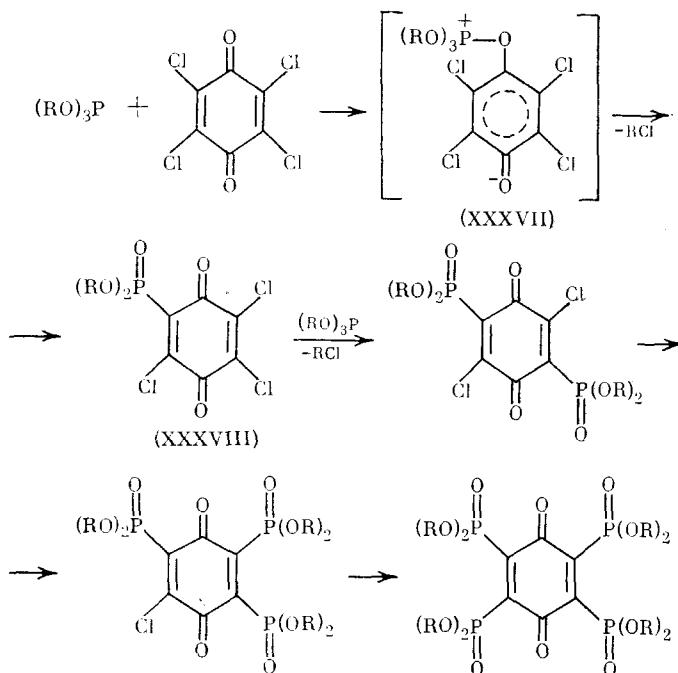


Проведение избирательного гидролиза метокси- и фосфорилоксигрупп фосфата (XXXIII) и последующее восстановление продуктов гидролиза иодистоводородной кислотой позволяют синтезировать труднодоступные 1,8- и 4,5-дихлорантроны [45].

Реакция фосфитов с нафтохинонами протекает менее региоселективно. При действии триметилфосфита на О-метилюглон получены все три возможных изомерных продукта, причем суммарный выход фосфатов (XXXV) и (XXXVI) меньше выхода фосфоната (XXXIV) [2]:

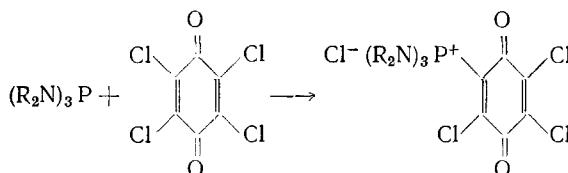


Реакции фосфитов, имеющих объемистые алкильные заместители в отличие от фосфитов с неразветвленными радикалами приводят иногда к неожиданным результатам. Так, при взаимодействии триизопропил- и триизобутилфосфитов с хлоранилом вместо обычного присоединения к хинону происходит замещение атомов хлора хлоранила на фосфорильные группировки. Предполагается, что причина аномального течения реакции заключается в стерической загруженности биполярного интермедиата (XXXVII), который стабилизируется по схеме внутримолекулярной реакции Арбузова, давая монофосфорилированный хинон (XXXVIII). Последний реагирует с исходным фосфитом, последовательно замещая оставшиеся атомы хлора в хиноне на фосфорильные группы [46]:

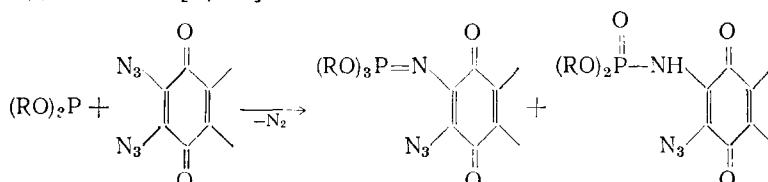


$R = i\text{so} - \text{Pr}, \text{iso} - \text{Bu}$

Подобный процесс имеет место и в случае триамидофосфитов [47], однако в данной системе происходит замещение лишь одного атома хлора:



Триалкилфосфиты, как и фосфины, взаимодействуют с азидохинонами. Хотя в ряду реакционной способности: амидафосфиты > триалкилфосфины > триарилфосфины > триалкилфосфиты, они находятся на последнем месте, тем не менее удаётся выделить продукты их реакции с 2,3-диазидохиноном [4, 48]:



Триарил- и триалкилтиофосфиты с азидохинонами не реагируют.

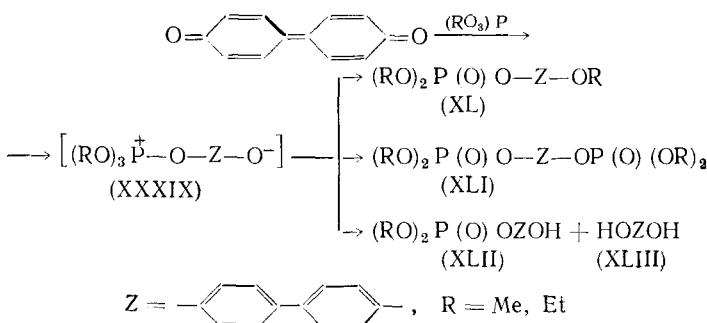
Таблица 2

Выход продуктов реакции  $(RO)_3P$  с дифенохиноном [49]

R	Выход продуктов, %				
	(XL)	(XL1)	(XLII)	(XLIII)	Полимер дифенохинона
Me	15	15	7	15	35
Et	17	15	5	*	50

\* Выход точно не установлен.

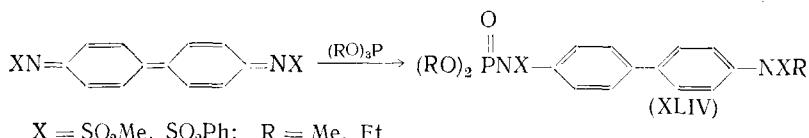
Подробно исследована реакция полных фосфитов с дифенохиноном [49]:



Из реакционной смеси выделены: 4-алкокси-4'-бифенилдиалкилфосфат (XL), 4,4'-бифенилилентетраалкил-бис-фосфат (XL1), 4-гидрокси-4'-бифенилдиалкилфосфат (XLII), 4,4'-дигидроксибифенил (XLIII) и продукт самополимеризации дифенохинона (табл. 2).

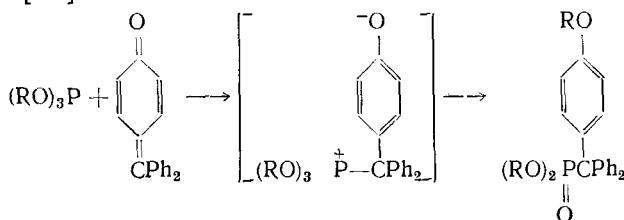
Авторы предлагают следующую схему взаимодействия. Сначала происходит нуклеофильное присоединение фосфита к дифенохинону с образованием промежуточного биполярного аддукта (XXXIX), который в дальнейшем перегруппировывается в фосфат (XL). По мнению авторов, перегруппировка осуществляется по межмолекулярному механизму: феноксидный кислород одной молекулы атакует алкильный остаток другой молекулы. В том случае, когда объектом атаки феноксидного кислорода становится атом фосфора, процесс завершается образованием бис-фосфата (XL1). Из-за неизбежного наличия влаги аддукт (XXXIX) гидролизуется и дает фосфат (XLII) и дигидроксибифенил (XLIII). Наряду с основной реакцией фосфита с дифенохиноном протекает параллельная реакция: катализируемая фосфорорганическим соединением полимеризация дифенохинона.

Продуктами реакции фосфитов с имидами дифенохинона являются выделенные количественно амидофосфаты (XLIV) [49]:

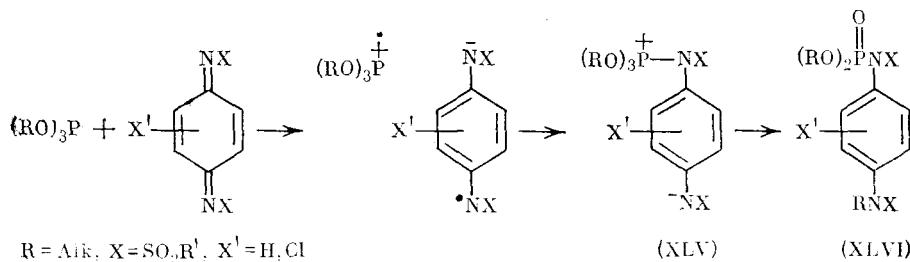


Реакционная способность хинонов в реакциях с нуклеофильными реагентами, в том числе с соединениями трехкоординированного фосфора, определяется как обычными параметрами (заместитель, растворитель, катализатор и т. д.), так и специфическими, характерными только для хиноидных систем. К числу последних относятся окислительно-восстановительные свойства хинонов. Редокс-потенциал дифенохинона (954 мВ) значительно выше потенциалов «простых» хинонов, например, хлоранила (712 мВ) или *p*-бензохинона (696 мВ) [4]. Этим и объясняют существенные отличия протекания реакций фосфитов с дифенохиноном [49].

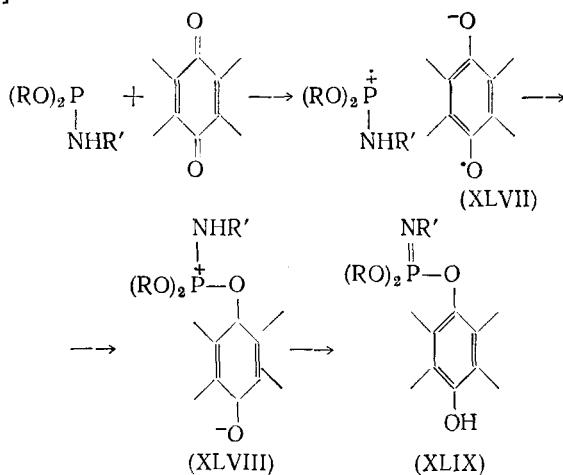
Благодаря высокой электронодонорной способности полных фосфитов возможно вовлечение хинонметидов в реакцию с ними. Фуксон реагирует с триалкилфосфитами при нагревании с образованием аддуктов состава 1:1. Как и в большинстве случаев при фосфорилировании *n*-хинонов, здесь реализуется схема 1,6-присоединения по сопряженной системе связей [50]:



Реакция с 1,4-бензохинон-бис-сульфонилимином начинается со стадии одноэлектронного переноса с образованием катион-радикала фосфида и анион-радикала хинондиимина. Их взаимодействие приводит к промежуточному биполярному иону (XLV), который далее трансформируется в конечный продукт (XLVI) [51, 52]:

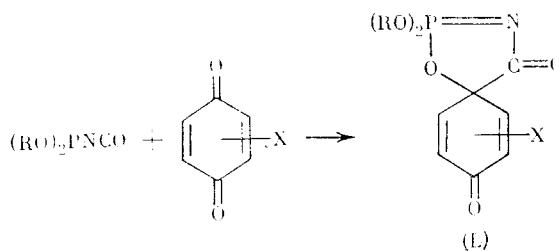


Амиды диалкилфосфористых кислот легко взаимодействуют с *n*-хинонами, давая O,O-диалкил-O-(*n*-гидроксиарил)-N-органилимидофосфаты (XLIX) [53]:



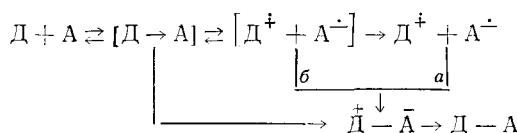
В спектрах ЭПР реакционной смеси N-ацетиламидофосфита и хлоранила фиксируются сигналы анион-радикала хлоранила и катион-радикала фосфита. Предложена схема реакции, включающая первоначальное образование ион-радикальной пары (XLVII), превращение которой через стадию биполярного интермедиата (XLVIII) приводит к конечному продукту (XLIX) [53].

