

УДК 547.341

## ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ АЛЛЕНЫ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА

*Хусаинова Н. Г., Пудовик А. Н.*

Систематизированы литературные данные по методам получения фосфорсодержащих алленов. Обсуждено своеобразие химического поведения фосфорилалленов при взаимодействии с электрофильными аддендами, в том числе рассмотрено новое направление реакции, которое приводит к пятичленным гетероциклам, содержащим атом фосфора непосредственно в кольце. Обзор включает также работы по нуклеофильному присоединению к фосфорилалленам и их изомеризации.

Библиография — 146 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	975
II. Методы получения	975
III. Свойства фосфорилированных алленов	981

### I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы достигнуты значительные успехи в синтезе и исследовании химического поведения фосфорилсодержащих алленов. Повышенная реакционная способность фосфорилалленов позволяет синтезировать на их основе разнообразные, часто труднодоступные другими путями, функциональнозамещенные непредельные органические соединения фосфора открытой и циклической структур, перспективные для использования их в качестве пестицидов, лекарственных препаратов, мономеров для получения пластмасс и т. д. С другой стороны, особенности электронной структуры фосфорилалленов, в которых кумуленовая группа с ортогональными  $\pi$ -орбиталями и различной гибридизацией атомов углерода ( $sp^2$ -гибридизация крайних и  $sp$ -гибридизация среднего атомов углерода) соединена с электроноакцепторной фосфорильной группой, проявляются в физических и химических свойствах рассматриваемых соединений, что делает их удобным объектом для изучения взаимосвязи между электронным строением, пространственной структурой и реакционной способностью.

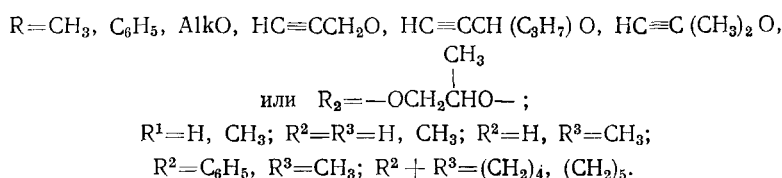
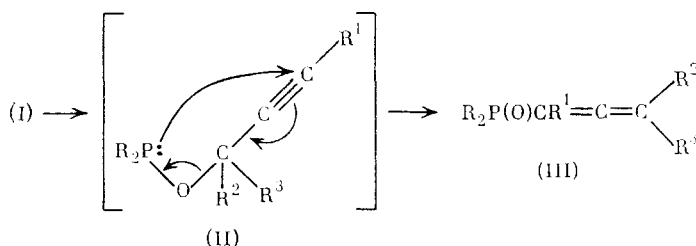
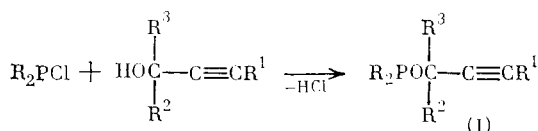
В обзоре по химии ацетиленовых и диеновых фосфорорганических соединений (1967 г.) упоминалось лишь семь алленилфосфонатов [1]; с тех пор синтезировано более двухсот фосфорсодержащих производных алленового ряда. Нам представлялось интересным и своевременным обобщить имеющиеся сведения по методам получения алленовых производных четырехкоординированного пентавалентного фосфора. В настоящем обзоре рассмотрены также некоторые физические характеристики фосфорилалленов, их изомеризация, реакции с нуклеофильными и электрофильными реагентами, с производными трехвалентного фосфора. Исследования по 1,3-диполярному циклоприсоединению к фосфорилированным алленам отражены ранее в обзоре [2].

### II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

#### 1. Ацетилен-алленовая перегруппировка пропаргиловых фосфитов и фосфинитов

Алленовые производные четырехкоординированного фосфора стали доступными с открытием ацетилен-алленовой перегруппировки пропаргиловых эфиров фосфористых и фосфинистых кислот, которые по-

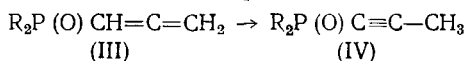
лучаются из хлорангидридов кислот трехвалентного фосфора и ацетиленовых спиртов в присутствии аминов [3—10]:



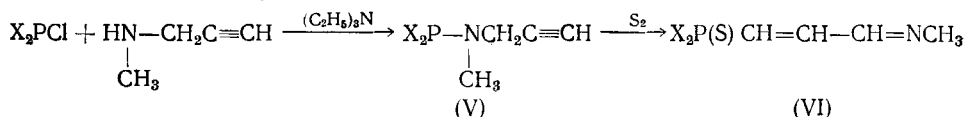
Как полагают авторы [3, 10, 11], перегруппировка первоначально образующегося пропаргильного фосфита (фосфинита) (I) в алленилфосфонат (III) протекает внутримолекулярно по типу  $S_N1$ -реакций через пятицентровое циклическое переходное состояние (II) за счет выигрыша энергии, связанного с изменением координации атома фосфора  $P(III) \rightarrow P(IV)$ . Изомеризацию (I) в (II) рассматривают и как разновидность реакции Арбузова, протекающей с участием галогенфосфитов [12].

Высокая стереоспецифичность ацетилен-алленовой перегруппировки, подтвержденная экспериментально на примере взаимодействия оптически чистого  $R(+)$ -2,2,6,6-тетраметил-4-гептин-3-ола с треххлористым фосфором, приводящего после гидролиза к оптически чистой  $R(-)$ -1,3-ди(трет-бутил)-1,2-пропадиенилфосфоновой кислоте, позволила Макомберу считать возможным для этих реакций механизм согласованного 3,2-сигматропного сдвига [13, 14].

Образующийся алленилфосфонат (III) далее может изомеризоваться в соответствующее ацетиленовое производное (IV) [6, 7]:



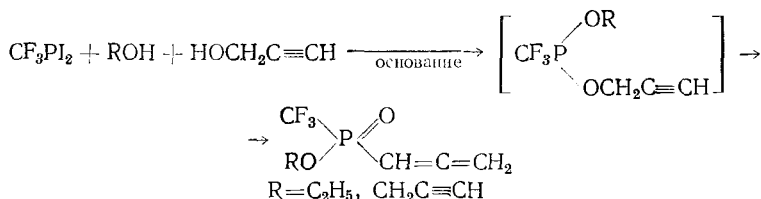
Конечный результат реакции определяется условиями ее проведения, способом обработки реакционной смеси и наличием заместителей в пропаргильном радикале [8, 10]. Образование пропаргилфосфитов (I) на первой стадии было подтверждено их выделением в индивидуальном виде [8, 10, 15, 16]. Следует отметить, что если пропаргилфосфиты и пропаргилтиофосфиты [17, 18] легко перегруппировываются в алленовые производные четырехкоординированного фосфора, то их азотные аналоги (V) более устойчивы [19]:



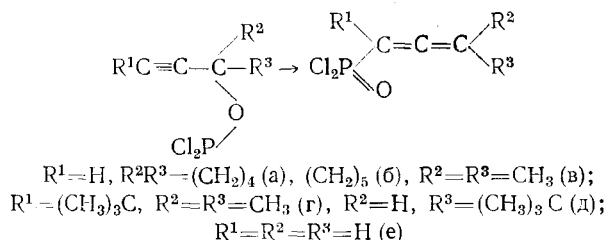
Изомеризации (V)  $\rightarrow$  (VI) подвергаются лишь фосфины, где  $X = C_2H_5, C_6H_5$ .

Скорость перегруппировки (I) в (III) в значительной мере зависит от характера заместителей у атома фосфора и у  $\alpha$ -углеродного атома пропаргильного радикала. Так, пропаргилфосфинит (I), образующийся при взаимодействии диэтилхлорфосфина с пропаргильным спиртом, через несколько часов изомеризуется практически нацело с образова-

ем алленовой окиси фосфина [20]. Пропаргильные эфиры кислот трехвалентного фосфора, содержащие трифторметильные группы, также очень легко изомеризуются в алленовые соединения [21]:



$\alpha$ -Метил- $\alpha$ -этилпропаргилпирокатехинфосфит, как и другие фосфиты, содержащие  $\alpha,\alpha$ -дизамещенную пропаргильную группу, не удается выделить в индивидуальном виде вследствие быстрой перегруппировки их в соответствующие фосфорилаллены [22]. Оптимальным условием перегруппировки пропаргилдихлорфосфита является десятидневное хранение его при комнатной температуре [16]. Изомеризацию дейтерированного пропаргилдихлорфосфита в дихлорангидрид  $\alpha$ -дейтероалленилфосфоновой кислоты проводили при нагревании в бензоле при 60—70° в течение 12 ч [23]. Пропаргил- и  $\alpha$ -метилпропаргилдихлорфосфиты изомеризуются в дихлоралленилфосфонаты медленнее по сравнению с  $\alpha,\alpha$ -диметилпропаргилдихлорфосфитом, ацетилен-алленовая перегруппировка которого в хлорангидрид 3-метил-1,2-бутадиенилфосфоновой кислоты протекает особенно легко [12]. Скорость перегруппировки ацетиленовых дихлорфосфитов в алленилфосфонаты существенно зависит от заместителей  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ :

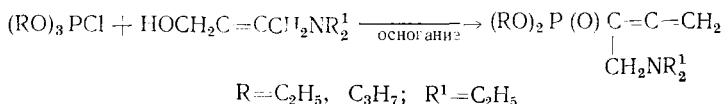


и меняется в ряду:  $\text{а} > \text{б} > \text{в} > \text{г} > \text{д} > \text{е}$  [13, 14]. Образующиеся при этом дихлорангидриды алленилфосфоновых кислот являются удобными исходными для синтеза соответствующих эфиров [12, 14], дифторангидридов [16], кислот [13, 14, 24]. Из дихлорангидрида 3-метил-1,2-бутадиенилфосфоновой кислоты и иодистого метилмагния получена окись диметил-3-метил-1,2-бутадиенилфосфина [25, 26]. Следует отметить, что

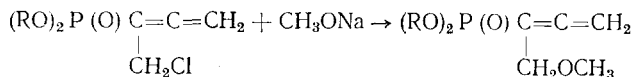
дихлорангидриды алленилфосфоновых кислот  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CR}^1=\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{R}^2 \\ \diagup \\ \text{R}^3 \end{array}$

могут быть получены также из пропаргильных спиртов и треххлористого фосфора, с использованием интенсивного тока азота для удаления образующегося хлористого водорода из реакционной смеси [14]. Дихлорангидриды алленилфосфоновых кислот могут быть получены и при кипячении соответствующих ацетиленовых спиртов в избытке треххлористого фосфора, либо действием хлористого водорода на амиды 1,2-алкадиенилфосфоновых кислот [27].

При введении соответствующих заместителей в ацетиленовые спирты можно получать фосфорилированные аллены с алкильными, арильными [28—32], а также с различными функциональными группами у углеродных атомов С(1) и С(3) кумулена. Так, галогенпропаргильные спирты с галогенпроизводными кислот трехвалентного фосфора образуют  $\alpha$ -галогеналленилфосфонаты [33, 34] и соответствующие фосфиноксиды [35, 36]. Продукты взаимодействия диалкилхлорфосфитов с 4-*N*, *N*-диалкиламино-2-бутин-1-олами претерпевают термическую изомеризацию с образованием диалкиламинометилзамещенных 1,2-пропандиенилфосфонатов [37]:

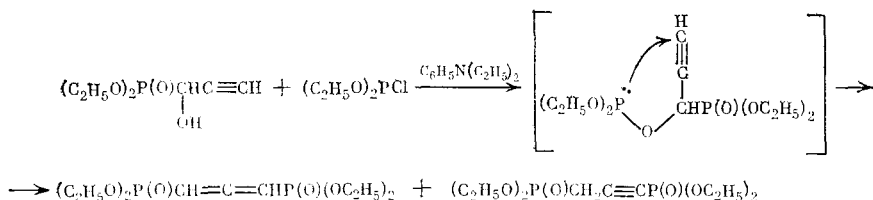


Диалкиловые эфиры 1-хлор-2,3-бутадиенил-2-фосфоновой кислоты [38] неустойчивы и в индивидуальном состоянии не выделены. Образование их установлено спектроскопически и по их химическим превращениям. При введении метилата натрия в реакционную смесь хлор замещается на алкоксигруппу с образованием эфиров 1-метокси-2,3-бутадиенил-2-фосфоновых кислот [39]:



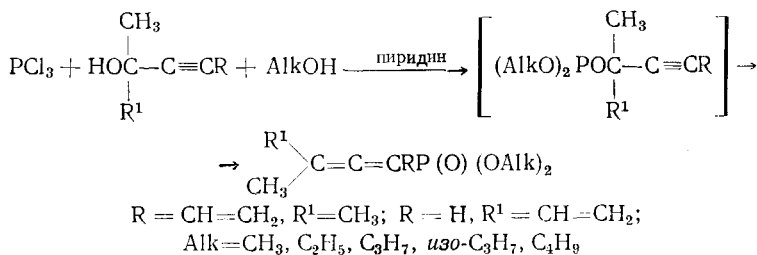
Последние были получены также встречным синтезом — ацетиленалленовой перегруппировкой продуктов взаимодействия 4-метокси-2-бутин-1-ола с диалкилхлорфосфитами [39]. В результате ацетилен-алленовой изомеризации соответствующих ацетиленовых фосфитов, образующихся при действии треххлористого фосфора на монометилловые эфиры ацетиленовых гликолей в присутствии пиридина, получены дихлорангидриды 1-метокси-2,3-алкадиенил-2-фосфоновых кислот [40]. Взаимодействием дихлорангидридов 1-метокси-2,3-алкадиенил-2-фосфоновых кислот с алкилмагнигийгалогенидами синтезированы окиси диалкил(1-метокси-2,3-алкадиенил-2)фосфинов [40].

