

УДК 547.26.118

## АЦИКЛИЧЕСКИЕ АЛКОКСИ- И АРИЛОКСИФОСФОРАНЫ

*Марковский Л. Н., Колесник Н. П., Шермолович Ю. Г.*

В обзоре систематизированы данные по методам синтеза, физическим свойствам, строению и реакционной способности соединений пентакоординированного фосфора ациклического строения, содержащих аллоксильные или ароксильные заместители.

Библиография — 91 ссылка.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1564
II. Методы получения . . . . .	1565
III. Спектры ЯМР и строение . . . . .	1570
IV. Химические свойства . . . . .	1573

## I. ВВЕДЕНИЕ

По количеству соединений с различной координацией центрального атома, которые реально существуют и изучаются, фосфор, безусловно, выделяется среди других элементов пятой группы периодической системы. Особое место в фосфорорганической химии занимают соединения пентакоординированного фосфора — фосфораны. Углубленные исследования механизмов реакций фосфорорганических соединений представили убедительные доказательства существования интермедиатов с пентакоординированным фосфором в реакциях соединений трех- и четырехкоординированного фосфора [1—6]. Концепция метастабильных оксифосфорановых производных  $(RO)_{5-n}P(OH)_n$ , образующихся в качестве интермедиатов, доминирует при рассмотрении биохимической роли фосфатсодержащих коферментов, например АТФ [7—10].

Способность атома фосфора образовывать ковалентные связи с пятью лигандами известна в неорганической химии фосфора давно. Высокая стабильность  $PF_5$  и других фторфосфоранов получила детальное теоретическое обоснование [11—13]. Химия же стабильных пентаорганилфосфоранов, т. е. соединений, в которых атом фосфора связан  $\sigma$ -связями с пятью органическими заместителями, интенсивно развивается только в течение последних 25 лет. Среди работ, стимулировавших подробное изучение органилфосфоранов, следует назвать исследование механизма гидролиза фосфатов циклического строения [14], впервые позволившее выявить важную роль, которую играет в стабилизации органилфосфоранов наличие циклического фрагмента в молекуле. Рамирец [1, 15] установил закономерности образования циклических аллоксифосфоранов, принципы строения молекул этих соединений, указал на возможность их синтетического использования.

До недавнего времени гораздо меньше было известно о пентаорганилфосфоранах ациклического строения, несмотря на то, что наиболее близкими моделями интермедиатов в большинстве реакций ФОС и, в том числе, в биохимических процессах, являются именно фосфораны с атомом фосфора, не входящим в цикл.

В ряду ациклических пентаорганилфосфоранов наиболее известны аллокси- и арилоксифосфораны. Известно несколько малоустойчивых ациклических аллоксифосфоранов с арилтио- [16, 17] или диалкиламино-группой [18], а также несколько пента(перфторалкил)- [19, 20] и пентаарилфосфоранов [21].

Повышенную стабильность ациклических аллокси- и арилоксифосфоранов по сравнению с тиа- и азааналогами можно объяснить, по-видимо-

му, большей, чем у атомов серы и азота, электроотрицательностью атома кислорода. В то же время на устойчивость и реакционную способность этих фосфоранов должны оказывать влияние электронные и пространственные свойства заместителей у атомов кислорода. С целью выяснения факторов, влияющих на свойства ациклических алcoxифосфоранов, в последние годы были разработаны методы синтеза разнообразных соединений этого типа и изучена их реакционная способность в реакциях с органическими соединениями различных классов.

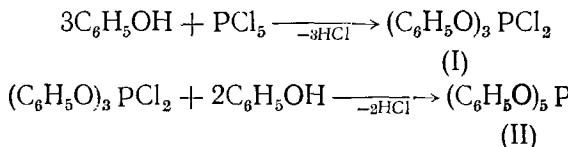
Результаты этих исследований обобщены в настоящем обзоре.

## II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Методы получения пентааллокси- и пентаарилоксифосфоранов, а также аллокси- и арилоксиорганилфосфоранов ациклического строения полезно разделить на три группы по признаку координации фосфора в исходных соединениях, применяющихся для синтеза. Большое количество этих фосфоранов получено из соединений пяти- и трехкоординированного фосфора, гораздо меньше — из соединений четырехкоординированного фосфора.