Своеобразно взаимодействует *n*-бензохинон с изоцианатами dialкилфосфористых кислот: циклоприсоединение с участием карбонильной группы хиона дает кристаллические труднорастворимые оксазафосфаспироциклогексадиеноны (L) [54]:



В общем случае взаимодействие соединений трехкоординированного фосфора с *n*-хинонами и их производными можно рассматривать с позиций одноэлектронного переноса между донором (Д) — фосфорным (Р(III)) соединением и акцептором (А) — *n*-хиноном. Такой процесс условно разделяют на три стадии [55]: 1) стадия частичного переноса электрона (образование комплекса с переносом заряда); 2) стадия полного переноса заряда (образование радикальной пары в «клетке» растворителя); 3) стадия образования достаточно стабильных продуктов (рекомбинация или выход их из «клетки»).

Применительно к реакциям соединений Р(III) с хинонами можно предложить следующую схему процесса:



Сначала формируются комплексы с частичным  $[D \rightarrow A]$  и затем с полным переносом электрона  $[D^+ + A^-]$ . Далее ион-радикальная пара выходит из «клетки» растворителя и появляются свободные парамагнитные ионы  $D^+$  и  $A^-$ , которые во многих случаях могут быть зафиксированы методами химической поляризации ядер (ХПЯ) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Рекомбинация радикальных частиц по пути *a* (или) *b* приводит к биполярным структурам  $\overset{+}{D} \overset{-}{A}$ , которые в случае фосфинов являются конечными продуктами взаимодействия. Стабилизация бетаинов  $\overset{+}{D} \overset{-}{A}$  может происходить и непосредственно из комплекса  $[D \rightarrow A]$ , минуя стадию одноэлектронного переноса [10]. В рамках приведенной схемы укладываются большинство процессов, проходящих в системах фосфит(фосфин) — *n*-хинон.

### 3. Реакции трехкоординированного фосфора с *o*-хинонами

С целью изучения вопроса о сродстве различных хинонов к электрону был применен метод полярографии (табл. 3).

При восстановлении ряда *o*- и *n*-хинонов были обнаружены две одноэлектронные стадии восстановления при довольно различающихся потенциалах полуволн.

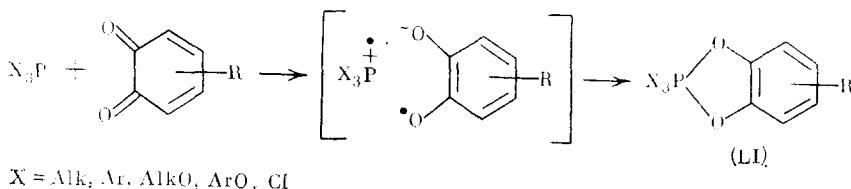
Таблица 3

Полярографические характеристики восстановления хинонов [56]

Хинон	$E_{1/2}'$ , В	$E_{1/2}''$ , В	$\Delta E = E_{1/2}'' - E_{1/2}'$
Хлоранил	-0,25	-1,17	-0,92
<i>n</i> -Бензохинон	-0,56	-1,53	-0,97
Нафтохинон	-0,81	-1,70	-0,89
Тетрабром- <i>o</i> -бензохинон	0,15	-0,57	-0,72
Тетрахлор- <i>o</i> -бензохинон	-0,25	-0,61	-0,36
9,10-Фенантренхинон	-0,60	-1,23	-0,63
4,5-Диметокси-1,2-бензохинон	-0,70	-1,20	-0,50

Из данных таблицы 3 можно сделать следующие выводы: во-первых, *o*- и *n*-хиноны близки по своему сродству к электрону, следовательно, для реакций *o*-хинонов также возможен одноэлектронный перенос с промежуточным образованием ион-радикалов; во-вторых, меньшее различие потенциалов первой и второй полуволн ( $\Delta E$ ) в случае *o*-хинонов по сравнению с *n*-хинонами указывает на то, что для *o*-хинонов переход от одноэлектронного механизма к двухэлектронному, осуществляется легче, чем для *n*-хинонов [56].

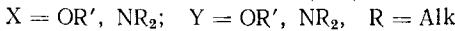
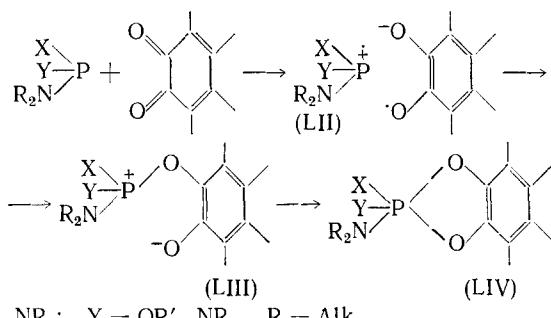
Установлено, что и фосфины, и фосфиты реагируют с *o*-хинонами, давая аддукты фосфорановой структуры (LI) [3, 13, 57]:



На основании кинетических и спектральных данных предложен механизм процесса, включающий стадию одноэлектронного переноса, аналогичный ранее рассмотренной схеме реакций соединений Р(III) с *n*-хинонами [58].

Треххлористый фосфор взаимодействует с тетрахлор-*o*-бензохиноном, 9,10-фенантренхиноном, 4,6-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохиноном и 1,2-нафтохиноном, образуя пирокатехат-трихлорфосфораны (LI). В спектрах ЭПР реакционных смесей наблюдается характерный дублетный сигнал за счет взаимодействия неспаренного электрона с ядром фосфора, что свидетельствует о возникновении в ходе реакции фосфорсодержащих ион-радикальных частиц [59].

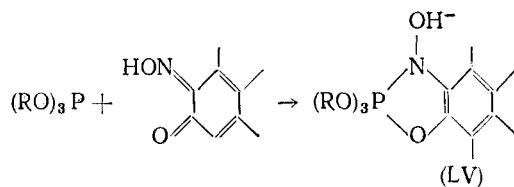
Исследование взаимодействия амидофосфитов с тетрахлор-*o*-бензохиноном методом спектроскопии ЭПР показывает, что в реакционной смеси некоторое время существуют анион-радикал *o*-хлоранила и катион-радикал амидофосфита (LII). Авторы предположили участие этих частиц в формировании биполярного интермедиата (LIII), который превращается в конечный фосфоран (LIV) [56, 57].



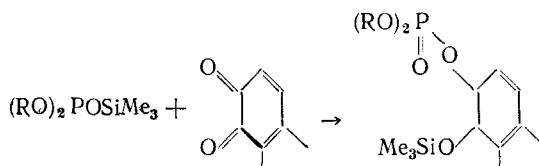
Аналогично взаимодействуют амидофосфиты с тетрабром-*o*-бензохиноном. Для 9,10-фенантренхинона, имеющего меньшее сродство к электрону (см. табл. 3), механизм одноэлектронного переноса реализуется не во всех его реакциях с амидофосфитами. При переходе к еще менее акцепторному 4,5-диметокси-1,2-бензохинону ни в одном случае не фиксируется образование парамагнитных частиц. Тем самым подтверждается вывод о большей вероятности смены одноэлектронного механизма на двухэлектронный для *o*-хинонов, чем для *n*-хинонов.

Общее направление взаимодействия фосфитов с *o*-хинонами, приводящего к образованию фосфорановых аддуктов, сохраняется дляmonoоксигенов *o*-хинонов. Триалкилфосфиты в реакции с фенантренхинонмонооксигеном дают циклические азотсодержащие фосфораны (LV), из которых

можно регенерировать исходный хиноноксим [60]:



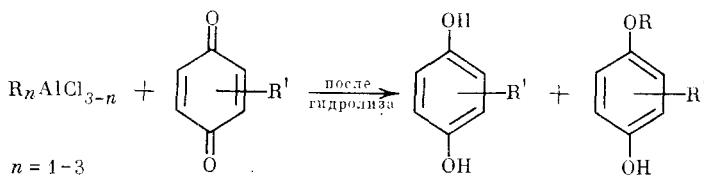
Кремнийсодержащие фосфиты реагируют с *o*-хинонами так же, как с *n*-хинонами, давая *o*-силоксиарилфосфаты [61—63]:



Отсутствие в данном процессе продуктов пентакоординированного атома фосфора, по-видимому, связано с их неустойчивостью и легкой изомеризацией в арилфосфаты вследствие высокой лабильности trimетилсилильной группы [14].

Интересно сравнить реакционную способность соединений трехкоординированного фосфора и других нуклеофильных элементоорганических реагентов в реакциях с хинонами. Установлено, что неполностью замещенные алкил(арил, хлор)силаны реагируют при нагревании в присутствии платиновых катализаторов с *n*-бензохиноном, давая силиловые эфиры гидрохинона [64].

Взаимодействием алюминийорганических соединений с *n*-хинонами и последующим гидролизом продуктов синтезированы гидрохиноны и ихmonoалкиловые эфиры:



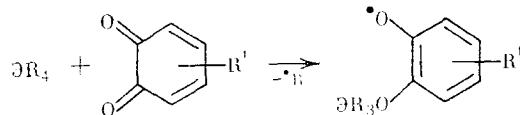
В реакции триэтилалюминия и хлористого алюминия с *n*-бензохиноном зафиксированы парамагнитные интермедиаты — алюминиевые соли семихиона [65].

2-Алкил-3-хлор-1,4-нафтохиноны получают из смеси триалкилалюминия с 2,3-дихлор-1,4-нафтохиноном. Такие же нафтохиноны образуются в реакциях с участием алкилцинкхлоридов и тетраалкилстаннанов [66]. При взаимодействии треххлористого галлия с *n*-бензохиноном возникают комплексы состава 2 : 1. Методом диэлектрометрии определен дипольный момент и конформация этих соединений [67].