При взаимодействии 1-окси-2-пропинилфосфонового эфира с диэтилхлорфосфитом получена смесь алленового и ацетиленового дифосфонатов [41]:

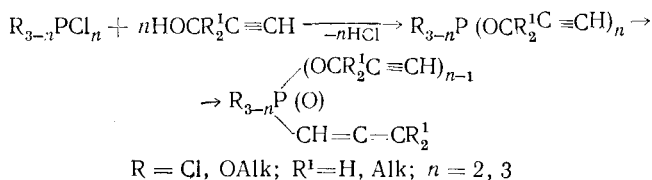


Эфиры алленилтиофосфиновых кислот получены изомеризацией продуктов взаимодействия диалкилхлорфосфитов с пропаргиловыми тиолами [17, 18].

Диалкиловые эфиры 1- и 3-винилзамещенных алленилфосфоновых кислот образуются при действии треххлористого фосфора на винилацетиленовые спирты, с последующей ацетилен-алленовой изомеризацией промежуточных смешанных фосфитов [32, 33]

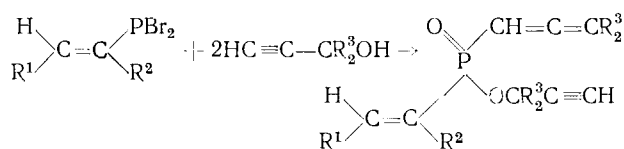


Замещая атомы галогенов в соответствующих галогенопроизводных трехвалентного фосфора на остатки ацетиленовых спиртов, можно синтезировать высоконепредельные фосфорилаллены [3, 4, 42]:



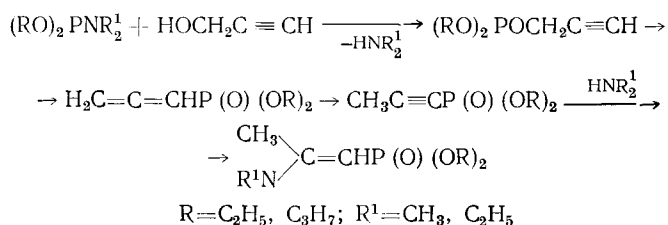
Реакции дибромангидридов алкенилфосфонистых кислот с ацетилен-фосфиновыми кислот [43, 44]:

новыми спиртами протекают с быстрой ацетилен-алленовой изомеризацией продуктов, приводя к моноалкиниловым эфирам алкенил(алле-

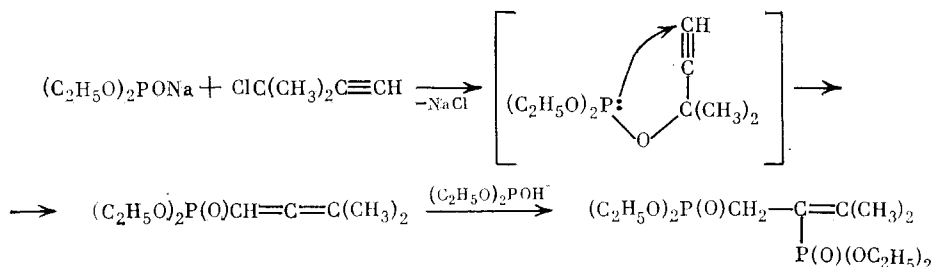


О-Алкилалленилхлорфосфонаты [44] и О-алкилдиэтиламиноалленилфосфонаты [45] получены из пропаргильных спиртов и соответствующих производных трехвалентного фосфора.

При алкоголизе амидофосфитов пропаргильным спиртом при 80—100° образуются пропаргилфосфиты, сразу же изомеризующиеся в алленилфосфонаты и далее в пропинилфосфонаты [45]. Однако реакция не останавливается на этой стадии: выделяющийся диалкиламин присоединяется по тройной связи пропинилфосфоната:

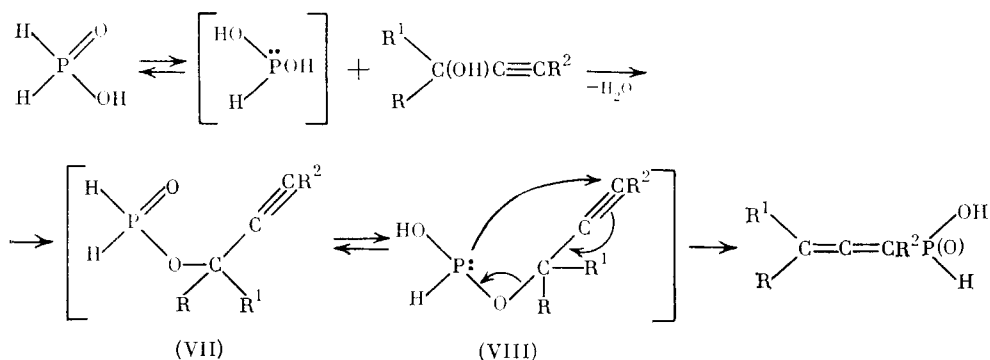


При взаимодействии диэтилфосфористого натрия с 2-метил-2-хлор-3-бутинном в эфирном растворе получен 1-диэтилфосфон-3-метил-1,2-бутадие-н и продукт присоединения к нему диэтилфосфористой кислоты [46]:



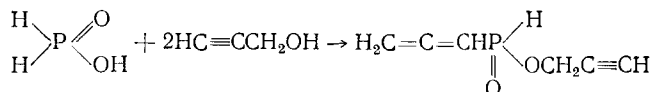
Алленилфосфонат, образующийся аналогично при взаимодействии диэтилфосфористого натрия с бромистым пропаргилем, изомеризуется в пропинилфосфонат [47].

Синтез большого ряда алленилфосфонистых кислот, содержащих активную Р—Н-связь, осуществлен при этерификации гипофосфористой кислоты ацетиленовыми спиртами [48—57].



Несмотря на то, что образующиеся на первой стадии пропаргилфосфиты (VII) содержат четырехкоординированный атом фосфора, наличие двух Р—Н-связей способствует смещению таутомерного равновесия в сторону трехкоординированной формы (VIII) в большей степени, чем в случае эфиров фосфористой кислоты [56]. Высокая нуклеофильность фосфора в форме (VIII) определяет возможность протекания ацетиленалленовой перегруппировки.

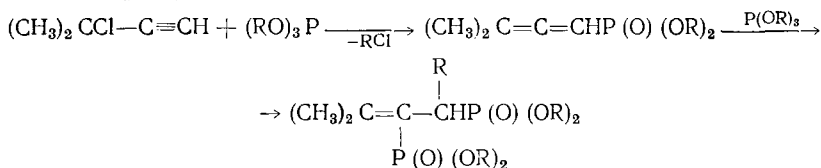
Меняя соотношение реагентов, можно получить пропаргилловые эфиры 1,2-пропадиенилфосфонистой кислоты [52]:



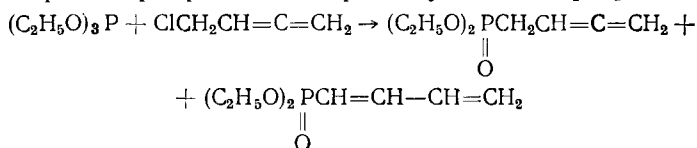
Алленовые производные фосфонистой кислоты проявляют свойства гидрофосфорильных соединений, легко вступая в реакции присоединения по группам С=О и С=N, что позволяет получать новые фосфинаты с алленовым фрагментом [51, 52, 54].

## 2. Другие методы получения фосфорилалленов

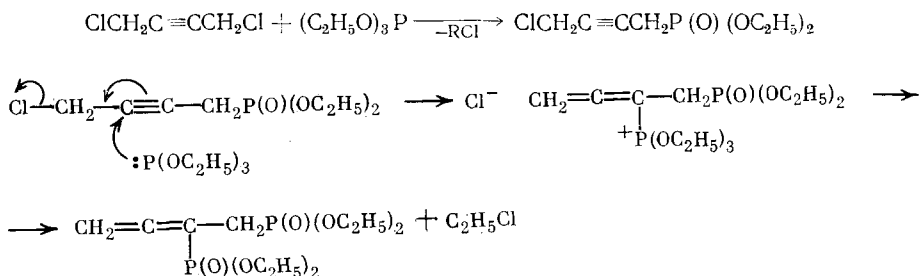
При изучении реакции Арбузова с участием триалкилфосфита и 2-метил-2-хлор-3-бутина впервые получены эфиры 3-метил-1,2-бутадиенилфосфоновой кислоты [58]. Реакция не останавливалась на этой стадии, и вторая молекула триалкилфосфита присоединялась к образовавшемуся алленилфосфонату:



Смесь 2,3-бутадиенил- и 1,3-бутадиенилфосфонатов образуется при взаимодействии триэтилфосфита с 1-хлор-2,3-бутадиеном [59]:



При использовании 1,4-дихлор-2-бутина помимо 4-хлор-2-бутинилфосфоната образуется несимметричный дифосфонат алленового строения — тетраэтиловый эфир 2,3-бутадиенил-1,2-дифосфоновой кислоты [60]:



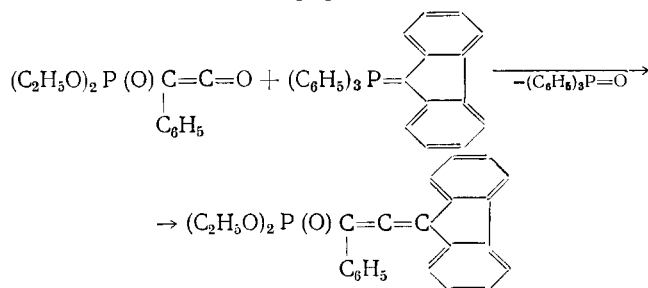
Образование алленового дифосфоната обусловлено пониженной активностью пропаргильного хлорида в 4-хлор-2-бутинилфосфонате по сравнению с соответствующим бромидом в реакции Арбузова (в последнем случае получен 2-бутинил-1,4-дифосфонат).

По типу арбузовской перегруппировки протекает реакция бромистого пропаргила с триалкилфосфитом, сопровождаясь прототропной изомеризацией алленилфосфоната в пропирилфосфонат [61, 62].

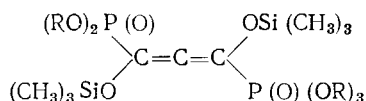
Диэтиловый эфир алленилфосфоновой кислоты был получен дегидробромированием 1-диэтилфосфон-2-бромпропена-2 с помощью реактива Гриньяра [63, 64]. Использование в этой реакции более сильных оснований (алкоголят или гидрид натрия) приводит к образованию пропирилфосфоната.

С небольшими выходами при фотолизе фосфорилвинилкарбенов получены С(1)- и С(3)-замещенные О,О-диметилфосфоналлены [65].