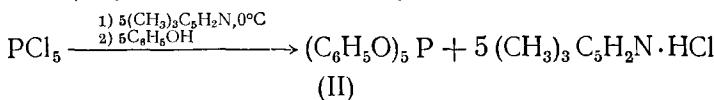
### 1. Синтез из галогенфосфоранов

Реакция пятихлористого фосфора и фенола проходит, по мнению авторов [22, 23], через стадию образования трифеноксидихлорфосфорана (I) и приводит к фосфорорганическому соединению нового типа — пентафеноксифосфорану (II).



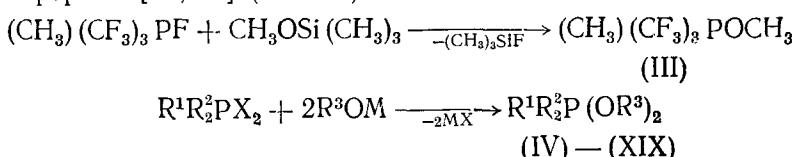
Однако исследование методом ЯМР  $^{31}P$  спектроскопии [24] показало, что в результате этих реакций получается не (II), а смесь трифеноксихлорфосфорана (I) и других соединений.

В аналитически чистом виде пентафеноксифосфоран (II) был получен только в присутствии основания —  $\gamma$ -коллидина [24].



Аналогичным образом были получены и другие замещенные пентафеноксифосфораны,  $(ArO)_5$ ,  $Ar\text{-}o\text{-}CH_3C_6H_4$ ,  $n\text{-}CH_3C_6H_4$ ,  $o\text{-}ClC_6H_4, n\text{-}ClC_6H_4$  [25], а также пента(перфторфенокси)фосфоран [26].

Метод, заключающийся в реакции галогенфосфоранов со спиртами или фенолами в присутствии оснований, а также с алкоголятами, фенолятами или аллокси- и арилоксисилианами с успехом использовался для синтеза целого ряда аллокси- и арилоксифосфоранов ациклического строения. В качестве галогенфосфоранов, помимо  $PCl_5$ , использовались  $PF_5$ , алкил- и арилфторфосфораны [27, 28], аллоксихлор- и аллоксифторфосфораны [27, 29—32], дибромтрифенил- или дибромтибутилфосфораны [33, 34], *tris*(трифторметил)фтор- или *tris*(трифторметил)-хлорфосфораны [35, 36] (табл. 1).



При действии перфтор-*трет*-бутилгипохлорита на пятихлористый фосфор с количественным выходом образуется пента(перфтор-*трет*-бутиокси)фосфоран [37].

Таблица 1

Синтез и свойства алкоксифосфоранов  $R^1R_2^2PX_3 + 2R^3OM \xrightarrow{-2MX} R^1R_2^2P(OR)_3^3$

(IV) — (XIX)

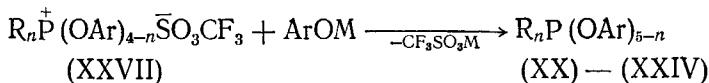
№ соединения	$R^1$	$R^2$	$R^3$	X	M	Т. пл., °C; т. кип, °C (мм)	$\delta$ , м. д. <sup>B</sup>	Ссылки
(IV)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	Br	Na	— <sup>a</sup>	—	[33, 34]
(V)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(F <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Br	Na	124—126	—	[33]
(VI)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	Br	Na	— <sup>a</sup>	—	[34]
(VII)	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl, F	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	— <sup>a</sup>	-74,5	[35]
(VIII)	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	CH <sub>3</sub>	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	Cl	Li	46—49	-20,3	[30]
(IX)	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	CF <sub>3</sub>	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	Cl	Li	45 (0,01)	-72,8	[30]
(X)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	Cl	Li	91	-65,0	[30]
(XI)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	F	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	62	-58,7	[28]
(XII)	CH <sub>3</sub>	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	Cl	Li	33—37	-53,0	[30]
(XIII)	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	F	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	— <sup>a</sup>	—	[28]
(XIV)	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	Cl	Li	25—28	-84,0	[29]
(XV)	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	F	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	44 (0,15) <sup>b</sup>	-76,6 <sup>b</sup>	[27]
(XVI)	HCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	HCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	HCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Cl, Br	H	88—89 (0,05)	-77,0	[32]
(XVII)	H(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	H(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	H(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Cl, Br	H	159—161 (0,05)	-76,0	[32]
(XVIII)	CCl <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	CCl <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	CCl <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	Cl, Br	H	104—106	-79,6	[31]
				F	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	122—124	-79,0	[27]
(XIX)	CCl <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	CCl <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl, Br	H	— <sup>a</sup>	-85,4	[31]