Таким образом, олово-, цинк-, алюминий-, кремний-, а также сурьманьи мышьякоганические [68, 69] соединения в отличие от фосфорных Р(III)-реагентов не вступают в реакции присоединения к *n*-хинонам, а превращают их в алкилхиноны, алкилгидрохиноны и эфиры гидрохинона, причем для протекания реакций требуется нагревание и применение катализаторов. Но, несмотря на существенную разницу в направлениях взаимодействия фосфороганических и прочих элементоорганических соединений с *n*-хинонами, большинство процессов проходят через стадию образования ион-радикальных частиц [65, 68, 69].

Подробно исследованы реакции галогенидов различных металлов с *o*-хинонами. На основании изучения спектров ЭПР комплексов 1,2-нафтохинона и 9,10-фенантренхинона с галогенидами алюминия, галлия, индия сделан вывод о электрondonорных свойствах  $MX_3$  по отношению к

*o*-хинонам. Предполагается перенос заряда от галогенида металла к молекуле *o*-хинона с образованием парамагнитного хелатного комплекса [70]. Парамагнитные комплексы получаются также при взаимодействии *o*-хинонов с металлоорганическими соединениями ЭR<sub>4</sub> (Э=Sn, Si, Ti; R=Alk, Hal):

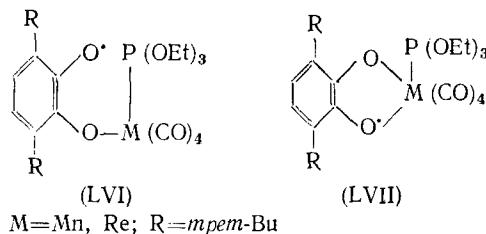


В реакции тетрахлорида олова с 3,6-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохиноном получен *o*-бензосемихиноновый комплекс, которому на основании спектральных данных приписана структура тетрагональной пирамиды [71].

Как видно, в реакциях с *o*-хинонами элементоорганические соединения, имеющие неподеленную электронную пару, выступают в роли донорных агентов и образуют в зависимости от природы центрального атома и его окружения, аддукты циклического или ациклического строения.

В заключение главы, посвященной обзору работ по исследованию реакций соединений Р(III) с хинонами, следует рассмотреть *o*-семихиноидные комплексы металлов с фосфитными лигандами.

При фотолизе декакарбонилов металлов образуются радикалы M(CO)<sub>5</sub> (M=Mn, Re) [72]. Их взаимодействие с *o*-хинонами и триэтилфосфитом приводит к появлению первичного радикала (LVI), который далее превращается во вторичный радикал (LVII) [73]:



Кинетическими измерениями показано, что скорость превращения ( $k=0,0013 \text{ с}^{-1}$ ) радикала (LVI) в радикал (LVII) заметно ниже скорости перехода ( $k=0,017 \text{ с}^{-1}$ ) аналогичных нефосфорных радикалов [73]. Большое различие в константах гибели первичных радикалов в зависимости от наличия фосфитного лиганда связывают с влиянием акцепторных свойств триэтилфосфита на лимитирующую стадию процесса [74]. Из спектров ЭПР также следует, что замещение СО-группы на молекулы триэтилфосфита в радикалах (LVI) и (LVII) приводит к смещению электронной плотности от *o*-хиноидного лиганда на атом фосфора.

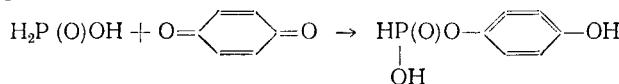
Подобный вывод вытекает из анализа электронных спектров поглощения комплексов типа (LVI) и (LVII). Полагают, что смещение электронной плотности за счет обменных взаимодействий между атомами фосфора и кислорода осуществляется через *d*-орбитали атома металла в силу копланарности этих атомов [73, 75].

### III. СОЕДИНЕНИЯ ЧЕТЫРЕХ- И ПЯТИКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА

#### 1. Реакции dialkylphosphites с хинонами

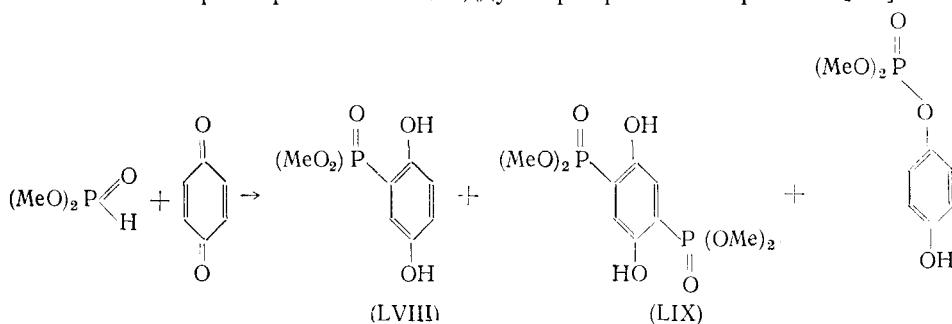
Почти все гидрофосфорильные соединения в реакциях с хинонами образуют продукты О-фосфорилирования [76—84, 109]. Не являются исключением и гипофосфиты. При взаимодействии *n*-бензохинона с 50%-ной гипофосфористой кислотой образуются продукты восстановления — хингидрон и гидрохинон, однако осуществление этой реакции в безводной среде или в присутствии небольшого количества воды приводит, наряду с продуктами восстановления бензохинона, к продукту присоединения — моно-*n*-оксифениловому эфиру фосфористой кислоты (выход до

46%) [76, 77]:

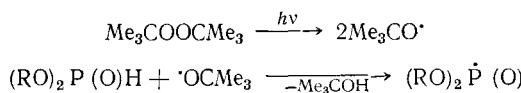


Установлено, что диалкилфосфиты присоединяются к различным *o*- и *n*-хинонам, давая оксиарилдиалкилфосфаты [78—84]. Реакция ускоряется в присутствии оснований, но может протекать и по гомолитическому пути [7].

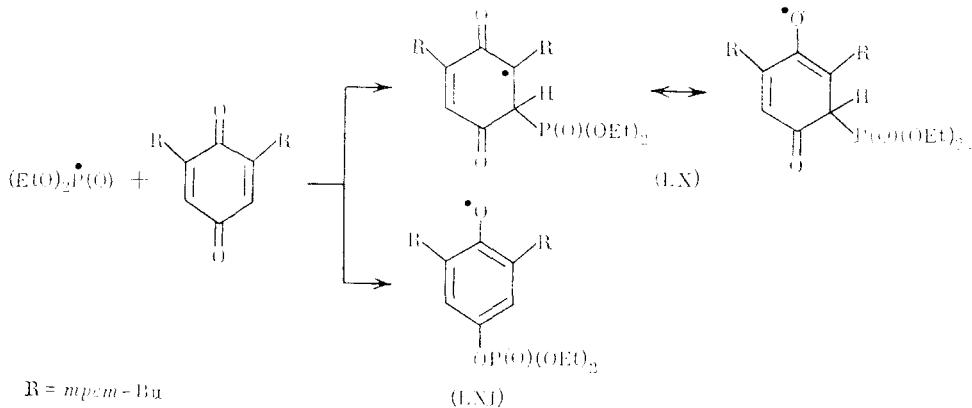
Исключением из общего правила является взаимодействие диметилфосфита с *n*-бензохиноном, ведущее к образованию С-фосфорилированного (LVIII) и С,С-дифосфорилированного (LIX) продуктов. В реакционной смеси зафиксирован также аддукт фосфатного строения [85]:



При фотолизе соответствующих гидрофосфорильных соединений в присутствии ди(*трет*-бутил)перекиси образуются фосфорильные радикалы [86]:



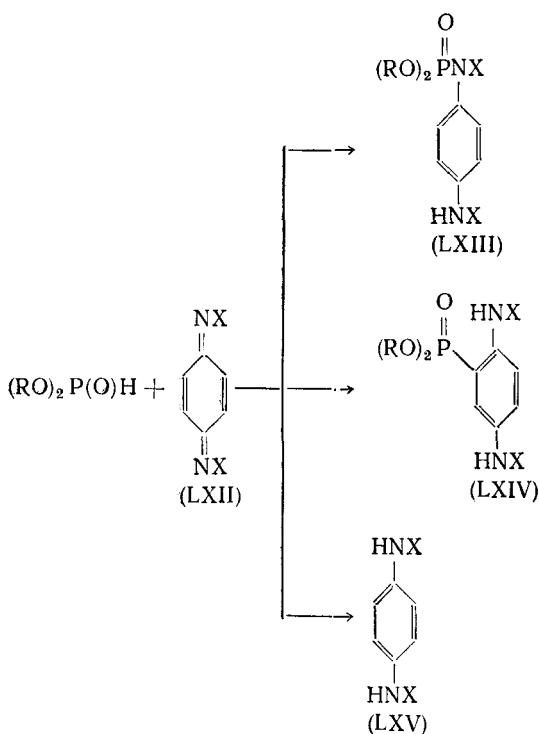
Эти радикалы присоединяются к 2,6-ди(*трет*-бутил)-1,4-бензохинону, давая фосфонатный (LX) и фосфатный (LXI) радикалы [87]:



Частицы аналогичного строения формируются в реакциях фосфонильных радикалов с хинонметидами и 3,3,5,5-тетра(*трет*-бутил)дифенохиноном [87].

Получение феноксильных радикалов типа (LX) и (LXI) доступными методами является актуальной задачей, решение которой открывает перспективы для синтеза разнообразных фосфорных ароматических соединений.

Диалкилфосфиты вступают в реакцию с *n*-бензохинон-*bis*-бензольсульфонилимином (LXII). При этом образуется смесь, состоящая из амидофосфата (LXIII), фосфоната (LXIV) и *bis*-амида (LXV):



$R=Alk, X=SO_2Ph$

Выход соединений зависит от природы фосфитного реагента, мольное соотношение реагирующих соединений, условий проведения реакции (табл. 4) [88].