Тризамещенные фосфорилированные аллены могут быть получены из фосфорилкетонов и илидов фосфора [66]:



Предложен способ получения 1,3-бис(триметилсилилокси)-1,3-бис(диалкилфосфон)алленов



где R — этил или пропил, взаимодействием диалкилтриметилсиллфосфита с недоокисью углерода при  $-30 \div -70^\circ$  [67].

### III. СВОЙСТВА ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ АЛЛЕНОВ

#### 1. Строение и физические характеристики

Квантовохимические расчеты, выполненные методом ППДП/2 в *spd*-базисе, показывают, что электронная плотность на углеродном атоме С(3) существенно повышается при переходе от 3-алкилзамещенных к незамещенным алленовым фосфонатам и фосфонитам при следующем распределении эффективных зарядов (табл. 1) [68]:

Химические сдвиги  $^{13}C$  в спектрах ЯМР  $^{13}C$  фосфорилированных алленов отражают общие закономерности их строения. Сигнал *sp*-гибридизованного углеродного атома С(2) расположен в области слабого поля (211—218 м.д.), ядра С(1) и С(3) дают сигналы, характерные для *sp*<sup>2</sup>-гибридизованного атома (75—103 м.д.) [68] (табл. 2).

Таблица 1

Данные расчета фосфорсодержащих алленов  $R^1R^2P(O)C^1H=C^2=C^3XY$  методом ППДП/2 в *spd*-базисе [68]

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Y	Заряды на атомах, а. е				
				C(1)	C(2)	C(3)	P	=O
Cl	Cl	H	H	—0,138	0,159	—0,122	0,257	—0,252
Cl	Cl	H	CH <sub>3</sub>	—0,139	0,134	—0,050	0,254	—0,258
Cl	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—0,137	0,112	—0,002	0,249	—0,258
F	F	H	H	—0,162	0,160	—0,117	0,602	—0,293
CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	H	H	—0,155	0,143	—0,123	0,453	—0,329
CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	—0,157	0,120	—0,053	0,443	—0,332
CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—0,155	0,102	—0,007	0,442	—0,334
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—0,161	0,112	—0,016	0,453	—0,335
HO	HO	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—0,165	0,114	—0,006	0,255	—0,315
HO	H	H	H	—0,166	0,173	—0,135	0,401	—0,319
HO	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—0,163	0,125	—0,008	0,39	—0,325

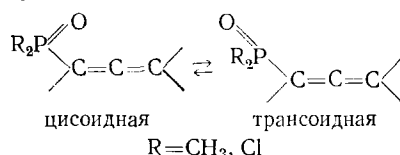
Таблица 2

Параметры спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  алленовых фосфонатов и фосфинитов  
 $\text{R}^1\text{R}^2\text{P}(\text{O})\text{C}^1\text{R}^3=\text{C}^2=\text{C}^3\text{XY}$  [68]

$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	X	Y	Химические сдвиги, $\delta_{\text{C}}$ , м. д.				Константы спин-спинового взаимодействия, $J_{\text{PC}}$ , Гц			
					C(1)	C(2)	C(3)	$\text{CH}_3$	C(1)	C(2)	C(3)	$\text{CH}_3$
Cl	Cl	H	H	H	89,7	212,1	79,3	—	164,1	2,8	21,5	—
F	F	H	H	H	80,9	217,3	78,3	—	222,3	0	18,8	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	H	H	H	79,8	218,6	75,8	—	197,6	0	15,7	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$\text{CH}_3$	H	H	88,7	216,0	75,7	14,2	190,1	6,4	15,4	5,0
$\text{CH}_3\text{O}$	$\text{CH}_3\text{O}$	H	H	H	77,4	215,5	96,8	19,1	195,8	3,4	16,4	6,9
Cl	Cl	H	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	89,4	209,3	103,8	18,8	162,0	4,3	24,2	9,5
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	H	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	85,4	207,8	96,5	16,1	100,4	0	13,4	6,1
HO	H	H	H	H	92,4	217,5	85,9	—	132,5	0	15,0	—
HO	H	H	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	80,8	211,3	99,8	—	193,0	0	17,0	—

В литературе достаточно полно описаны спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  фосфорилированных алленов [14, 20, 25, 27, 29, 30, 32, 69, 70 и др.]. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  алленилфосфонатов химический сдвиг ядра атома фосфора проявляется в виде сигнала в области 15—20 м. д., смещаясь в область 25—30 м. д. для алленилфосфиноксидов и дихлорангидридов алленилфосоновых кислот.

В ИК-спектрах фосфорилалленов обнаружена дублетность полосы антисимметричных колебаний группы  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$  в области  $1950\text{ см}^{-1}$  [16, 20, 71], что объясняется наличием конформационной изомерии вследствие вращения относительно связи  $\text{P}-\text{C}_{\text{sp}^2}$  [71]. Совокупностью данных ИК- и КР-спектроскопий, дипольных моментов и эффекта Керра показано, что в жидком состоянии и в растворах окиси диметил-(3-метил-1,2-бутадиенил)фосфина, а также хлорангидридов 3-метил-1,2-бутадиенилфосфоновой и пропандиенилфосфоновой кислот реализуется конформационное равновесие цисоидных и трансидных форм, несколько сдвинутое в сторону последней [26]:



Изучение геометрии молекулы для серии алленилдифенилфосфиноксидов, проведенное методом спектроскопии ПМР [29, 72—76], свидетельствует о наличии диамагнитной анизотропии под влиянием ароматических ядер, находящихся у атома фосфора. Конформационный анализ этих систем относительно  $\sigma$ -связи между терминальным углеродом C(3) фосфорилированного кумулена и находящимся при нем заместителем указывает на реализацию структуры со связью  $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}_{\text{sp}^3}$ , заслоненной алленовой системой [73]. Предпочтительность такой ориентации зависит от заместителей у углерода  $\text{C}_{\text{sp}^3}$  и меняется в ряду:  $\text{CH}_3 \gg \text{C}_6\text{H}_5 > \text{H}$ .

## 2. Изомеризация

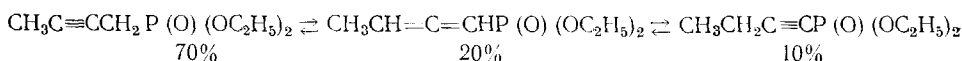
Выделение эфиров 3,3-незамещенной алленилфосфоновой кислоты часто представляет большие трудности вследствие легкой изомеризации их в метилацетиленовые фосфонаты [8]. Прототропное превращение алленилфосфоната в пропинилфосфонат под действием пропаргилфосфита, выполняющего роль основного катализатора, либо в присутствии аминов, алколюлятов, фосфитов сопровождается повышением температуры и протекает количественно. Изомеризация алленилдиэтилфосфиноксида в соответствующее ацетиленовое производное протекает медленнее по сравнению с алленилфосфонатом, что связано, по-видимому,



с более слабыми акцепторными свойствами диэтилфосфиноксидной группы [20].

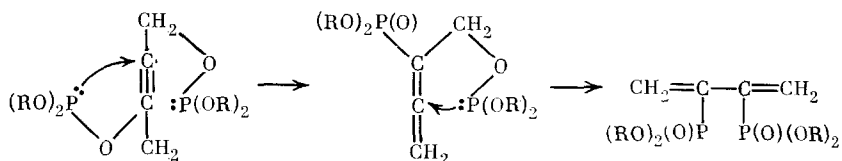
Аллендихлорфосфонат и О-алкилалленилхлорфосфонат не претерпевают прототропного превращения в ацетиленовые производные при нагревании в течение нескольких часов при 100—150° [34].

3-Монозамещенные алленилфосфонаты более устойчивы к прототропной изомеризации по сравнению с пропадиенилфосфонатами, что согласуется с распределением зарядов в фосфорилалленах [68] (см. табл. 1). При нагревании диэтилфосфон-1,2-бутадиена в присутствии этилата натрия при 100° в течение 1,5 ч он изомеризуется лишь в незначительной степени [77], а за пять часов при 160—180° образуется равновесная смесь [78]:



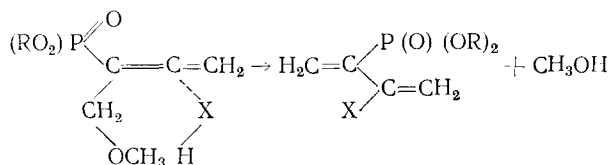
3,3-Дизамещенные алленилфосфонаты и алленилфосфиноксиды термодинамически стабильны и не изомеризуются в ацетиленовые производные [8, 78].

Аллен-диеновая изомеризация наблюдается при термической перегруппировке ядра дифосфитов с β,γ-ацетиленовой связью в общем эфирном остатке [9]:



Фосфонопрены получены путем аллен-диеновой изомеризации в процессе перегонки малоустойчивых эфиров 1-хлор-2,3-бутадиенил-2-фосфоновой и 1-хлор-4-метил-2,3-пентадиенил-2-фосфоновой кислот [38, 79].

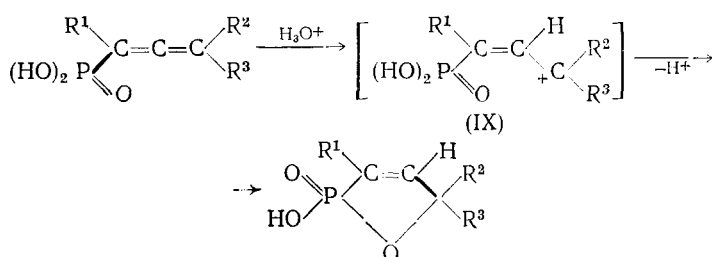
При действии галогеноводородных кислот на диалкил(1-алкокси-2,3-бутадиенил-2)фосфонаты происходит аллен-диеновая изомеризация с образованием эфиров 3-галоген-1,3-бутадиенил-2-фосфоновой кислоты [80, 81]:



### 3. Электрофильное присоединение

#### а) Взаимодействие фосфорилалленов с протонодонорными реагентами

В последние годы наибольший интерес вызывают реакции электрофильного присоединения к фосфорилалленам, при изучении которых было открыто новое направление — гетероциклизация. В 1971 г. при исследовании реакций пропаргиловых спиртов с трехбромистым фосфором было обнаружено, что если не связывать выделяющийся HBr основанием, то из 2,2,6,6-тетраметил-4-гексил-3-ола образуются кристаллы 2-бром-2-оксо-3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-оксафосфол-3-ена [82]. Последующими исследованиями было показано, что оксафосфолен образуется из фосфоаллена под действием протонодоноров [13, 14]. Легкость кислотно-катализируемой циклизации алленилфосфоновых кислот в большей степени зависит от R<sup>2</sup> и R<sup>3</sup> и в меньшей от R<sup>1</sup>:



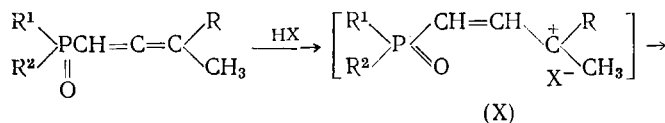
Если  $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ , то циклизация полностью подавлена [13]. Необходимым условием циклизации является наличие алкильных заместителей у терминального углерода фосфорилаллена. Влияние заместителей на скорость циклизации автор [13] связывает со стабильностью промежуточного карбокатиона (IX), возникающего при ступенчатом протонировании двойной связи; последующая нуклеофильная атака фосфорильного кислорода на карбениевый центр приводит к замыканию пятичленного цикла. Протофильная циклизация протекает, как правило, региоселективно, с атакой протона по центральному атому алленовой системы. Можно было думать, что не только кислоты Бренстеда, но и другие электрофильные реагенты будут способствовать циклизации алленилфосфоновых кислот в более стабильные оксафосфоленовые производные [13]. Однако попытка осуществить циклизацию 1,3-ди(*трет*-бутил)алленилфосфоновой кислоты в трифторуксусной кислоте привела к неожиданным отклонениям [83], что можно объяснить, как полагает автор, электрофильной атакой не на центральный, а на терминальный углерод алленовой системы:

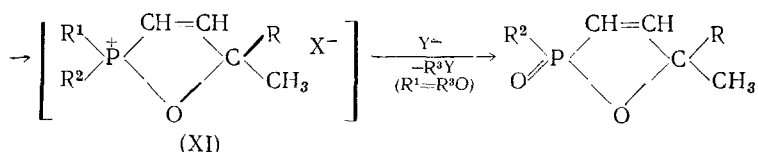


Причины терминальной атаки трифторуксусной кислоты в работе не обсуждаются. Вероятнее всего, они связаны со стерическими затруднениями, препятствующими протонированию центрального *sp*-углеродного атома.