<sup>a</sup> В индивидуальном состоянии не выделены; <sup>b</sup> данные приведены в работе [16]; в ЯМР <sup>31</sup>P (по отношению к 85%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

## 2. Синтез из соединений четырехкоординированного фосфора

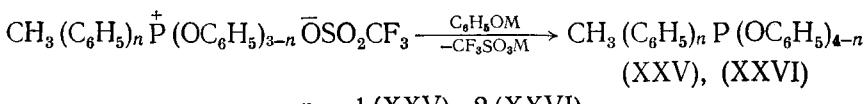
Методы синтеза ациклических аллокси- и арилоксифосфоранов, исходя из соединений четырехкоординированного фосфора, крайне немногочисленны.

Метил- или ариларилоксифосфораны, содержащие две, три или четыре ароксильные группы (ХХ)—(ХХVI), (ХХIX), образуются, например, при действии соответствующих фенолятов на метил- или ариларилоксифосфонийтрифторметансульфонаты (ХХVII) [38—40], или на фенилтрихлорфосфонийхлорид (ХХVIII) [39].



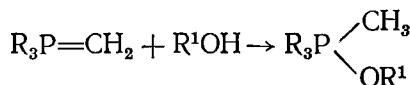
$R=CH_3$ ,  $n=1$ ,  $Ar=C_6H_5$  (XX),  $2,6-(CH_3)_2C_6H_3$  (XXI),  $2-CH_3C_6H_4$  (XXII),

$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (XXIII);  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $n=2$ ,  $\text{Ar}=2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (XXIV)



$$\text{C}_6\text{H}_5\overset{+}{\text{P}}\text{Cl}_3\text{Cl}^- + 4\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\text{2,6-лутидин}} \text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \quad (\text{XXIX})$$

Установлено [41], что алcoxситетраметилфосфораны (XXX), (XXXI) и алcoxсиметилтрифенилфосфораны (XXXII)–(XXXIV) образуются в результате присоединения спиртов к триметилфосфинометилену (XXXV) или трифенилфосфинометилену (XXXVI) соответственно.



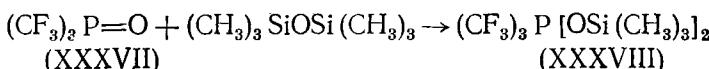
$R=CH_3$  (XXXV),  $C_6H_5$  (XXXVI)

R=CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub> (XXX), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (XXXI);

$R=C_6H_5$ ,  $R^1=CH_3$  (XXXII)

$\text{C}_2\text{H}_5$  (XXXIII),  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$  (XXXIV)

Образование ациклических алcoxси- и арилоксифосфоранов принципиально возможно и в результате присоединения подходящих реагентов по кратной связи  $P=O$ . Однако, хотя в химии фосфорорганических соединений в настоящее время известно несколько примеров присоединения по фосфорильной группе, протекающего как с повышением координационного числа фосфора [42], так и без изменения координации [43—48], для ациклических соединений единственным строго доказанным примером получения пентаковалентной фосфорановой структуры является реакция *tris*(трифторметил)фосфиноксида (XXXVII) с гексаметилдисилоксаном [49, 50].