Таблица 4

Реакция  $(RO)_2P(O)H$  \* с *n*-бензохинон-*бис*-бензолсульфонилимидом (**LXII**) [88]

R	Растворитель	$t, ^\circ C$	Продолжительность, ч	Выход продуктов, %		
				(LXIII)	(LXIV)	(LXV)
Me	—	25	48	25	40	30
Me	—	110	2	10	20	65
Me	—	140	2	10	15	70
Me **	—	100	3	—	—	>95
Me	бензол	25	72	20	45	30
Me	бензол	кипение	10	20	30	45
Et	—	25	48	35	45	15
Et	—	110	2	20	25	50
Et	—	140	2	15	20	60
Et **	—	100	3	—	—	>95
Et **	бензол	кипение	6	—	—	>95
изо-Pr	бензол	кипение	4	—	>95	—

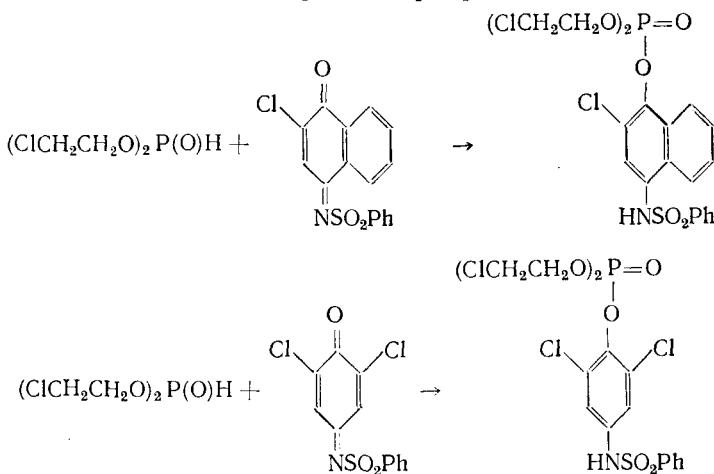
\* Соотношение  $(RO)_2P(O)H:(LXII)=15:1$ .

\*\*  $(RO)_2P(O)H$  невысокой степени чистоты.

Из диметил- и диэтилфосфитов получаются все три продукта, а в случае дизопропилфосфита — только фосфонат (**LXIV**) (см. табл. 4). Отмечено, что хинонимин (**LXII**) реагирует с диалкилфосфитами лишь при пятнадцатикратном избытке фосфита. Если фосфита меньше, то реакция не идет ни при каких условиях. Последнее справедливо только для свежеперегнанных диалкилфосфитов. При использовании реагентов невысокой степени чистоты в результате гидролиза образуется фосфористая кислота, обладающая сильными восстановительными свойствами. В этих условиях основным продуктом взаимодействия является *бис*-амид (**LXV**) (см. табл. 4).

Увеличение температуры и продолжительности реакции приводит к уменьшению выхода фосфорных соединений и повышению выхода *бис*-амида (LXV). Наличие или отсутствие растворителя в реакционной смеси практически не влияет на соотношение продуктов реакции [88].

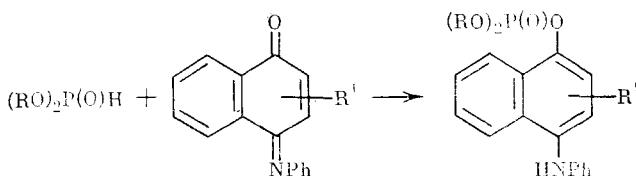
С целью получения практически полезных соединений в реакцию с хинониминами вовлечены ди(хлоралкил)fosфиты:



Образующиеся 2-хлор- или 2,6-дихлор-4-аренсульфонамидоарил[ди(хлоралкил)]фосфаты рекомендованы для применения в качестве присадок к маслам и топливам.

В отличие от реакций незамещенных диалкилфосфитов этот процесс протекает более энергично, требуя более низкой температуры для начала реакции [89].

*n*-Хинонимины присоединяют диалкилфосфиты с образованием О-фосфорилированных аддуктов [84]:



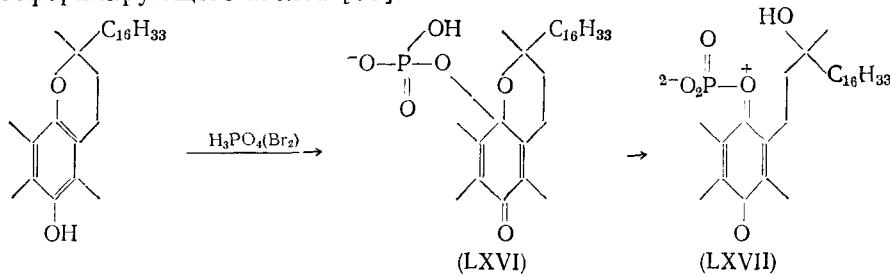
## 2. Реакции фосфатов с хинонами

Многие природные вещества, выделенные из высших и низших растений и животных, относятся к классу хинонов. Среди них есть красители, регуляторы роста, антибиотики, катализаторы дыхательных процессов. Например, юглон, обнаруженный в корнях и листьях орехового дерева, обладает выраженным аллелопатическим действием, лоусон — желтый пигмент листьев хны, известен как фунгицид, плюмбагин, идентифицированный в корнях, стеблях и листьях некоторых тропических растений — микробицид, хиноны ряда витамина K, содержащиеся в микроорганизмах и растениях, являются катализаторами биосинтеза некоторых белков [90].

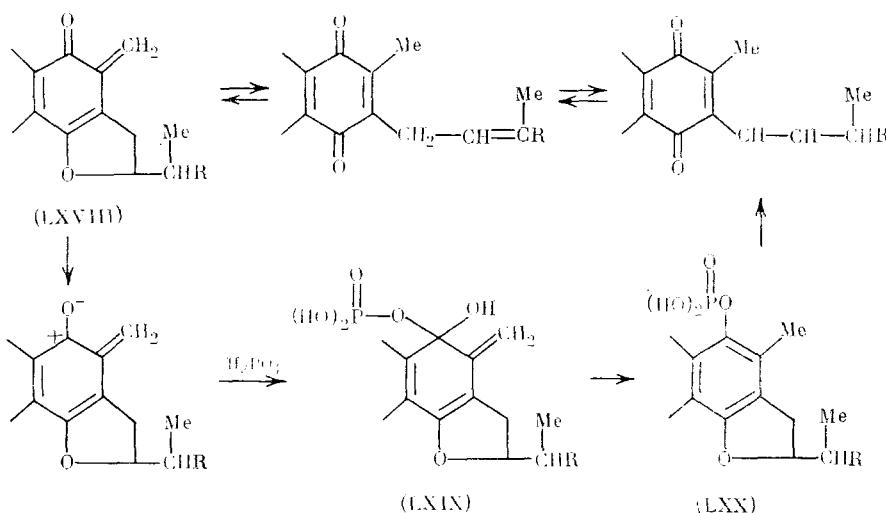
Понятен интерес химиков к реакциям подобных природных соединений с различными, в том числе фосфорорганическими, реагентами, поскольку такие исследования тесно связаны с синтезом перспективных биологически активных препаратов.

Найдено, что продуктом реакции природного терпена токоферола с фосфорной кислотой является токофероксид (LXVI), ацетальфосфатная группировка которого способна фосфорилировать аденоzinидифосфорную кислоту с образованием ее трифосфорного аналога — энергетического источника клеточных процессов. Действующим началом при этом

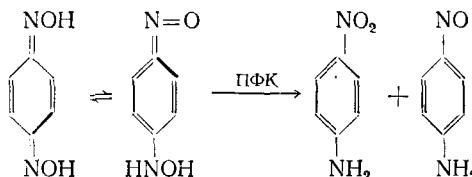
является хиноидная система (LXVII), которая и выступает в качестве фосфорилирующего агента [91].



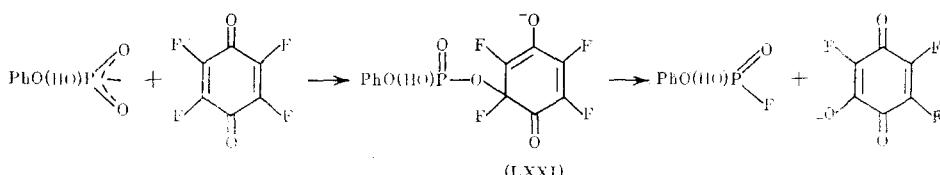
Фосфорная кислота присоединяется также к одной из активных форм витамина K<sub>1</sub> (LXVIII) с образованием фосфата (LXIX), который далее восстанавливается флавиннуклеотидом в фосфат (LXX). Последний при действии аденоцидифосфата и цитохрома дает исходный хинон и адено-зинтрифосфорную кислоту [92]:



Установлено, что в присутствии избытка полифосфорной кислоты (ПФК) хинондиоксим диспропорционирует с образованием *n*-нитроанилина и *n*-нитрозоанилина, которые можно выделить соответственно из разбавленного и нейтрализованного раствора [93]:

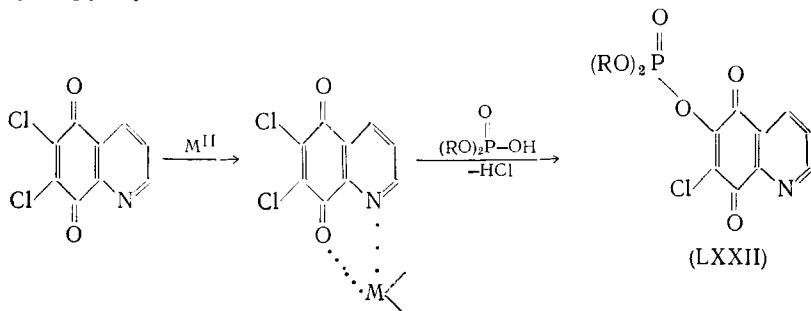


Анион фенилового эфира фосфорной кислоты, являясь активным нуклеофильным реагентом, вступает во взаимодействие с фторанилом. Фрагментация первоначально образующегося интермедиата (LXXI) приводит к конечным продуктам реакции [94]:

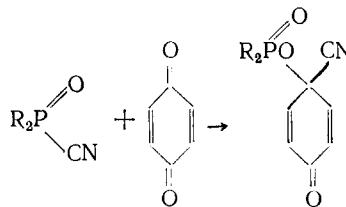


Это превращение можно использовать как метод синтеза фторангидридов фосфорных кислот.