К образованию смеси продуктов, содержащей 4-кето-1,2-оксафосфолан, приводит взаимодействие алленилфосфоновых кислот с перкислотами [84].

Достаточно полно изучены реакции протонодонорных электрофильных реагентов с эфирами алленилфосфоновых кислот [85—89]. При гидрохлорировании диалкиловых эфиров 3-алкил-1,2-алкадиенилфосфоновых кислот в полярных растворителях [85, 86] имеет место циклизация с образованием 1,2-оксафосфоленов, как и в случае самих алленилфосфоновых кислот [13, 14]. Предложена общая схема циклизации 3,3-дизамещенных алленилфосфонатов в кислых средах, включающая протонирование центрального углеродного атома аллена [87]. Последующая атака внутренним нуклеофилом образующегося карбокатионного центра в интермедиате (X) приводит к циклическому квазифосфониевому интермедиату (XI), который в случае алкокислых заместителей у атома фосфора стабилизируется с отщеплением алкилгалогенида аналогично второй стадии реакции Арбузова. Образование квазифосфониевого интермедиата (XI) при протофильной циклизации фосфорилированных алленов подтверждено получением в индивидуальном виде кристаллической квазифосфониевой соли (XI) при гидрохлорировании окиси алленилфосфина [88], когда протекание второй стадии реакции Арбузова невозможно.





$\text{R}=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$ ;  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^1=\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ;

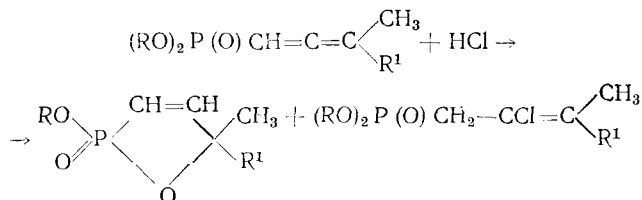
$\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{iso-C}_3\text{H}_7$ ;  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3\text{O}$

$\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$

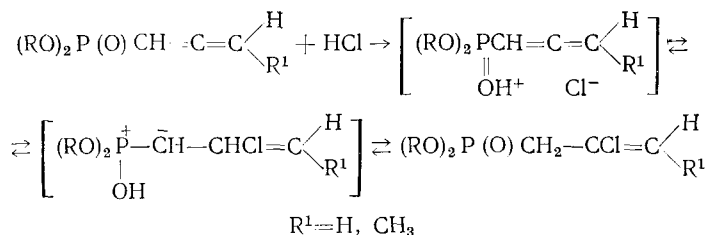
$\text{Y}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

Кинетическое изучение реакций фосфорилалленов с водными растворами серной кислоты и безводной трифторуксусной кислотой показало, что протонирование кратной связи является наиболее медленной стадией рассматриваемого процесса [87]. Зависимость скорости реакции от функции кислотности среды и параметры активации свидетельствуют о значительной упорядоченности переходного состояния реакции. Кисотно-прототируемая циклизация является реакцией электрофильного присоединения, включающей протон и субстрат в стадии, определяющей скорость. Протонизация фосфорильной группы вызывает замедление скорости реакции вследствие дестабилизации карбокатиона.

При использовании неполярных растворителей наряду с производными оксафосфолена образуются в тех же количествах продукты присоединения по 1,2-двойной связи алленилфосфонатов. Выход продуктов 1,2-присоединения достигает 80% при введении в реакционную смесь диметилсульфоксида в качестве апротонной ионизирующей добавки [87]:

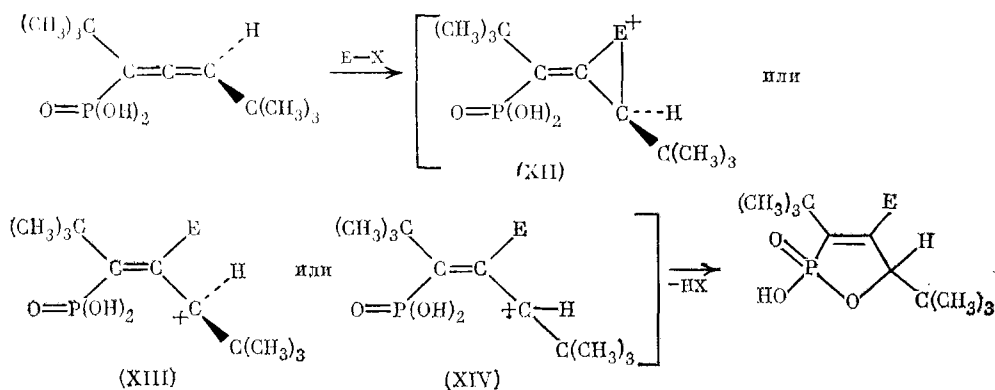


Гидрохлорирование эфиров незамещенных или моноалкилзамещенных у терминального углерода алленилфосфоновых кислот независимо от полярности среды приводит к сложной смеси соединений открытой структуры с преимущественным образованием продукта присоединения по 1,2-двойной связи алленовой системы [86]. Авторы полагают, что образование 1,2-аддуктов связано с трудностью стабилизации карбокатиона типа (X), в результате чего реализуется конкурентная реакция нуклеофильного присоединения HCl:



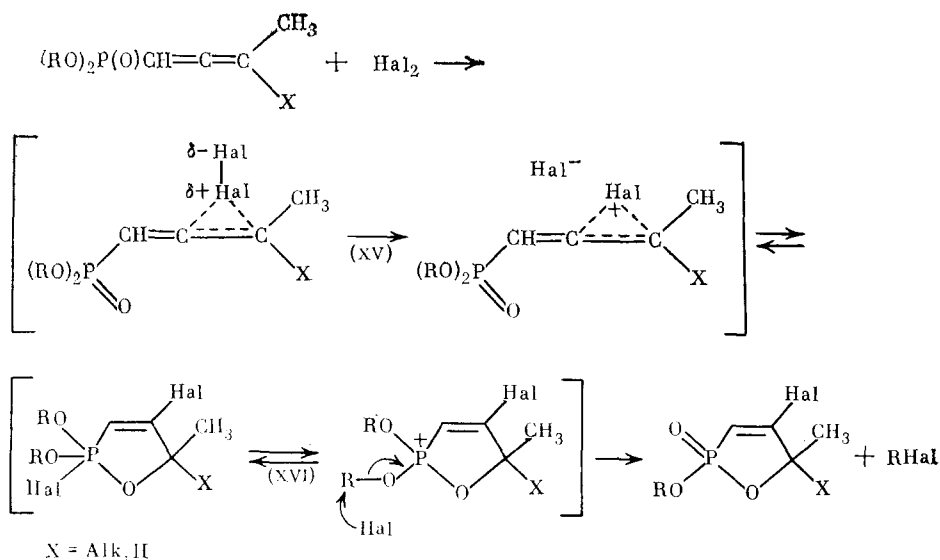
При гидрохлорировании дихлорангидрида 3-метил-1,2-бутадиенилфосфоновой кислоты медленно образуется оксафосфолен с пятикоординированным атомом фосфора [14]. В присутствии апротонных ионизирующих добавок присоединение хлористого водорода к дигалогенангидридам алленилфосфоновых кислот приводит к образованию 1,2-аддуктов [89], при этом введение алкильных заместителей к углеродному атому C(3) кумуленовой системы замедляет реакцию. При гидрохлорировании дихлорангидрида незамещенной алленилфосфоновой кислоты полу-





Интерmediатом в этой реакции может быть либо циклический ион (XII), либо неплоский карбениевый ион (XIII), обуславливающие сохранение конфигурации. Незначительная рацемизация оптически активного соединения может быть вызвана образованием промежуточного плоского аллильного катиона (XIV).

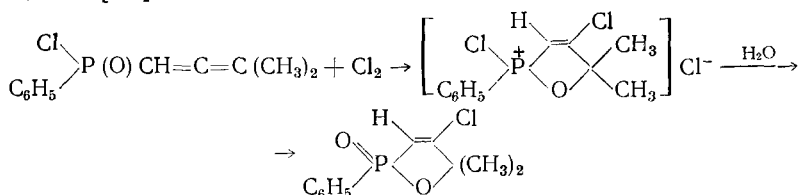
Образование 1,2-оксафосфол-3-енов наблюдается при взаимодействии брома с алленилфосфоновыми кислотами [90]. Циклизация происходит при действии галогенов и на эфиры 3-моно- и 3,3-дизамещенных алленилфосфоновых и -фосфиновых кислот [90—93]. Авторы предполагают [91], что возникающий в начальной стадии  $\pi$ -комплекс или галогениевый ион (XV) переходит в циклический квазифосфониевый комплекс (XVI) за счет участия фосфорильного кислорода:



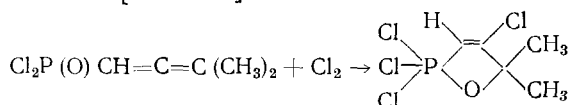
Авторы допускают, что пятиковалентная структура частично ионизирована, и последующая диссоциация возникающей ионной пары приводит к равновесию четырех- и пятикоординированных структур. В случае алкоксигрупп с низшими радикалами обе эти структуры неустойчивы, и система стабилизируется за счет протекания заключительного этапа реакции Арбузова — отщепления алкилгалогенида с образованием оксафосфолена. Скорость образования оксафосфоленов зависит от природы галогена и уменьшается в ряду  $\text{ClI} > \text{BrI} > \text{I}_2$  [94]. Следует отметить, что при взаимодействии алленовых производных 1,2,3-диоксафосфоланов с хлором раскрывается диоксафосфолановое кольцо и образуются  $\beta$ -хлоралкоксизамещенные 1,2-оксафосфол-3-ены без отщепления хлористого алкила [95]:



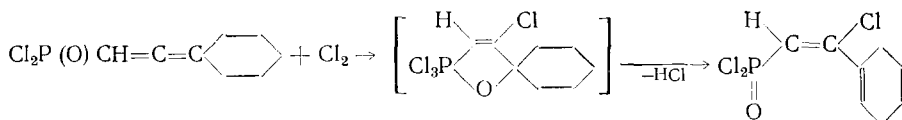
дикала на более электроноакцепторный атом хлора приводит к образованию цикла [98]:



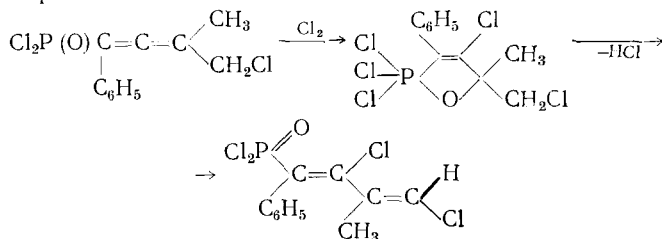
Циклические фосфораны — оксафосфолены с пентакоординированным фосфором образуются при хлорировании хлорангидридов 1,2-алкадиенилфосфоновых кислот [99—102]:



При взаимодействии с бромом образование фосфорана не удается зафиксировать, возможно, вследствие более полярной, чем фосфоран, структуры бром-производных фосфора [100]. Соединения фосфоранового типа при нагревании или хранении отщепляют HCl и переходят в 1,3-диеновые производные [100—102]:



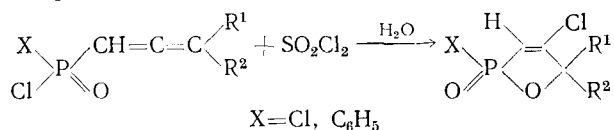
Хлорирование дихлорангидридов 1,3,3-тризамещенных алленилфосфоновых кислот также дает продукты 1,3-диеновой структуры [40, 103—105], например:



Хлорирование дихлорангидрида 1-*трет*-бутил-3-метил-4-хлор-1,2-бутадиенил-1-фосфоновой кислоты приводит к образованию устойчивой квазифосфониевой соли и продукта присоединения по 2,3-двойной связи [105]. Стабилизация фосфониевой соли достигается вследствие электронного и стерического эффектов *трет*-бутильной группы.

Взаимодействие хлора с дихлорангидридом пропадиенилфосфоновой кислоты приводит в основном к образованию продуктов присоединения по 2,3-двойной связи открытой структуры [92].