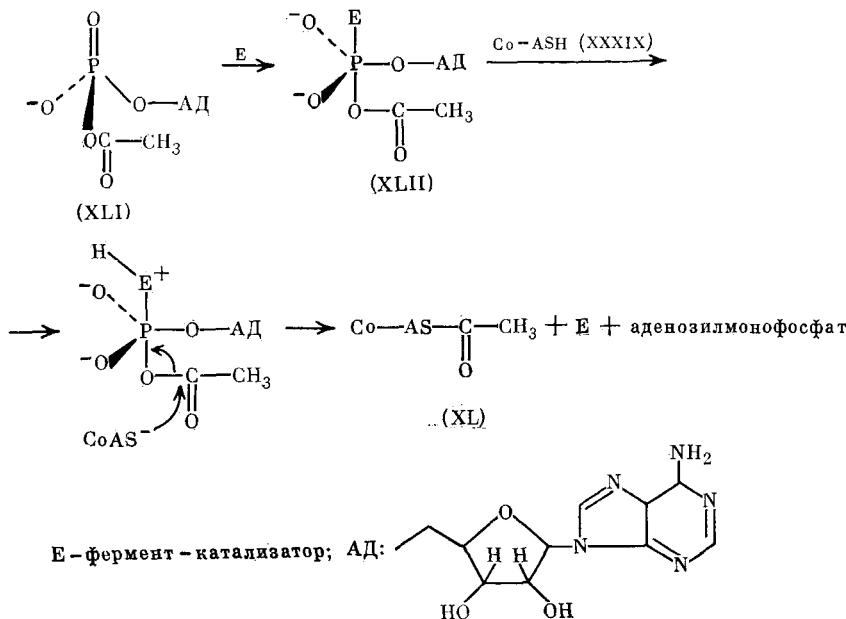


Образующийся при этом фосфоран (XXXVIII) представляет собой низкокипящую жидкость, выделенную в индивидуальном состоянии вакуумной перегонкой.

Следует отметить, что в настоящее время в биохимии широкое распространение получила оксифосфорановая концепция, основанная на предположении, что процессы с участием аденоzinтрифосфата протекают через промежуточное соединение с пентакоординированным атомом фосфора [8, 9], образующееся в результате присоединения фермента по связи  $P=O$ .

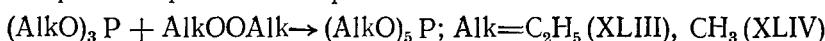
Например, в процессе превращения кофермента А (Co-ASH) (XXXIX) в ацетилкофермент А (XL) первоначально образующийся ад-

нилацетат (XL) реагирует с катализирующим этот процесс ферментом (E), превращаясь в пентакоординированный интермедиат (XLII). Затем в результате передачи протона от тиольной группы кофермента A (XXXIX) к апикальному атому, которым фермент связан с фосфором, с последующей атакой на карбонильную группу анионом кофермента, получается ацетилкофермент A (XL) [9].

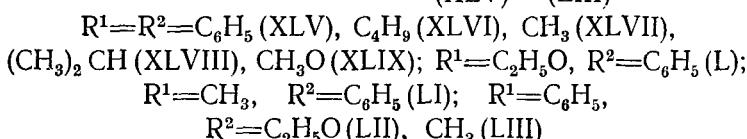
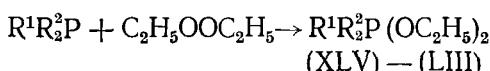


### 3. Синтез из соединений трехкоординированного фосфора

Начиная с 1964 г., благодаря работам Денни с сотр., стал широко известен метод синтеза ациклических алcoxифосфоранов из соединений трехвалентного фосфора и диалкилперекисей. Первый представитель ациклических пентаалcoxифосфоранов — пентаэтоксифосфоран (XLIII) был получен реакцией триэтилфосфита с диэтилперекисью [51]. Позже таким же методом получен и пентаметоксифосфоран (XLIV) [52]. Однако в индивидуальном состоянии эти соединения не выделены — они содержат примесь триалкилфосфатов.

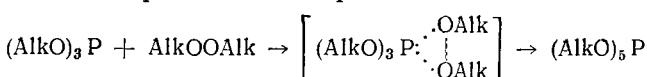


Систематически исследовав реакцию диэтилперекиси с соединениями трехвалентного фосфора, авторы работ [53—55] нашли оптимальные условия получения и выделения целого ряда диэтоксифосфоранов (XLV) — (LIII).

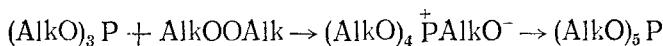


Авторы работы [55] предполагают два возможных механизма образования фосфоранов из диалкилперекисей.