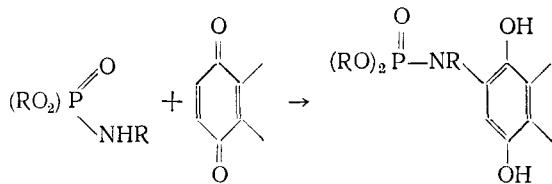
Диалкилфосфорные кислоты не взаимодействуют с 6,7-дихлорхинолин-5,8-хиноном, однако в присутствии ионов переходных металлов реакция протекает. Продуктами катализического процесса являются замещенные хинолинхиноны (LXXII). Активирующее влияние иона металла объясняют увеличением дефицита электронной плотности на атоме С(6), что промотирует замещение хлор-аниона в этом положении на фосфорильную группу [95]:



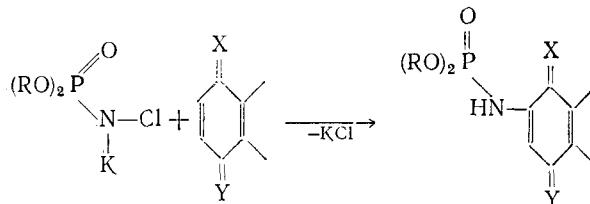
Редкий вариант нуклеофильного присоединения по С=О-связи хинона реализуется в реакции цианидов фосфиновых кислот с *n*-бензохиноном [96]:



Амиды фосфорных кислот, имеющие связь N—H, взаимодействуют с хинонами, образуя фосфорилированные 1,4-аддукты [47]:



Установлено, что аминирование хинониминов достигается действием N-хлорамидофосфатов [97]:



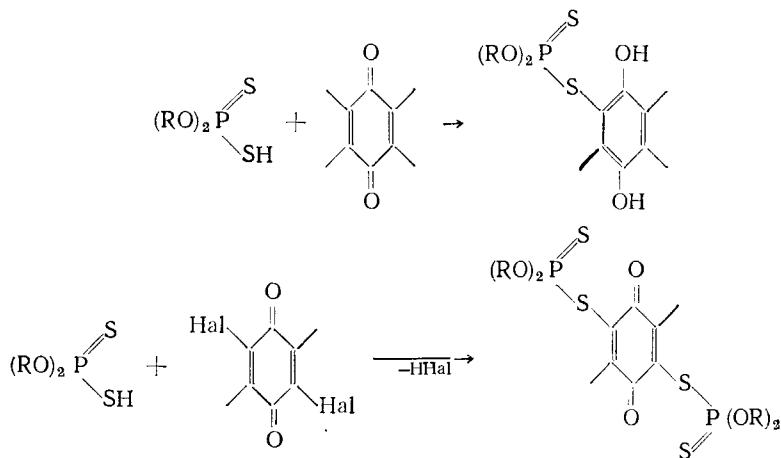
$R=Ar$ ,  $X=NSO_2Ar$ ,  $Y=NSO_2Ar$ ,  $O$

Среди соединений четырехкоординированного атома фосфора серусодержащие фосфаты в реакциях с хинонами изучены наиболее полно и детально, что связано с удобством их препаративного и кинетического исследования.

Взаимодействие дитиофосфатов с хинонами протекает легко и достаточно селективно в отсутствие катализаторов. Продукты реакции могут быть выделены из реакционной смеси количественно, не требуют специальной очистки и их идентификация не представляет трудности. Дитиофосфаты и хиноны являются на редкость подходящими реагентами для кинетических и спектральных исследований. Перечисленные достоинства, а также доступность и стабильность исходных соединений делают реак-

ции дитиокислот фосфора с хинонами незаменимыми объектами для всестороннего и глубокого изучения.

Дитиофосфорные кислоты реагируют с хинонами и их галогенпроизводными по пути присоединения [98] или замещения [99]:



Полученные соединения находят применение в ветеринарии, фармацевтической промышленности, используются как антиоксиданты и инсектициды. Как представители класса дитиофосфатов они характеризуются широким спектром инсектоакарицидной активности, быстрой действия, малым расходом препарата на единицу обрабатываемой площади, отсутствием токсических остатков. Наиболее эффективны эти соединения в борьбе против насекомых, устойчивых к другим фосфорорганическим инсектоакарицидам [100].

Как оказалось, силиловые эфиры дитиокислот фосфора также способны присоединяться к *n*-хинонам; при этом образуются продукты 1,4-присоединения [101].

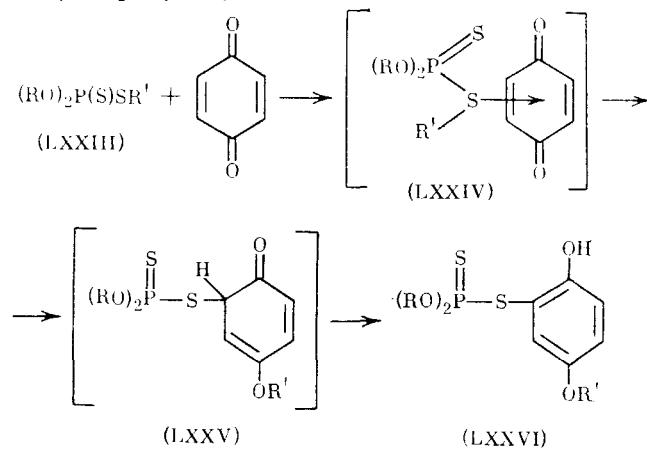
Спектрофотометрическое исследование реакции присоединения дитиокислот фосфора и силилдитиофосфатов к *n*-бензохинону показало, что скорость реакции описывается уравнением второго порядка, первого по каждому из реагентов. Силилдитиофосфаты в гептане менее активны, чем соответствующие кислоты, причем чувствительность реакции к влиянию заместителей у атома фосфора невелика. И если в отдельных группах дитиопроизводных фосфора (фосфаты, фосфонаты, фосфинаты) прослеживается тенденция ускорения реакции с ростом их кислотности, то в целом подобная зависимость отсутствует. Это может быть следствием важной роли не только кислотных, но и нуклеофильных свойств дитиофосфатов в процессе присоединения [103].

Наблюдается заметное увеличение скорости реакции в среде основных растворителей. В корреляционных уравнениях, учитывающих влияние полярности, поляризуемости и специфических свойств среды [102] на скорость взаимодействия O,O-диэтилдитиофосфорной кислоты и ее S- trimetilsiliлового эфира с *n*-бензохиноном, статистически значим лишь вклад нуклеофильной сольватации растворителя [103].

При переходе к средам с выраженным нуклеофильными свойствами реакционная способность силилдитиофосфатов становится сопоставимой со скоростью взаимодействия дитиокислот фосфора.

Чтобы выяснить причину подобных зависимостей, были исследованы дейтериевые кинетические изотопные эффекты (КИЭ) дитиофосфорных кислот и *n*-бензохинона в различных растворителях. Во всех случаях наблюдается «обратный» КИЭ дитиокислот, что свидетельствует о заметном упрочнении связности атома водорода в переходном состоянии стадии переноса протона от фосфорного реагента (LXXIIIa) к *n*-бензохинону и может быть следствием того, что активированный комплекс по своей структуре подобен интермедиату (LXXV) [104].

При использовании дейтерированного *n*-бензохинона КИЭ реакции с дитиофосфатами (LXXIIa, б) в гептане и бензole оказался равным единице, т. е. миграция кольцевого протона осуществляется вслед за лимитирующей стадией реакции. В основных средах (диоксан, ацетонитрил), где величина КИЭ значительно превышает единицу, превращение интермедиата (LXXV) в продукт (LXXVI) становится скоростью определяющим.



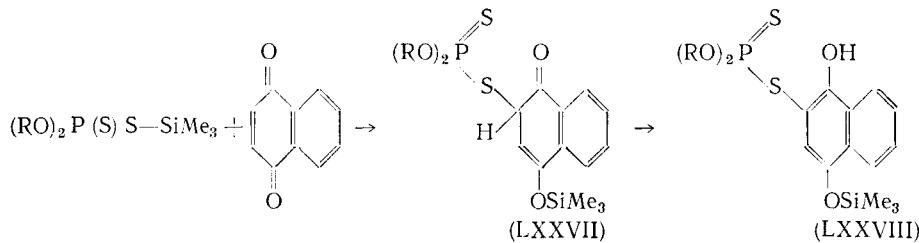
a)  $R' = H(D)$ ; b)  $R' = Si$

Аналогичная картина изменений КИЭ *n*-бензохинона наблюдается и в реакции с O,O-диэтил-S-триметилсилилдитиофосфатом.

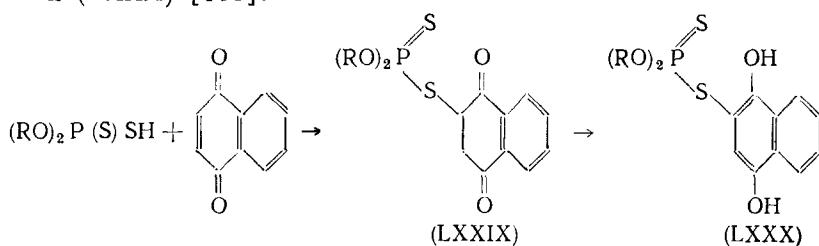
Совокупность рассмотренных данных дает основание полагать, что присоединение дитиоfosфатов к *n*-бензохинону протекает по вышеприведенной схеме. При этом единство механизма взаимодействия дитиокислот фосфора (LXXIIIa) и их S-триметилсилиловых эфиров (LXXIIIb) с хиноном подтверждается наличием корреляции между  $\lg k$  обоих процессов в используемых средах [103].

Исходя из высокой электроноакцепторности *n*-бензохинона [105] и значительной нуклеофильности атома серы дитиофосфатов [106], можно предположить первоначальное образование комплекса *n*—π типа (LXXIV), концентрация и прочность которого, очевидно, невелики, так как спектрально он не фиксируется. Это обстоятельство, в свою очередь, не исключает возможность инверсии начального акта взаимодействия в определенных условиях эксперимента. Далее комплекс эндотермично переходит в интермедиат (LXXV), причем в малоосновных средах этот процесс является скоростью определяющим, и поэтому силилдитиофосфаты менее активны, чем кислоты фосфора. Наличие стадии комплексообразования и реализация позднего лимитирующего переходного состояния делают понятной малую чувствительность скорости реакции к влиянию заместителей у атома фосфора и диэлектрическим свойствам среды [107]. В растворителях с выраженной нуклеофильностью скорость определяющим становится перенос кольцевого протона на карбонильную группу интермедиата (LXXV) → (LXXVI) и реакционная способность силилдитиофосфатов сопоставима со скоростью взаимодействия кислот фосфора.

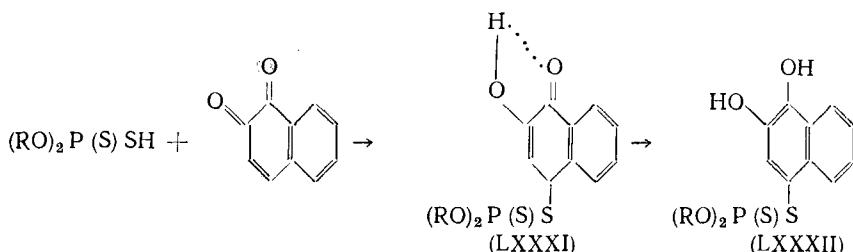
Взаимодействие дитиокислот фосфора и силилдитиофосфатов с 1,4-нафтохиноном протекает по схеме, формально аналогичной реакции с *n*-бензохиноном. В случае силилдитиофосфатов промежуточным является продукт 1,4-присоединения (LXXVII), как и в реакции с *n*-бензохиноном:



Однако из анализа временных измениений ИК-спектров смеси растворов 1,4-нафтохинона и дитиокислоты следует, что первоначально образуется продукт присоединения по C=C-связи хинона (LXXIX), который постепенно превращается в тиофосфорилмеркаптозамещенный дигидрокси-нафталин (LXXX) [108]:



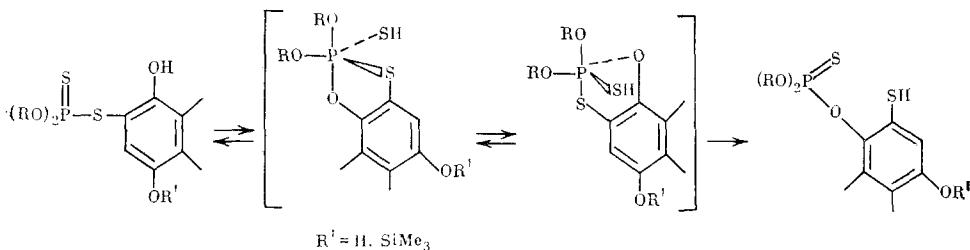
Своеобразно реагируют дитиокислоты фосфора с 1,2-нафтохиноном. Зафиксированный методом ИК-спектроскопии интермедиат (LXXXI) с течением времени изомеризуется в конечный аддукт (LXXXII):



Стабильность енольной формы промежуточного соединения (LXXXI), по-видимому, обусловлена выигрышем в энергии системы за счет образования прочного внутримолекулярного H-комплекса [108].