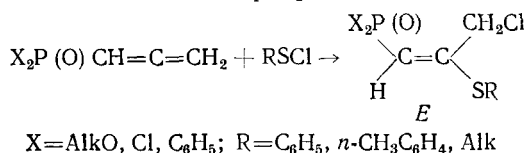
При взаимодействии хлорангидридов 3-моно- и 3,3-дизамещенных алленилфосфоновых кислот с хлористым сульфуром образуются 1,2-оксафосфолены [98, 106]:



При хлорировании дихлорангидрида алленилфосфоновой кислоты хлористым сульфуром образуется сложная смесь продуктов присоединения по одной и двум двойным связям [106].

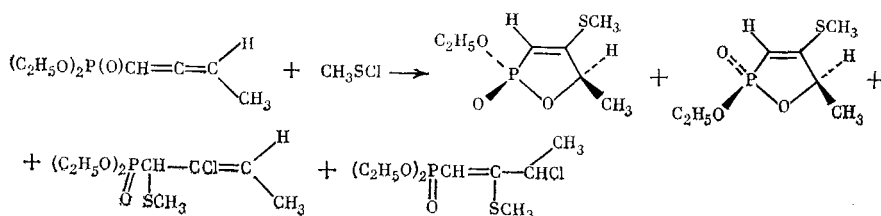
Присоединение арил- и алкилсульфенилхлоридов к эфирам и дихлорангидриду 3,3-незамещенной алленилфосфоновой кислоты, а также и к

окиси алленилдифенилфосфина протекает региоселективно и стереоспецифично. Атака 2,3-двойной связи кумулена происходит в стерически более благоприятное *анти*-положение по отношению к объемистой фосфорильной группе, лежащей в плоскости реагирующей двойной связи, с образованием в основном *E*-изомера [107—110]:



Аналогично, селенилхлориды с алленилфосфонатами также образуют 2,3-аддукты, однако с преобладанием Z-изомера в случае фенилселенилхлорида [111].

Введение алкильных заместителей в положение 3 фосфорилсодержащего аллена меняет направление реакции. Эфир 3-монозамещенной алленилфосфоновой кислоты реагирует с арил- и метилсульфенилхлоридами, образуя диастереомерные оксафосфолены, а также продукты присоединения по 1,2- и 2,3-двойным связям кумулена в соотношении 4 : 1 : 1 [110]:

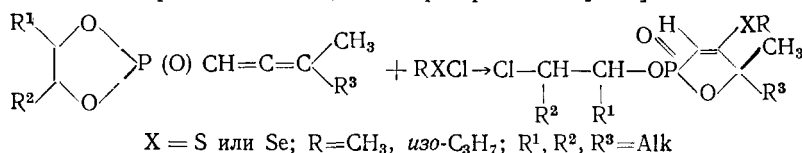


Приведенная ориентация тиометильной группы и атома хлора в 1,2-аддукте подтверждена сопоставлением экспериментально найденных значений химического сдвига протона у олефинового углерода с теоретически рассчитанными. В работе [112] диастереомерные оксафосфолены и продукты присоединения по 2,3-двойной связи не были обнаружены, а продукту присоединения по 1,2-двойной связи приписано строение с противоположным положением тиоалкильной группы и атома хлора по сравнению с найденным в работе [110].

Метилселенилхлорид образует с 3-монозамещенным аллилфосфонатом аддукт по 2,3-двойной связи и небольшое количество циклического продукта (10%), тогда как фенилселенилхлорид дает исключительно оксафосфолен [111].

Эфиры 3,3-дизамещенных алленилфосфоновых кислот взаимодействуют с алкил-, арил- [107, 113, 114] и фосфонсульфенилхлоридами [110], а также их селеновыми аналогами [115, 116], образуя циклические 4-органилтио(селено)-1,2-оксафосфол-3-ены с отщеплением алкилгалогенидов.

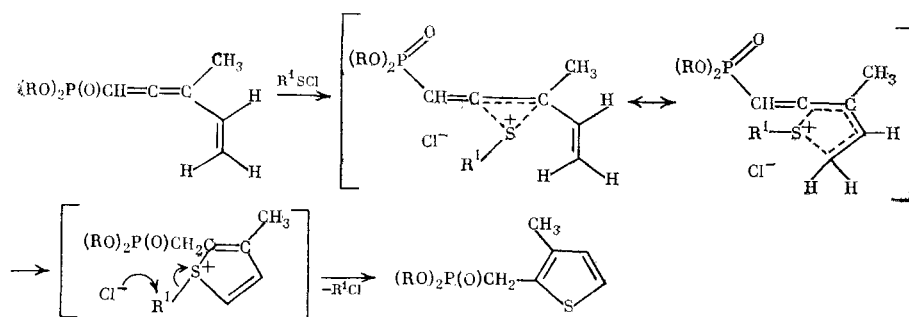
Реакции сульфенил- и селенилхлоридов с 2-(1,2-алкадиенил)-1,3,2-диоксафосфолан-2-оксидами протекают с раскрытием диоксафосфоланового кольца и образованием 1,2-оксафосфоленов [117]:



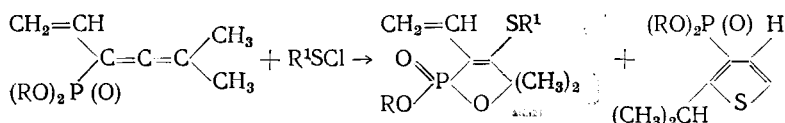
Методом колоночной хроматографии обнаружены также незначительные количества 1,2-аддуктов метилсульфенилхлорида с 3-алкил-3-метилааллилфосфонатами в виде смесей *E*- и *Z*-изомеров [118]; селенилхлорид взаимодействует исключительно в направлении гетероциклизации.



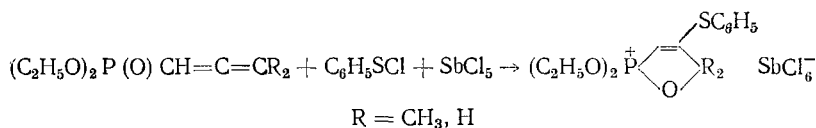
Введение винильной группы в 3-метил-1,2-пропадиенилфосфонат к углеродному атому С(3) приводит в реакциях с алкилсульфенилхлоридами к получению фосфорилированных тиофенов [119]:



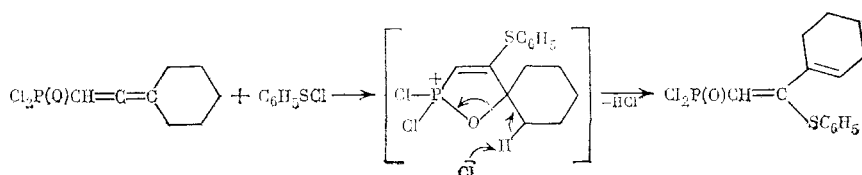
1,3,3-Тризамещенные алленилфосфонаты с алкилсульфенилхлоридами образуют 4-алкилтио-1,2-оксафосфол-3-ены [112]. Однако если заместитель у С(1)-углеродного атома аллена — фенильная группа, то наряду с оксафосфоленами образуются и линейные продукты 2,3-присоединения алкилсульфенилхлоридов [112]. При введении винильного заместителя в геминальное положение к фосфорильной группе реакция 1,3,3-замещенного фосфоналлена с алкилсульфенилхлоридами приводит к образованию смеси двух гетероциклов — тиофена и оксафосфоленна [120]:



Устойчивые квазифосфониевые соли получены при взаимодействии 3,3-дизамещенных и незамещенных алленилфосфонатов с фенилсульфенилхлоридом в присутствии  $\text{SbCl}_5$  [121]:

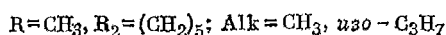
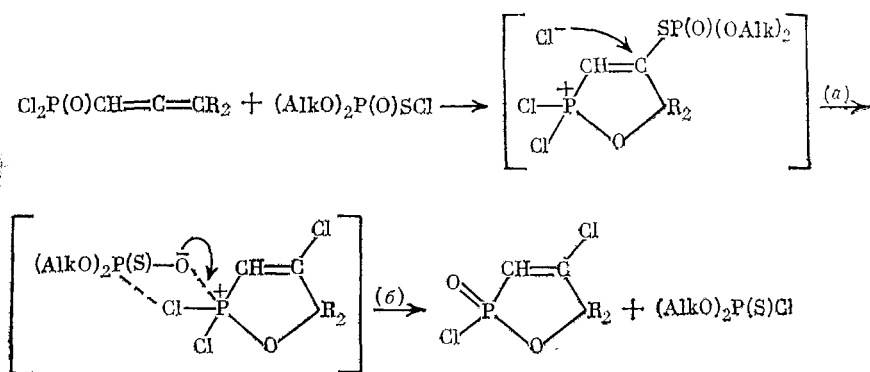


В отличие от эфиров, дихлорангидриды 3,3-дизамещенных алленилфосфоновых кислот при взаимодействии с арилсульфенилхлоридами образуют продукты диеновой структуры [107, 109]:



Арилселенилхлориды с дихлорангидридом циклогексилиденвинилфосфоновой кислоты в присутствии  $\text{SO}_2$  образуют пятичленные гетероциклы [116].

Фосфонсульфенилхлориды с дихлорангидридами 3,3-дизамещенных алленилфосфоновых кислот образуют 2,4-дихлороксафосфолен и хлорангидриды соответствующих тиофосфорных кислот, по-видимому, по следующей схеме [110]:



На стадии (а) протекает нуклеофильное замещение «легкоуходящей» тиофосфорильной группы на хлорид-анион. На стадии (б) амбидентный тиофосфат-анион атакует своим более жестким центром — атомом кислорода — электрофильный атом фосфора, что приводит к образованию дихлороксафосфолену и хлортиофосфата.

Наряду с выдвинутыми в работах [13, 95, 107], как возможное объяснение образования различных продуктов открытой и циклической структуры в реакциях фосфорилированных алленов с сульфенилхлоридами, обсуждается следующая схема [110]. Принципиально возможны четыре направления атаки алленовой системы молекулой сульфенилхлорида: по 1,2- и 2,3-двойным связям в *син*- и *анти*-положение по отношению к объемистому заместителю  $\text{R}^3$  или  $\text{P}=\text{O}$  соответственно лежащему в плоскости реагирующей двойной связи. Принимая во внимание электронные и стерические факторы, можно полагать, что с большей вероятностью атака сульфенилхлоридом будет осуществляться по более нуклеофильной 2,3-двойной связи фосфорилаллена в *анти*-положение по отношению к фосфорильной группе (направление (а) в схеме). Нуклеофильное содействие кислорода фосфорильной группы атаке сульфенилхлорида значительно облегчает протекание процесса и приводит к образованию квазифосфониевого интермедиата (XXII). Последующая атака хлорид-аниона по возможным электрофильным центрам квазифосфониевого интермедиата определяет три основных направления реакции:

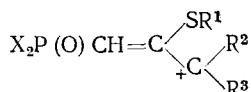
1) Если  $\text{R}^2, \text{R}^3=\text{H}$ , то, независимо от характера заместителей у атома фосфора, атака хлорид-аниона направлена на атом углерода в положении 5 цикла, являющийся наиболее электрофильным центром интермедиата. Это приводит к внутримолекулярному деалкилированию с раскрытием цикла и образованием продукта присоединения по 2,3-двойной связи открытой структуры.

2) При  $\text{R}^2, \text{R}^3=\text{Alk}$  и  $\text{X}=\text{AlkO}$  атака хлорид-аниона направлена на углеродный атом алкоксильной группы и, в соответствии со второй стадией реакции Арбузова, происходит деалкилирование квазифосфониевой соли с отщеплением хлористого алкила и образованием оксафосфолену. При  $\text{R}^2=\text{H}$  и  $\text{X}=\text{OC}_2\text{H}_5$  электрофильность углеродного атома алкоксильной группы и атома С(5) интермедиата, вероятно, близки, поэтому наблюдаются конкурирующие направления реакций внутри- и межмолекулярного деалкилирования и образование продуктов линейного и циклического строения.

3) При  $\text{R}^2, \text{R}^3=\text{Alk}$  и  $\text{X}=\text{Cl, Alk}$ , когда невозможно протекание второй стадии реакции Арбузова, атака хлорид-аниона направлена на атом водорода одного из алкильных заместителей в положении 5 цикла. Происходит элиминирование  $\text{HCl}$  и образование продуктов диенового строения.