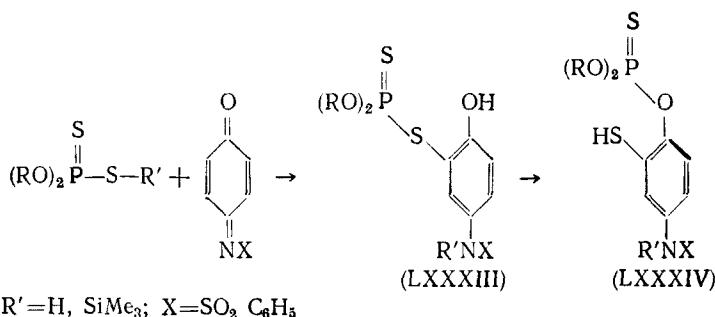
Таким образом, механизм реакций дитиокислот фосфора с хинонами зависит от строения непредельного реагента и заключается в первоначальном присоединении либо по двойной связи C=C, либо по сопряженной системе C=C-C=O; силилдитиофосфаты во всех случаях сначала образуют 1,4-аддукты.

Конечные продукты реакций дитиофосфатов с *n*-хинонами (LXXVI), (LXXVIII), (LXXX) при нагревании способны изомеризоваться в соответствующие монотиофосфаты [103, 107]. Механизм перегруппировки включает промежуточное образование меркаптофосфоранов:

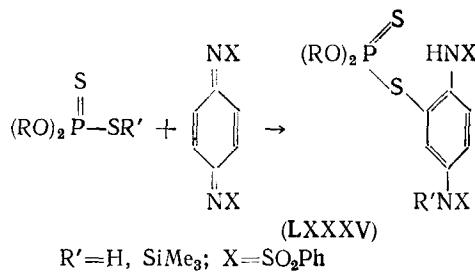


Кинетическое изучение изомеризации [103, 107], протекающей по мономолекулярному механизму, показало, что влияние природы заместителей у атома фосфора определяется совокупностью электронных и стерических факторов и подчиняется правилам «оксифосфорановой концепции» [110].

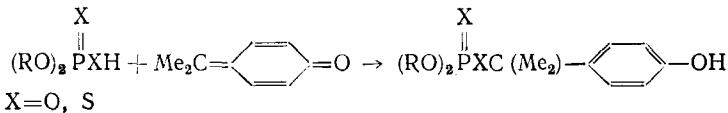
Взаимодействие дитиофосфатов с N-бензолсульфонил-1,4-хинонимином дает 2-гидрокси-5-(N-бензолсульфониламино)фенилдитиофосфаты (LXXXIII), которые изомеризуются в соответствующие монотиофосфаты (LXXXIV):



При переходе к 1,4-хинондииминам реакция прекращается на стадии образования аддукта (LXXXV) [101].



Фосфаты и дитиофосфаты присоединяются также к хинонметидам. В результате реакции получаются 1,6-аддукты [111].



Следует отметить, что с хинонами легко взаимодействуют не только дитиофосфорные кислоты, но и другие органические соединения с подвижным атомом водорода, например, спирты, амины [4, 12, 112, 113], меркаптаны [114, 115], карбоновые [116], сульфиновые, сульфоновые кислоты и их производные [117, 118]. Движущей силой этих процессов является восстановительная ароматизация хиноидных систем.

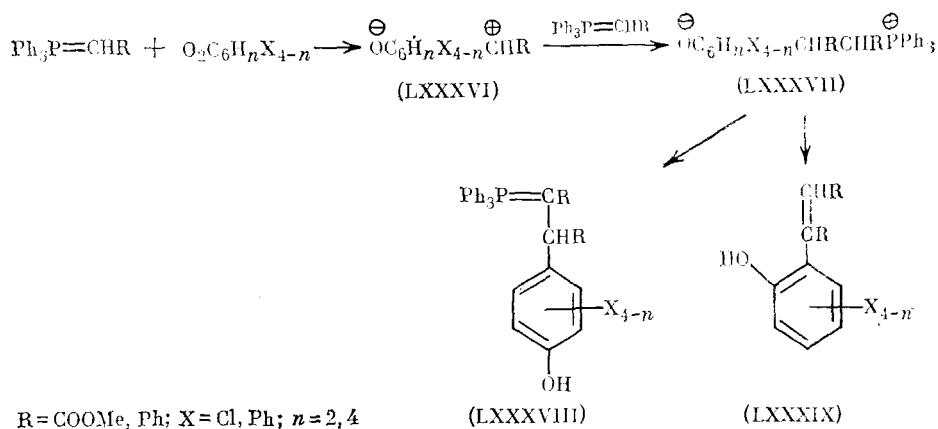
Сравнение реакционной способности фосфитов и фосфатов показывает, что протеканию реакций с хинонами способствует наряду с ароматизацией образование чрезвычайно стабильной связи  $\text{P}=\text{O}$ . Этот фактор обеспечивает энергетику процесса таким образом, что в случае фосфитов осуществляется присоединение в 1,6-положение *n*-хиона.

В целом подобный *Ad*-процесс в химии *n*-хинонов встречается крайне редко и реализуется лишь в некоторых случаях [78, 119, 120].

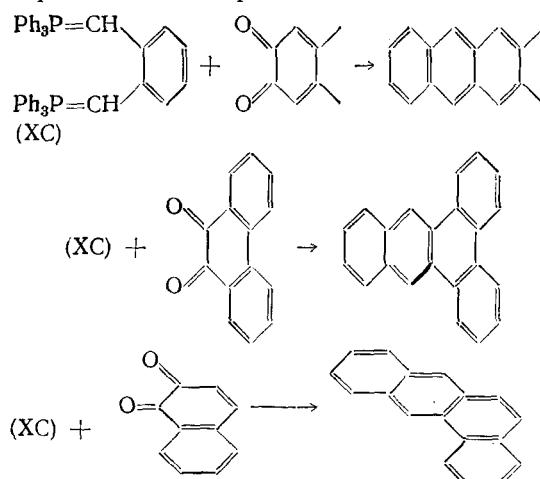
Структура фосфатов исключает возможность образования фосфорильной группы, поэтому их взаимодействие с *n*-хинонами протекает по обычному маршруту и приводит к традиционным, наблюдаемым в большинстве реакций 1,4-аддуктам.

### 3. Реакции фосфоранов с хинонами

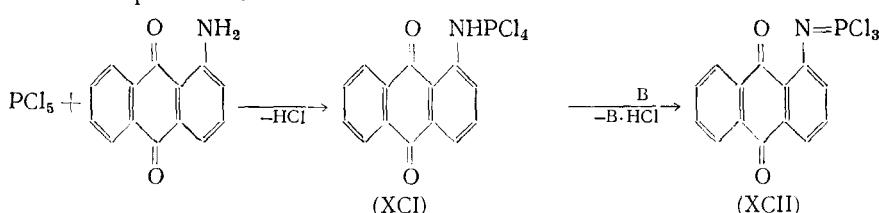
Промежуточными продуктами реакции алкилидентрифенилфосфоранов с *o*- и *n*-хинонами являются хинонметиды (LXXXVI), которые, реагируя с исходным фосфораном, дают нестабильные бетаины (LXXXVII). В зависимости от заместителей в фосфорановой части и в ядре бетаины (LXXXVII) переходят в таутомер (LXXXVIII), либо распадаются по Гофману с образованием олефина (LXXXIX) [121].



Реакцию *o*-фенилен-*bis*-метиленфосфорана (ХС) с *o*-хинонами можно использовать как метод одностадийного синтеза сложных карбоциклических соединений ароматического ряда [122].



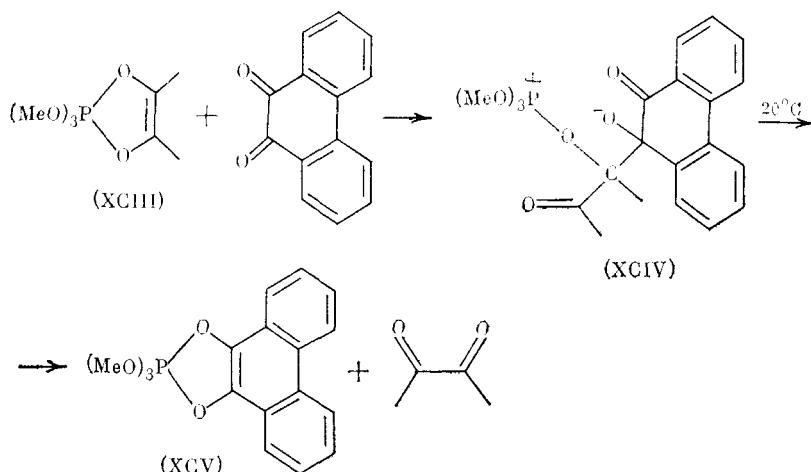
Представляет интерес взаимодействие пятихлористого фосфора с 1-аминоантрахиноном. В реакции образуется N-тетрахлорфосфор-1-аминоантрахинон (ХСІ) — кристаллическое вещество, не изменяющееся при длительном хранении:



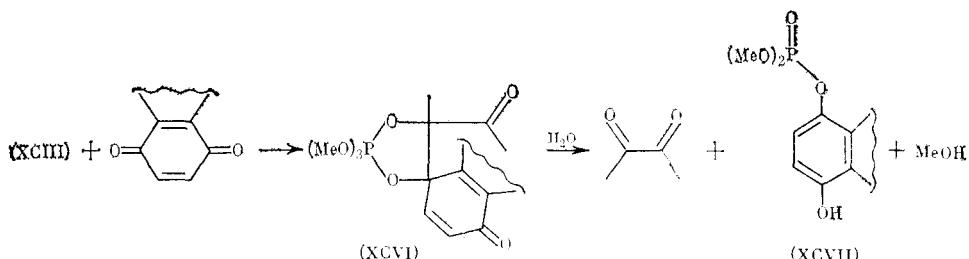
Ранее аминотетрахлорфосфораны типа  $\text{RNHPCl}_4$  постулировались как промежуточные соединения в реакциях фосфорилирования разнообразных аминов пятихлористым фосфором. Однако в индивидуальном состоянии они выделены не были. N-Тетрахлорфосфор-1-аминоантрахинон — первый представитель подобных соединений. Устойчивость его, возможно, связана со стабилизацией за счет внутримолекулярной водородной связи. Действием третичных оснований фосфоран (ХСІ) переводится в трихлорфосфазантрахинон (ХСІІ) [123].