Не исключено, однако, что образование 2,3-аддуктов и продуктов диеновой структуры обусловлено возникновением карбкатиона



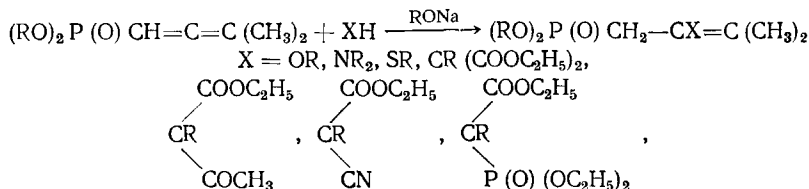


и происходит, минуя стадию квазифосфониевой соли (XXII) [107, 118].

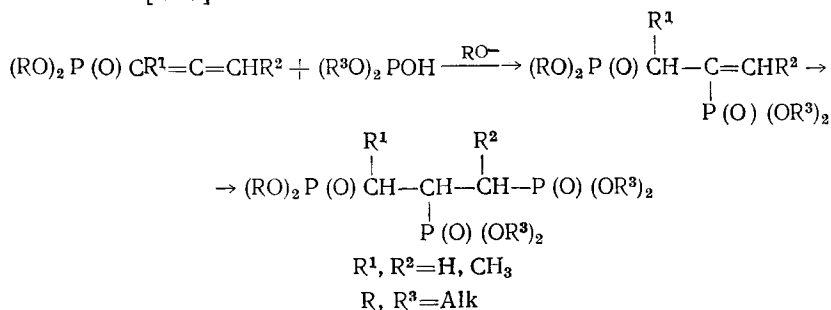
Образование продуктов 1,2-присоединения можно объяснить лишь протеканием атаки сульфенилхлорида по 1,2-двойной связи по направлению (б). Присоединение, согласно общепринятым представлениям [122], проходит через образование в качестве интермедиата циклического иона (XXIII) [110, 118]. Возможно, что присоединение протекает через карбокатион, возникающий при раскрытии циклического иона (XXIII).

#### 4. Нуклеофильное присоединение к фосфорилалленам

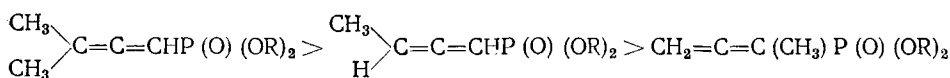
Эфиры 3,3-дизамещенных алленилфосфоновых кислот в присутствии алкоголятов щелочных металлов легко присоединяют по 1,2-двойной связи, активированной электроакцепторной фосфорильной группой, спирты, диалкилфосфористые кислоты [123, 124], меркаптаны [125], СН-кислоты: ацетоуксусный, малоновый эфиры и их гомологи, циануксусный и фосфонуксусный эфиры [125]. Присоединение аминов протекает в отсутствие алкоголятов также по 1,2-двойной связи [124].



Атака нуклеофильного аниона направлена на центральный *sp*-гибридизованный углерод кумулена. Строение аддуктов доказано их озонированием, окислением перманганатом калия, гидролизом [124]. Глубина протекания реакции присоединения и строение образующихся продуктов определяется степенью замещения *sp*<sup>2</sup>-углеродных атомов алленилфосфонатов. Так, эфиры 3-метил-1,3-бутадиенилфосфоновой кислоты присоединяют только одну молекулу диалкилфосфита по 1,2-двойной связи с образованием соответствующих *бис*-фосфонатов [124]. В случае эфиров 1,2-бутадиенилфосфоновой кислоты наряду с *бис*-фосфонатами образуются небольшие количества *трис*-фосфонатов, выход которых увеличивается при использовании эфиров 2,3-бутадиенил-2-фосфоновой кислоты [126]:

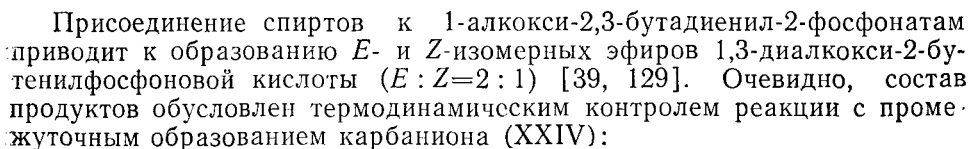
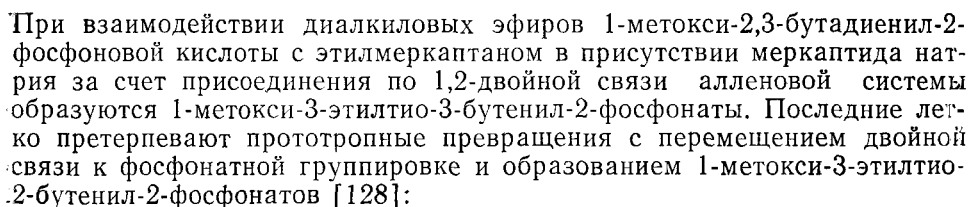


Эти различия объясняются уменьшением стерических препятствий в ряду [126]:

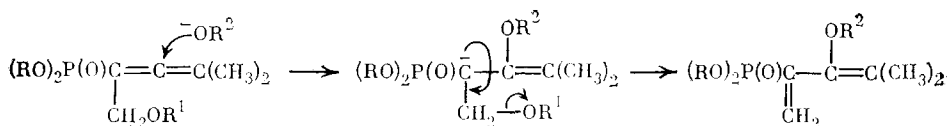


Эфиры 3,3-незамещенной алленилфосфоновой кислоты присоединяют диалкилфосфиты с образованием, наряду с *трис*-фосфонатами, сме-

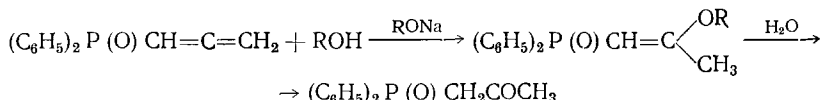
Аналогично не наблюдается изомеризации и при присоединении меркаптана к диэтиловому эфиру 1,2-бутадиенилфосфоновой кислоты [127]. Пропадиенилфосфонаты взаимодействуют с меркаптанами с образованием продуктов присоединения одной и двух молекул аддендов [127]. Образование таких аддуктов возможно и при условии прототропной изомеризации первоначально образующегося продукта присоединения по 1,2-двойной связи кумулена в термодинамически более стабильный 1-диалкилфосфон-2-органилтио-1-пропен (путь (б)):



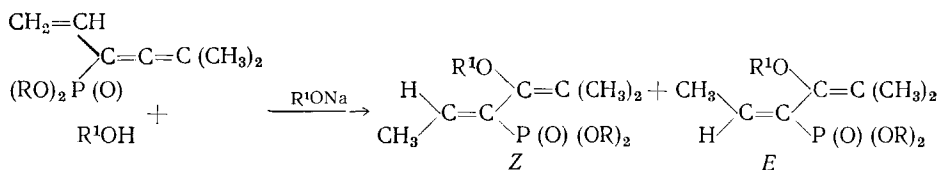
Следует отметить, что при взаимодействии спиртов с 1-алкокси-4-метил-2,3-пентадиенилфосфонатами образуются 2-фосфон-3-алкокси-1,3-алкадиены [129]:



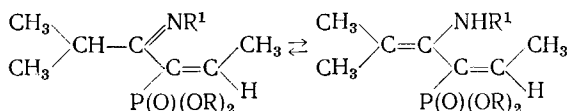
Незамещенные фосфорилаллены присоединяют одну молекулу спирта [130]:



1-Винил-3-метил-1,2-бутадиенилфосфонаты легко вступают во взаимодействие со спиртами [131, 132], образуя продукты 1,4-присоединения, представляющие смесь *E*- и *Z*-изомеров:

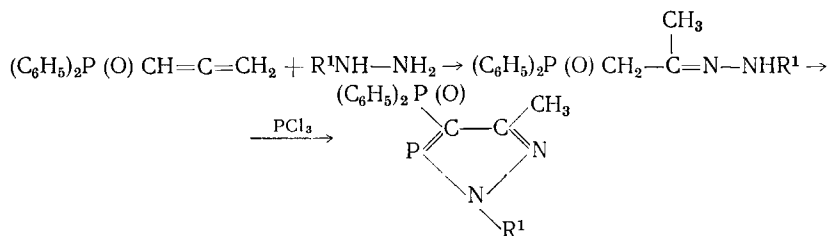


Взаимодействие вторичных аминов с 1-винил-3-метил-1,2-бутадиенилфосфонатами также позволяет получить диеновые фосфонаты с *транс*-расположением метильной и фосфорильной групп, образование которых возможно либо в результате присоединения по 1,2-двойной связи аллена с последующей прототропной изомеризацией, либо вследствие 1,4-присоединения. Использование первичных аминов в этих реакциях приводит к образованию таутомерной смеси иминов и енаминов [133]:

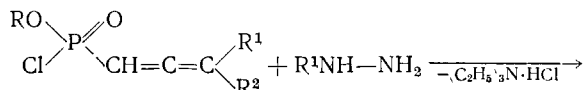


Диалкиловые эфиры 1-метокси-2,3-бутадиенил-2-фосфоновой кислоты реагируют с диэтиламино, образуя 3-диэтиламино-1,3-бутадиенил-2-фосфонаты [134].

Интересные результаты получены при изучении взаимодействия фосфорилалленов с гидразинами [130, 135]:



Использование в этих реакциях моно- и дихлорангидридов алленилфосфоновых кислот приводит к внутримолекулярной циклизации:

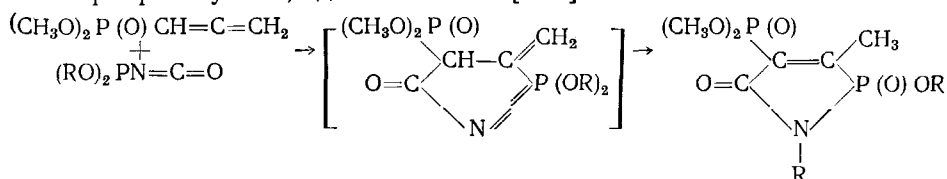




Прототропная изомеризация пропадиенилфосфоната в пропинилфосфонат в условиях реакции не наблюдается.

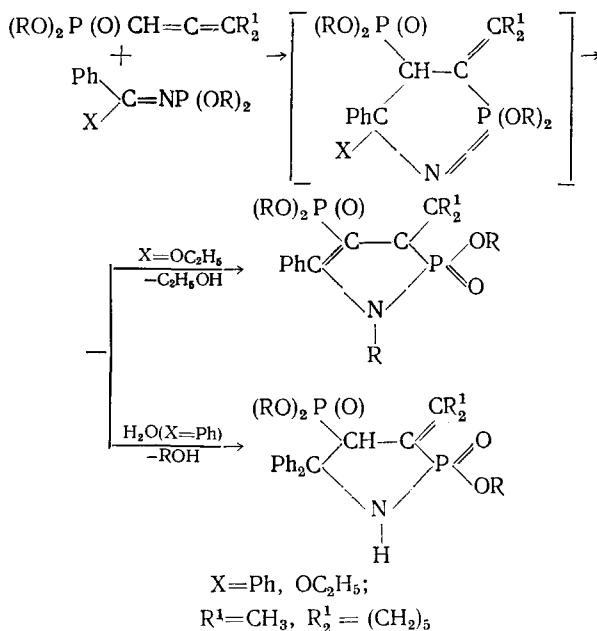
Реакции алленилфосфонатов с производными трехвалентного фосфора, содержащими  $\alpha, \beta$ -непредельный фрагмент, являются удобным методом синтеза фосфорорганических гетероциклов [2]. Большой экспериментальный материал, накопленный к настоящему времени по реакциям этих «фосфорорганических 1,3-диполей» с алкенами и алкинами, позволяет полагать, что взаимодействие протекает как двухстадийный процесс, а не как согласованное [3+2]-циклоприсоединение.

Моноизоцианат диалкилфосфористой кислоты присоединяется к алленилфосфонату по 1,2-двойной связи [143]:

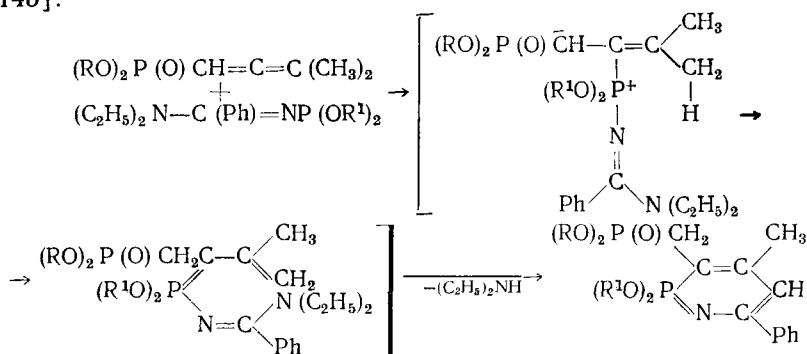


Следует отметить, что моноизоцианат в условиях циклоприсоединения не катализирует изомеризации алленилфосфоната в пропинилфосфонат.

Реакции дифенил- и фенилэтоксиметиленамидофосфитов с 3,3-дизамещенными алленилфосфонатами приводят к образованию гидролитически нестойких пятичленных азафосфолонов с  $\text{P}=\text{N}$ -связью [144]:

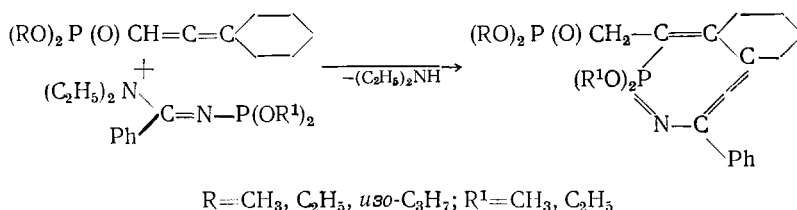


Однако фенил(диэтиламино)метиленамидофосфиты в тех же условиях образуют стабильные шестичленные азафосфорины по следующей схеме [145]:

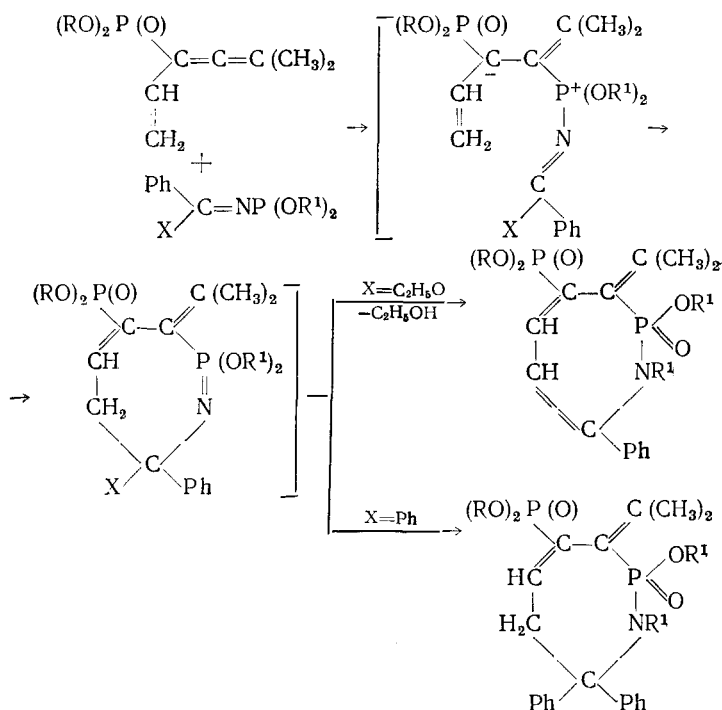




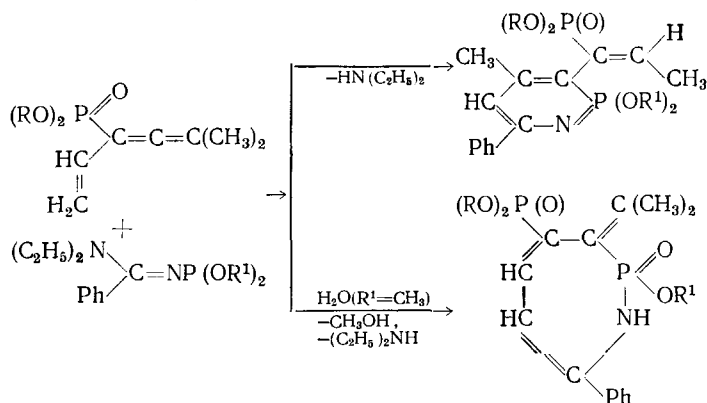
По-видимому, реакция начинается с нуклеофильной атаки трехвалентного атома фосфора на центральный углерод алленовой системы. Образующийся биполярный ион стабилизируется за счет прототропной изомеризации и циклизации с отщеплением диэтиламина. При взаимодействии циклогексидиенвинилфосфоната с фенил(диэтиламино)метиленамидофосфитом образуется аддукт бициклического строения:



При введении нового реакционного центра в молекулу 3,3-дизамещенного алленилфосфоната — винильной группы, последняя **принимает** участие в стабилизации промежуточных биполярных ионов, образующихся в реакции 1-винил-3-метил-1,2-бутадиенилфосфонатов с дифенил- и фенил(этокси)метиленамидофосфитами [146]:



Строение семичленных фосфепинов установлено на основании анализа данных ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  и масс-спектропии. С фенил(диэтиламино)метиленамидофосфитами 1-винил-3-метил-1,2-бутадиенилфосфонаты образуют шестичленные азафосфорины [146], аналогично 3-метил-1,2-бутадиенилфосфонатам. Однако это направление реакции не является единственным: в спектре ПМР реакционной смеси обнаружены сигналы, свидетельствующие об образовании азафосфепинов. Кристаллический азафосфепин является основным продуктом реакции диэтилового эфира 1-винил-3-метил-1,2-бутадиенилфосфоновой с фенил(диэтиламино)метиленамидодиметилфосфитом:



Пропаденилфосфонат не вступает в реакцию с метиленамидофосфитами, изомеризуясь в пропинилфосфонат в их присутствии [145].

\* \*  
\*

Из рассмотренного материала следует, что фосфорилированные аллены могут с успехом использоваться в синтезе самых разнообразных фосфорорганических соединений. Варьируя степень замещения и характер заместителей у  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода фосфорилалленов, можно активировать тот или другой непредельный реакционный центр в молекуле. Введение электроноакцепторной фосфорильной группы в молекулу аллена приводит к тому, что первоначальным актом реакций с нуклеофильными реагентами является атака аниона по центральному углероду кумулена с последующим присоединением протона к углеродному атому С(1). Устойчивость образующегося продукта в значительной степени зависит от характера заместителей у углерода С(3) аллена и от основности реагирующего аниона, способствующей в той или иной степени протеканию прототропной изомеризации. Присоединение реагентов электрофильного характера протекает, в основном, по 2,3-двойной связи фосфорилалленов, также с первоначальной атакой по центральному  $sp$ -гибридизованному углероду и в зависимости от характера заместителей у атомов С(1) и С(3) приводит к образованию либо продуктов открытой алкеновой или диеновой структуры, либо гетероциклов с участием фосфорильной группы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ионин Б. И., Боголюбов Г. М., Петров А. А. Успехи химии, 1967, т. 26, с. 587.
2. Хусайнова Н. Г., Пудовик А. Н. Там же, 1978, т. 47, с. 1507.
3. Mark V. Tetrahedron Letters, 1962, p. 281.
4. Boisselle A. P., Meinhardt N. A. J. Org. Chem. 1962, v. 27, p. 1826.
5. Boisselle A. P. Пат. США, № 3189636 (1965); РЖХим., 1966, 23Н603.
6. Пудовик А. Н., Аладжева И. М. Журн. общ. химии, 1963, т. 33, с. 707.
7. Пудовик А. Н., Аладжева И. М. Докл. АН СССР, 1963, т. 151, с. 1110.
8. Пудовик А. Н., Аладжева И. М., Яковенко Л. Н. Журн. общ. химии, 1963, т. 33, с. 3443.
9. Пудовик А. Н., Аладжева И. М., Патрушева Н. А. Там же, 1964, т. 34, с. 2907.
10. Пудовик А. Н., Аладжева И. М., Яковенко Л. Н. Там же, 1965, т. 35, с. 1210.
11. Кондратьев Ю. А., Тарасов В. В., Васильева А. С., Ивакина Н. М., Ивин С. З. Там же, 1968, т. 38, с. 1791.
12. Игнатъев В. М., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1966, т. 36, с. 1505.
13. Macomber R. S. J. Amer. Chem. Soc. 1977, v. 99, p. 3072.
14. Macomber R. S., Kennedy E. R. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 3191.
15. Ивакина Н. М., Кондратьев Ю. А., Ивин С. З. Журн. общ. химии, 1967, т. 37, с. 1691.
16. Игнатъев В. М., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1967, т. 37, с. 1898.
17. Пастушков В. Н., Кондратьев Ю. А., Ивин С. З., Вдовина Э. С., Васильева А. С. Там же, 1968, т. 38, с. 1407.
18. Пудовик А. Н., Файзуллин Э. М. Там же, 1968, т. 38, с. 1908.
19. Angelov Ch. M., Dahl O. Tetrahedron Letters, 1983, v. 24, p. 1643.

20. Игнатьев В. М., Тимофеева Т. Н., Ионин Б. И., Петров А. А. Журн. общ. химии, 1969, т. 39, с. 2439.
21. Игнатьев Г. В., Абрисман Я. С., Кондратьев Ю. А., Бальченко Р. К., Ивин С. З. Там же, 1968, т. 38, с. 1904.
22. Кондратьев Ю. А., Тарасов В. В., Ивакина Н. М., Ивин С. З., Пастушков В. П. Там же, 1968, т. 38, с. 2590.
23. Кондратьев Ю. А., Вдовина Э. С., Абрисман Я. С., Тарасов В. В., Струков О. Г., Дубов С. С., Ивин С. З. Там же, 1968, т. 38, с. 2589.
24. Elder R. C., Florian L. R., Kennedy E. R., Macomber R. S. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 4177.
25. Ангелов Х. М., Михайлова Т. С., Игнатьев В. М., Догадина А. В., Ионин Б. И. Докл. Болг. АН, 1979, т. 32, с. 619.
26. Пацановский И. И., Стрелкова Е. Н., Иismaева Э. А., Ремизов А. Б., Хусаинова Н. Г., Наумова Л. В., Пудовик А. Н. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1045.
27. Simonin M., Chorrier C. Org. Magn. Reson., 1969, v. 1, p. 27.
28. Chodkiewicz W., Guillern D. Compt. rend., C, 1979, t. 289, p. 61.
29. Sevin A., Chodkiewicz W. Tetrahedron Letters, 1967, p. 2975.
30. Simonin M., Borecka B. Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 3842.
31. Savage M., Trippett C. J. Chem. Soc., C, 1968, p. 591.
32. Ангелов Х. М., Кирилов М., Ионин Б. И. Журн. общ. химии, 1979, т. 49, с. 1960.
33. Игнатьев В. М., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1967, т. 37, с. 2135.
34. Пастушков В. Н., Вдовина Э. С., Кондратьев Ю. А., Ивин С. З., Тарасов В. В. Там же, 1968, т. 68, с. 1408.
35. Berlan J., Carpan M., Chodkiewicz W. Compt. rend., C, 1971, t. 273, p. 1107.
36. Berlan J., Carpan M., Chodkiewicz W. Bull. Soc. chim. France, 1975, p. 2259.
37. Пастушков В. Н., Абрисман Я. С., Кондратьев Ю. А., Ивин С. З., Васильев А. С. Журн. общ. химии, 1968, т. 38, с. 1405.
38. Брель В. К., Догадина А. В., Машляковский Л. П., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1978, т. 48, с. 2791.
39. Брель В. К., Догадина А. В., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1979, т. 49, с. 1165.
40. Брель В. К., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1982, т. 52, с. 816.
41. Пудовик А. Н., Дурова О. С. Там же, 1966, т. 36, с. 1460.
42. Cherbulier E., Jaccard S., Prince R., Rabinowitz J. Helv. chim. Acta, 1965, v. 48, p. 632.
43. Беляева Т. Н., Догадина А. В., Ионин Б. И., Петров А. А. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1432.
44. Беляева Т. Н., Седюров М. В., Догадина А. В., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1982, т. 52, с. 2472.
45. Абрисман Я. С., Кондратьев Ю. А., Ивин С. З. Там же, 1967, т. 37, с. 509.
46. Пудовик А. Н., Хусаинова Н. Г. Там же, 1969, т. 39, с. 1646.
47. Clark W. J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 3270.
48. Белахов В. В., Юделевич В. И., Комаров Е. В., Ионин Б. И., Петров А. А. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 215.
49. Юделевич В. И., Белахов В. В., Комаров Е. В., Ионин Б. И., Петров А. А. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, с. 1377.
50. Юделевич В. И., Белахов В. В., Комаров Е. В., Соколов Л. Б., Ионин Б. И., Петров А. А. VII Всесоюз. конф. по химии ФОС. Тез. докл. Л.: 1982, с. 107.
51. Белахов В. В., Юделевич В. И., Комаров Е. В., Ионин Б. И., Комаров В. Я., Захаров В. И., Лебедев В. Б., Петров А. А. Журн. общ. химии, 1983, т. 53, с. 1493.
52. Белахов В. В., Юделевич В. И., Комаров Е. В., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1983, т. 53, с. 2783.
53. Белахов В. В., Юделевич В. И., Комаров Е. В., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1983, т. 53, с. 2139.
54. Белахов В. В., Юделевич В. И., Комаров Е. В., Ионин В. И., Петров А. А. Там же, 1983, т. 53, с. 2785.
55. Белахов В. В., Юделевич В. И., Комаров Е. В., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1984, т. 54, с. 226.
56. Белахов В. В., Юделевич В. И., Комаров Е. В., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1984, т. 54, с. 1031.
57. Белахов В. В., Юделевич В. И., Комаров Е. В., Ионин Б. И., Мясникова Л. Г., Роцин А. А. Там же, 1985, т. 55, с. 39.
58. Пудовик А. Н. Там же, 1950, т. 20, с. 92.
59. Лулуян Р. К., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г. Арм. хим. журн., 1981, т. 34, с. 563.
60. Криглов С. В., Игнатьев В. М., Ионин Б. И., Петров А. А. Журн. общ. химии, 1967, т. 37, с. 1480.
61. Кондратьев Ю. А., Кнобель Ю. К., Ивин С. З. Там же, 1967, т. 37, с. 1094.
62. Jacobson H., Griffin M., Preis S., Jensen E. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 2608.
63. Normant H., Sturtz G. Compt. rend., C, 1965, t. 260, p. 1984.
64. Gturtz G. Bull. Soc. chim. France, 1967, p. 2477.
65. Welter W., Hartmann A., Regitz M. Chem. Ber. 1978, B. 111, S. 3068.
66. Колосовский О. И., Яковлев В. Н. Журн. общ. химии, 1980, т. 50, с. 55.
67. Кибардин А. М., Газизов Т. Г., Грязнов П. И., Пудовик А. Н. Авт. свид. СССР № 960181; Бюл. изобр., 1982, № 35, с. 93.