Диоксафосфолен (ХСІІІ), получаемый по реакции триметилфосфита с диацетилом, способен реагировать с фенантренхиноном. Полагают, что фосфолен (ХСІІІ), обладая высокой фосфорилирующей активностью, атакует карбонильную группу фенантренхинона, в результате чего обра-

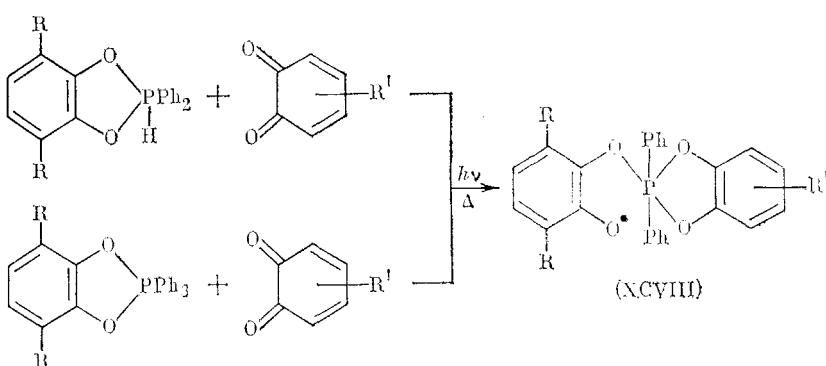
зуется биполярный аддукт (XClIV) [124]. При температуре 20°C аддукт (XClIV) распадается, конечными продуктами реакции являются диацетил и фосфоран (XCV):



Реакция фосфолена (XClIII) с *n*-хинонами ведет к образованию неустойчивых выше 20°C фосфорановых аддуктов (XCVI), гидролиз которых дает *n*-оксиарилдиметилфосфаты (XCVII) [124, 125]:



Взаимодействие [3,6-ди(*трет*-бутил)фенилendiокси]-1,2]дифенилфосфорана с *o*-хинонами при действии УФ-облучения дает радикальные частицы (XCVIII), полученные также в реакциях с участием [3,6-ди(*трет*-бутил)фенилendiокси]трифенилфосфорана [126]:



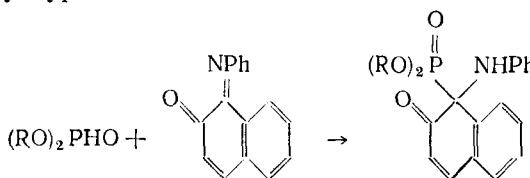
*R* = *m p m* - Bu

Из рассмотренного материала следует, что реакции фосфоросодержащих реагентов с хинонами и хиноидными системами часто приводят к нетривиальным, а порой и неожиданным результатам. Знание таких реакций, безусловно, обогащает теоретическую органическую химию, открывает пути синтеза уникальных по строению, ранее недоступных соединений, а также предоставляет неограниченные возможности получения

разнообразных веществ с практически ценными свойствами: полимерных материалов, биологически активных соединений, лекарственных препаратов.

\* \* \*

За время подготовки рукописи к печати в литературе появилось несколько интересных публикаций, посвященных взаимодействию фосфорорганических соединений с хинонами. В работах [127, 128] изложены результаты исследования реакции диалкилфосфитов с пространственно-затрудненными *n*-хинонами. Взаимодействие происходит как обычное в таких случаях присоединение в 1,6-положение *n*-хинона с образованием аддуктов фосфатной структуры. Авторы [129] обнаружили необычную реакцию диалкилфосфитов сmonoанилом *o*-нафтохинона. Вместо ожидаемого присоединения по системе сопряженных связей анила  $X=C-C=Y$ , где  $X=C, O, N; Y=O, N$ , с образованием фосфатов реализуется реакция с раскрытием связи  $C=N$ , ведущая к образованию аддуктов фосфонатной структуры:



Аналогичный разрыв связи  $C=N$  с сохранением остальной части молекулы зафиксирован при взаимодействии диалкилфосфитов с анилом пространственно-затрудненного хинона [128]. В двух работах исследованы радикальные процессы с участием хиноидных и фосфоросодержащих реагентов [130, 131]. Лоуссон сообщил о новой реакции популярного в настоящее время в химии ФОС «реактива Лоуссона», который при взаимодействии с замещенными и незамещенными *n*-хинонами бензольного, нафталинового и антраценового рядов в некоторых случаях образует фосфоросодержащие циклические продукты нового типа [132]. Показано [133], что гидразиды фосфорных кислот реагируют с *n*-бензохиноном в двух направлениях: с образованием продуктов окисления — восстановления и конденсации. Реализация того или иного пути реакции зависит от условий проведения эксперимента [133]. В работе [134] сообщается о продуктах взаимодействия пентахлорида фосфора с *n*-бензохиноном.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Beg M. A. A., Siddiqui M. S. Pakistan J. Sci. and Ind. Res., 1970, v. 12, p. 334.
2. Duthaler R. O., Lyle P. A., Heuberger Ch. Helv. Chim. Acta, 1984, v. 67, p. 1406.
3. Ramirez F. Pure Appl. Chem., 1964, v. 9, p. 337.
4. Grudmann Ch. In: Methoden der organischen Chemie (Houben — Weyl). B. VII/3a. Stuttgart: Georg Thieme, 1977, S. 496, 643.
5. Campbell I. G. M., Stevens J. D. R. Chem. Commun., 1966, p. 505.
6. Нифантьев Э. Е. Химия фосфорорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1971.
7. Нифантьев Э. Е. Химия гидрофосфорильных соединений. М.: Наука, 1983, с. 104.
8. Пурдела Д., Вышану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972, с. 140.
9. Кирби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора. М.: Мир, 1971.
10. Левин Я. А., Воркунова Е. И. Гомолитическая химия фосфора. М.: Наука, 1978, с. 191.
11. Grudmann Ch. Methoden der organischen Chemie (Houben — Weyl). B. VII/3b. Stuttgart: Georg Thieme, 1979, S. 170.
12. Patai S. The Chemistry of Quinoid Compounds. Pt 1. L.: John Wiley, 1974, p. 413.
13. Хайдсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М.: Мир, 1967, с. 222.
14. Кутырев Г. А., Черкасов Р. А. Успехи химии, 1984, т. 53, с. 1675.
15. Kneap Th. A., Bichelhaupt F. Tetrahedron, 1983, v. 39, p. 3189.
16. Hoinicke J., Tzschach A. Tetrahedron Letters, 1983, v. 24, p. 5481.
17. Lucken E. A. C., Ramirez F., Catto V. P., Ruhm D., Derschowitz S. Tetrahedron, 1966, v. 22, p. 637.
18. Lucken E. A. C. J. Chem. Soc., 1963, p. 5123.
19. Пат. США 4093650 (1976); РЖХим, 1979. 4Н173.

20. Ramirez F., Derschowitz S. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 5614.
21. Ramirez F., Ruhm D., Smith C. P. Tetrahedron, 1965, v. 21, p. 1941.
22. Листван В. Н. Журн. общ. химии, 1983, т. 53, с. 1925.
23. Horner L., Schmelzer H.-G. Chem. Ber., 1961, B. 94, S. 1326.
24. Пат. США 3387004 (1968); С. А., 1968, v. 69, 77481.
25. Пудовик А. Н., Романов Г. В., Пожидаев В. М. Журн. общ. химии, 1977, т. 47, с. 1910.
26. Пат. США 3644530 (1968); РЖХим, 1972, 23Н160.
27. Пудовик А. Н., Романов Г. В., Пожидаев В. М. Журн. общ. химии, 1978, т. 48, с. 696.
28. Satge J., Courret C., Escudie J. Compt. rend. C, 1970, v. 270, p. 351.
29. Пудовик А. Н., Романов Г. В., Назмутдинов Р. Я. Журн. общ. химии, 1979, т. 49, с. 1942.
30. Пудовик А. Н., Романов Г. В., Пожидаев В. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 1660.
31. Магдеев И. М., Левин Я. А., Иванов Б. Е. Журн. общ. химии, 1972, т. 42, с. 2415.
32. Koda K., Gomi H., Ioschifuiji M., Inamoto N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 2453.
33. Газизов Т. Х., Кубардин А. М., Гороховская И. В., Пудовик А. Н. Журн. общ. химии, 1978, т. 48, с. 2374.
34. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971, с. 27.
35. Muller E., Eggenspreger H., Teissier B., Scheffler K. Z. Naturforsch., 1963, B. 18b, S. 984.
36. Арбузов Б. А., Полежаева Н. А., Виноградова В. С. Докл. АН СССР, 1971, т. 201, с. 91.
37. Meek J. S., Koh L. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 153.
38. Пат. США 3725510 (1973); РЖХим, 1974, 5Н154.
39. Ogilvie K. K., Beaucade S. L., Theriault N., Entwistle D. W. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1277.
40. Szewczyk J., Lejczak B., Kafarski P. Synthesis, 1982, p. 409.
41. Dobler M., Keller-Schierlein W. Helv. Chim. Acta, 1977, v. 60, p. 178.
42. Сондерс Б. Химия и технология органических соединений фосфора и фтора. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 259.
43. Пат. Японии 5649332 (1981); РЖХим, 1982, 9С446.
44. Пат. Японии 2352 (1971); РЖХим, 1971, 22С338.
45. Горелик М. В. Химия антрахинонов и их производных. М.: Химия, 1983, с. 124.
46. Reetz F. T. Пат. США 2935518 (1960); С. А., 1960, v. 54, 19598.
47. Denhey D. B., Pendse A. D. Phosphorus and Sulfur, 1978, v. 5, p. 249.
48. Mosby W. L., Silva M. L. J. Chem. Soc., 1965, p. 2727.
49. Sidky M. M., Mahran M. R., El-Khoshmeh Y. O. Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 47.
50. Шермолович Ю. Г., Мирковский Л. Н., Котельцiv Ю. А., Колесников В. Т. Журн. общ. химии, 1980, т. 50, с. 811.
51. Sidky M. M., Zayed M. F. Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 5157.
52. Авдеенко А. П., Кошечко В. Г. Журн. общ. химии, 1974, т. 44, с. 1459.
53. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Ильясов А. В., Нестеренко В. Д., Мухтаров А. Ш., Аношина Н. П. Там же, 1973, т. 43, с. 1451.
54. Коновалова И. В., Бурнаева Л. А., Каишанова Н. М., Пудовик А. Н. Там же, 1982, т. 52, с. 1965.
55. Сосонкин И. М. В сб.: Механизмы гетеролитических реакций. М.: Наука, 1976, с. 106.
56. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Нестеренко В. Д., Ильясов А. В., Кондрашина В. З., Морозов В. И. Журн. общ. химии, 1976, т. 46, с. 1964.
57. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Нестеренко В. Д., Гольдфарб Э. И. Там же, 1974, т. 44, с. 1014.
58. Ogata J., Jamashita M. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 3423.
59. Клинов Е. С., Бумбер А. А., Охлобыстин О. Ю. Журн. общ. химии, 1983, т. 53, с. 1739.
60. Sidky M. M., Zayed M. F., El-Kateb A. A., Hennawy I. T. Phosphorus and Sulfur, 1981, v. 9, p. 343.
61. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Замалетдинова Г. И. Журн. общ. химии, 1972, т. 42, с. 2577.
62. Пудовик А. Н., Кубардин А. М., Пашинкин А. П., Сударев Ю. И., Газизов Т. Х. Там же, 1974, т. 44, с. 522.
63. Кутырев А. А., Москва В. В. Там же, 1983, т. 53, с. 2398.
64. Лапкин И. И., Поварницина Т. Н., Двинских В. В., Рогозина Е. Н. Журн. общ. химии, 1984, т. 54, с. 1114.
65. Florjanczyk Z., Szymanska-Zachara E. J. Organomet. Chem., 1983, v. 259, p. 127.
66. Peet W. G., Tam W. Chem. Commun., 1983, p. 853.
67. Гурьянова Е. Н., Муравлянский Д. В., Ромм И. П., Свиридов В. Д., Шифрина Р. Р. Журн. общ. химии, 1984, т. 54, с. 817.
68. Retting G., Latscha H. P. Z. Naturforsch., 1983, B. 35b, S. 399.
69. Sidky M. M., Mahran M. R., Abdou W. M. Phosphorus and Sulfur, 1983, v. 15, p. 129.
70. Клинов Е. С., Лобанов А. В., Абакумов Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 2028.
71. Прокофьев А. И., Касымбекова З. К., Бубнов Н. Н., Соловьевников С. П., Кабачник М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1275.