68. Комаров В. Я. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1984.
69. Ионин Б. И., Игнатъев В. М., Лебедев В. Б. Журн. общ. химии, 1967, т. 37, с. 1862.
70. Macomber R. S. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 999.
71. Mathis R., Mathis F., Ayed N., Baccar B., Charrier C. Spectrochim. Acta, 1983. A 39, p. 233.
72. Sewin A., Chodkiewicz W. Bull. Soc. chim. France, 1969, p. 4016.
73. Guillern D., Carpan M. Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 3559.
74. Battioni J., Chodkiewicz W., Cadiot P. Compt. rend., C, 1967, t. 264, p. 991.
75. Dron D., Carpan M., Chodkiewicz W. Ibid., 1967, t. 264, p. 1883.
76. Chodkiewicz W., Carpan M., Boizard-Gerde S. Ibid., 1968, t. 267, p. 911.
77. Пудовик А. Н., Хусаинова Н. Г. Журн. общ. химии, 1967, т. 37, с. 1889.
78. Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1964, т. 34, с. 1174.
79. Брель В. К., Догадина А. В., Захаров В. И., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1980, т. 50, с. 1256.
80. Брель В. К., Скворцов Н. К., Догадина А. В., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1979, т. 39, с. 1911.
81. Брель В. К., Чунин Е. Д., Догадина А. В., Скворцов Н. К., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1980, т. 50, с. 770.
82. Macomber R. S. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 2713.
83. Macomber R. S. Ibid., 1977, v. 42, p. 3297.
84. Macomber R. S. Ibid., 1978, v. 43, p. 1832.
85. Михайлова Т. С., Игнатъев В. М., Ионин Б. И., Петров А. А. Журн. общ. химии, 1978, т. 48, с. 701.
86. Михайлова Т. С., Захаров В. И., Игнатъев В. М., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1980, т. 50, с. 1690.
87. Михайлова Т. С., Чунин Е. Д., Скворцов Н. К., Игнатъев В. М., Ионин Б. И. Там же, 1979, т. 49, с. 1752.
88. Михайлова Т. С., Скворцов Н. К., Игнатъев В. М., Ионин Б. И., Петров А. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, с. 1095.
89. Михайлова Т. С., Игнатъев В. М., Ионин Б. И., Петров А. А. Журн. общ. химии, 1980, т. 50, с. 762.
90. Braverman S., Reisman D. Tetrahedron Letters, 1977, p. 1753.
91. Михайлова Т. С., Ангелов Х. М., Игнатъев В. М., Догадина А. В., Захаров В. И., Ионин Б. И., Петров А. А. Журн. общ. химии, 1977, т. 47, с. 2701.
92. Шегаде А. М., Захаров В. И., Игнатъев В. М., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1978, т. 48, с. 55.
93. Ангелов Х. М., Вачков К. В., Кирилов М., Ионин Б. И., Васильев Г. Н., Петров А. А. Докл. Болг. АН, 1978, т. 31, с. 1589.
94. Ангелов Х. М., Енчев А. Д., Кирилов М. Журн. общ. химии, 1983, т. 53, с. 1958.
95. Angelov Ch. M. Phosphorus and Sulfur, 1983, v. 15, p. 177.
96. Ангелов Х. М., Стоянов Н. М., Ионин Б. И. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 178.
97. Ангелов Х. М., Кирилов М., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1979, т. 49, с. 2225.
98. Ангелов Х. М., Христов Х. Ж., Ионин Б. И. Там же, 1982, т. 52, с. 264.
99. Игнатъев В. М., Ангелов Х. М., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1975, т. 45, с. 2342.
100. Ангелов Х. М., Михайлова Т. С., Игнатъев В. М., Захаров В. М., Догадина А. В., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1978, т. 48, с. 1487.
101. Михайлова Т. С., Ангелов Х. М., Игнатъев В. М., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1979, т. 49, с. 570.
102. Ангелов Х. М., Христов В. Х., Ионин Б. И. Там же, 1981, т. 51, с. 1230.
103. Брель В. К., Догадина А. В., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1980, т. 50, с. 1890.
104. Брель В. К., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1981, т. 51, с. 2625.
105. Брель В. К., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1983, т. 53, с. 234.
106. Ангелов Х. М. Там же, 1980, т. 50, с. 2448.
107. Пудовик А. Н., Хусаинова Н. Г., Бердников Б. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, с. 116.
108. Хусаинова Н. Г., Наумова Л. В., Бердников Е. А., Пудовик А. Н. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1040.
109. Khusainova N. G., Naumova L. V., Berdnikov E. A., Kuttyrev G. A., Pudovik A. N. Phosphorus and Sulfur, 1982, v. 13, p. 147.
110. Хусаинова Н. Г., Наумова Л. В., Бердников Е. А., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 1851.
111. Ангелов Х. М., Танчева Ч. Журн. общ. химии, 1985, т. 55, с. 53.
112. Ангелов Х. М., Вачков К. В., Кирилов М., Лебедев В. К. Там же, 1982, т. 52, с. 538.
113. Ангелов Х. М., Вачков К. В., Ионин Б. И., Кирилов М. Там же, 1979, т. 49, с. 2438.
114. Ангелов Х. М., Вачков К. В., Кирилов М., Ионин Б. И., Петров А. А. Докл. Болг. АН, 1979, т. 32, с. 611.
115. Ангелов Х. М., Христов Х. Ж. Журн. общ. химии, 1980, т. 50, с. 1891.
116. Angelov Ch. M. Heterocycles, 1983, v. 20, p. 791.
117. Angelov Ch. M., Christov Ch. Zh. Phosphorus and Sulfur, 1983, v. 15, p. 205.
118. Angelov Ch., Vachkov K., Petrova J., Kirilov M. Ibid., 1982, v. 14, p. 7.
119. Angelov Ch., Kirilov M., Vachkov K., Spassov S. Tetrahedron Letters, 1980, p. 3507.
120. Angelov Ch., Vachkov K. Ibid., 1981, p. 2517.

121. Хусаинова Н. Г., Наумова Л. В., Бердников Е. А., Пудовик А. Н. Журн. общ. химии, 1984, т. 54, с. 1424.
122. Растейкене Л. П., Грейчуте Д. Н., Линькова М. Г., Кнунянц И. Л. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 1041.
123. Пудовик А. Н., Хусаинова Н. Г., Аладжева И. М. Журн. общ. химии, 1964, т. 34, с. 2470.
124. Пудовик А. Н., Хусаинова Н. Г. Там же, 1966, т. 36, с. 1236.
125. Пудовик А. Н., Хусаинова Н. Г., Абдуллина Т. А. Там же, 1967, т. 37, с. 860.
126. Круглов С. В., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1974, т. 44, с. 2650.
127. Пудовик А. Н., Хусаинова Н. Г. Там же, 1967, т. 37, с. 1889.
128. Брель В. К., Догадина А. В., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1982, т. 52, с. 520.
129. Брель В. К., Догадина А. В., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1980, т. 50, с. 1246.
130. Ayed N., Vassar B., Mathis F., Mathis R. Phosphorus and Sulfur, 1985, v. 21, p. 335.
131. Дангян Ю. М., Паносян Г. А., Восканян М. Г., Баданян Ш. О. Арм. хим. журн., 1980, т. 33, с. 780.
132. Дангян Ю. М., Паносян Г. А., Восканян М. Г., Баданян Ш. О. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 277.
133. Дангян Ю. М., Паносян Г. А., Восканян М. Г., Баданян Ш. О. Там же, 1981, т. 51, с. 767.
134. Брель В. К., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1981, т. 51, с. 2624.
135. Ayed N., Vassar B., Mathis F., Mathis R. J. Iraqi Chem. Soc., 1980, v. 5, p. 218; РЖХим., 1984, 18Ж74.
136. Пудовик А. Н., Хусаинова Н. Г. В сб.: Химия органических соединений фосфора. Л.: Наука, 1967, с. 53.
137. Хусаинова Н. Г., Сиппель И. Я., Бердников Е. А., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Журн. общ. химии, 1984, т. 54, с. 2796.
138. Дангян Ю. М., Паносян Г. А., Восканян М. Г., Баданян Ш. О. Там же, 1983, т. 53, с. 930.
139. Аклян Ж. А., Хачатрян Р. А., Инджикян М. Г. Арм. хим. журн., 1976, т. 29, с. 461.
140. Аклян Ж. А., Хачатрян Р. А., Инджикян М. Г. Там же, 1979, т. 32, с. 645.
141. Аклян Ж. А., Хачатрян Р. А., Киоян Ф. С., Инджикян М. Г. Там же, 1977, т. 30, с. 583.
142. Хусаинова Н. Г., Романов Г. В., Назмутдинов Р. Я., Пудовик А. Н. Журн. общ. химии, 1981, т. 51, с. 2202.
143. Хусаинова Н. Г., Бредихина З. А., Коновалова И. В., Пудовик А. Н. Там же, 1980, т. 50, с. 1205.
144. Хусаинова Н. Г., Бредихина З. А., Пудовик А. Н. Там же, 1982, т. 52, с. 1296.
145. Хусаинова Н. Г., Бредихина З. А., Синица А. Д., Кальченко В. И., Пудовик А. Н. Там же, 1982, т. 52, с. 789.
146. Бредихина З. А., Хусаинова Н. Г., Ефремов Ю. Я., Қоришунов Р. Я., Пудовик А. Н. Там же, 1985, т. 55, с. 1710.

Казанский государственный  
университет  
имени В. И. Ульянова-Ленина