72. Wrighton M. S., Ginley D. S. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 2065.
73. Сарбасов К., Туманский Б. Л., Соловьевников С. П., Бубнов Н. Н., Прокофьев А. И., Кабачник М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 550.
74. Кабачник М. И., Бубнов Н. Н., Соловьевников С. П., Прокофьев А. И. Успехи химии, 1984, т. 53, с. 487.
75. Соловьевников С. П., Сарбасов К., Туманский Б. Л., Бубнов Н. Н., Прокофьев А. И., Кабачник М. И. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, с. 893.
76. Юделевич В. И., Соколов Л. Б., Ионин Б. И. Журн. общ. химии, 1976, т. 46, с. 2394.
77. Юделевич В. И., Соколов Л. Б., Ионин Б. И. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 92.
78. Воронков М. Г., Ионин Б. И. В сб.: Химия и применение фосфорорганических соединений. Тр. II конф. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 203.
79. Шепелева Е. С., Санин П. И. Там же, с. 207.
80. Арбузов Б. А., Полежаева Н. А., Виноградова В. С. Изв. АН СССР. ОХН, 1960, с. 1218.
81. Богданов С. В., Марочкин С. В. Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1960, т. 5, с. 713.
82. Батюг В. А., Сергеев Г. Б., Сапрыкина Т. Н., Сергеев Б. М. Деп. ВИНТИ, № 213-78, М., 1979. РЖХим, 1978, 9Ж316.
83. Mahran M. R., Abdou W. M., Hafez T. S. Egypt. J. Chem., 1981 (1982), v. 24, № 4—6, p. 337.
84. Sidky M. M., Abdou W. M. Ibid., 1982 (1983); v. 25, N 4, p. 397.
85. Трутнева Е. К., Левин Я. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 1684.
86. Roberts B. F., Ingold K. U. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 3228.
87. Насиров Р. Н., Туманский Б. Л., Малышева Н. А., Карданов Н. А., Годовиков Н. А., Бубнов Н. Н., Прокофьев А. И., Соловьевников С. П., Кабачник М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, с. 420.
88. Sidky M. M., Mahran M. R., Zayed M. F. Phosphorus and Sulfur, 1981, v. 9, p. 337.
89. Титов Е. А., Абдеенко А. П., Мех А. Я. Журн. общ. химии, 1972, т. 42, с. 2577.
90. Жунгесету Г. И., Влад Л. А. Юглон и родственные 1,4-нафтохиноны. Кишинев: Штиинца, 1978, с. 6.
91. Bäuerlein E., Wieland Th. Chem. Ber., 1969, B. 102, S. 1299.
92. Chmielewska I. Biochim. et biophys. acta, 1960, v. 39, p. 170.
93. Беляев Е. Ю., Загородский Е. И., Субоч Г. А. Журн. орган. химии, 1984, т. 20, с. 1116.
94. Kosolapoff G. M., Maier L. Organic Phosphorus Compounds, v. 6, ch. 19. N. Y.—L.—Sydney—Toronto: Wiley—Inter. Sci., 1973, p. 321.
95. Clark V. M., Hutchinson D. W., Lyons A. R., Roschnik R. K. J. Chem. Soc., C, 1969, p. 233.
96. Horner L., Gehring R. Phosphorus and Sulfur, 1981, v. 12, p. 75.
97. Кремлев М. М., Безверхий Н. П., Харченко А. В., Шапошников С. И., Ивонин С. А. Деп. в УкрНИИХТИ, № 961-84, Днепропетровск, 1984. РЖХим, 1984, 18Ж148.
98. Пат. Бельгии 619334 (1962); С. А., 1963, v. 59, 11382.
99. Пат. ФРГ 1167836 (1964); С. А., 1964, v. 60, 1841.
100. Грапов А. Ф., Мельников Н. Н. Журн. Всесоюз. хим. об-ва Д. И. Менделеева, 1984, т. 26, с. 40.
101. Кутырев Г. А., Кутырев А. А., Исламов Р. Г., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, с. 601.
102. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977, с. 106.
103. Кутырев А. А. Дис. на соискание уч. степени канд. хим. наук. Казань: КГУ, 1981.
104. Melander L. Acta Chem. Scand., 1971, v. 25, p. 3821.
105. Нагакура С., Накадзима Т. Введение в квантовую химию. М.: Мир, 1982, с. 260.
106. Черкасов Р. А. Дис. на соискание уч. степени докт. хим. наук. Казань: КГУ, 1975.
107. Kutyrev G. A., Kutyrev A. A., Cherkasov R. A., Pudovik A. N. Phosphorus and Sulfur, 1982, v. 13, p. 135.
108. Кутырев Г. А., Исламов Р. Г., Лыгин А. В., Ягфарова Л. М., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Журн. общ. химии, 1983, т. 53, с. 1005.
109. Прокофьев А. И., Провоторова Н. П., Карданов Н. А., Бубнов Н. Н., Соловьевников С. П., Еришов В. В., Кабачник М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1865.
110. Ramirez F., Ugi I. Bull. Soc. chim. France, 1974, p. 453.
111. Пудовик А. Н., Гурьянова И. В., Ишмаева Э. А. В сб.: Реакции и методы исследования органических соединений. М.: Химия, 1968, т. 19, с. 77.
112. Kitayama J., Saito T. J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem., 1980, p. 1309.
113. Kaltayev H.-J. Arch. Pharm., 1979, B. 312, S. 230.
114. Сазерленд И. О. Общая органическая химия. М.: Химия, 1982, т. 3, с. 572.
115. Thomson R. H., Worthington R. D. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1980, p. 282.
116. Horak V., Mannig W. B. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 120.
117. Бурмистров С. И., Торопин Н. В., Бурмистров К. С. Вопр. химии и хим. технол. Харьков, 1980, № 61, с. 36.
118. Пат. Японии 5731718 (1983); РЖХим, 1984, 19Н136.
119. Shudo K., Orihara Y., Ohta T., Okamoto T. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 943.
120. Пудовик А. Н., Романов Г. В., Лапин А. А. Журн. общ. химии, 1976, т. 46, с. 1409.
121. Lang H.-J. Diss., Dokt. Naturwiss. Erlangen-Nürnberg: Friedrich-Alexander. Univ., 1969. РЖХим, 1970, 1Ж503.
122. Nicolaides D. N., Litinas K. E. J. Chrm. Res. Microfiche, 1983, № 6—7, p. 0658.

123. Шермолович Ю. Г., Влязло Р. И., Марковский Л. Н. Журн. общ. химии, 1978, т. 48, с. 539.
124. Ramirez F. Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 2443.
125. Ramirez F., Kugler H. J., Smith C. P. Tetrahedron, 1968, v. 24, p. 1931.
126. Прокофьев А. И., Прокофьева Т. И., Белостоцкая И. С., Бубнов Н. Н., Солодовников С. П., Ершов В. В., Кабачник М. И. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, с. 340.
127. Мукменева Н. А., Кацырова В. Х., Москва В. В., Москва Н. А. Журн. общ. химии, 1985, т. 55, с. 695.
128. Павличенко М. Г., Иванов Б. Е., Пантух Б. И., Елисеенков В. Н., Гершанов Ф. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, с. 1909.
129. Sidhy M. M., Mahran M. R. H., Abdou W. M., Hafez T. S. Egypt. J. Chem., 1984, v. 27, p. 809.
130. Alkerti A., Hudson A., Pedulli G. F., McGimpsey W. G., Wan Jeffrey K. S. Canad. J. Chem., 1985, v. 63, p. 917.
131. Свиридов Б. Д., Порхун В. И., Сердобов М. В., Рябокобылко Ю. С., Адалова Г. М., Попонова Р. В. Журн. общ. химии, 1986, т. 56, с. 1268.
132. Lawesson S.-O. Bull. Soc. chim. France, 1986, N 2, p. 283.
133. Кутырев А. А., Овруцкий Д. Г., Москва В. В. Журн. общ. химии, 1986, т. 56, с. 1185.
134. Кутырев А. А., Фомин С. Г., Москва В. В. Там же, 1986, т. 56, с. 1908.

Казанский химико-технологический институт  
им. С. М. Кирова