Прямое образование алcoxифосфорана в одну стадию через переходное состояние, в котором оба кислородных атома связаны с фосфором.



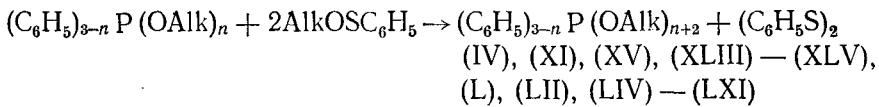
Двустадийный механизм, включающий замещение у кислорода диалкилперекиси с образованием ионной пары тетраалкоксифосфоний-катион — алcoxси-анион, которая затем превращается в пентаалкоксифосфоран.



Реакционная способность фосфитов и фосфинов по отношению к диэтилперекиси противоположна реакционной способности этих соединений в реакциях нуклеофильного замещения с  $C_2H_5L$  [55]. Эти данные позволили отдать предпочтение одностадийному механизму образования фосфорана, при котором атом трехвалентного фосфора в качестве бифильного реагента внедряется в кислород-кислородную связь.

Недостатки использования диалкилперекисей — их труднодоступность и взрывоопасность, а также ограниченный набор этих соединений. Реакции с диалкилперекисями протекают медленно (например, в случае синтеза пентаэтоксифосфорана (XLIII) реакция длится 20 дней при комнатной температуре [55]), и фосфораны всегда образуются не в индивидуальном состоянии, а в смеси с продуктами окисления исходных фосфорогорганических соединений: фосфатами, фосфонатами, фосфинатами или окисями третичных фосфинов [51—55].

Многих из этих недостатков лишен общий метод получения ациклических алcoxифосфоранов, заключающийся в реакции производных трехвалентного фосфора с алкилбензолсульфенатами. По этому методу при взаимодействии двух молей алкилбензолсульфената с соединениями трехвалентного фосфора в мягких условиях образуются соответствующие алcoxифосфораны (IV), (XI), (XV), (XLIII)—(XLV), (L), (LII), (LIV)—(LXI) [16, 56—59] с высокими выходами.



$n = 0$ ,  $Alk = CF_3CH_2$  (IV),  $CH_3CH_2$  (XLV);

$n = 1$ ,  $Alk = CH_3CH_2$  (L),  $CF_3CH_2$  (LXI);

$n = 2$ ,  $Alk = CF_3CH_2$  (XI),  $CH_3CH_2$  (LII),

цикло- $C_5H_9$  (LIX),  $(CH_3)_3CCH_2$  (LX);

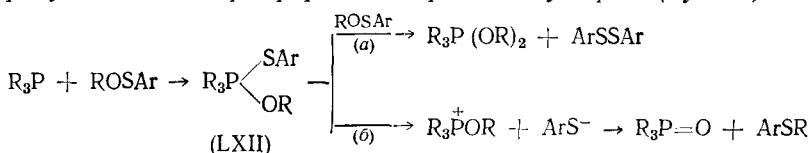
$n = 3$ ,  $Alk = CF_3CH_2$  (XV),  $CH_3CH_2$  (XLIII),

$CH_3$  (XLIV),  $(CH_3)_2CH$  (LIX),

$(CH_3)_3CCH_2$  (IV), цикло- $C_5H_9$  (LVI),

цикло- $C_6H_{11}$  (LVII),  $C_6H_5CH_2$  (LVIII)

Предполагается [56, 60], что механизм этой реакции включает прямое внедрение фосфора в связь S—O аналогично реакции с диалкилперекисями [55, 61] с некоторым донированием свободной электронной пары серы на орбитали фосфора в переходном состоянии и образованием алcoxсиарилтиофосфорана (LXII) в качестве интермедиата. Такие смешанные алcoxсиарилтиофосфораны были выделены при реакции алкилбензолсульфенатов с циклическими фосфитами [56, 62] и в двух случаях при реакции с ациклическими *tris*-(2,2,2-трифторметил)- [16] и *tris*-(1-трифторметил-2,2,2-трифторметил) фосфитами [63]. Затем алcoxсиарилтиофосфоран (LXII) реагирует с другой молекулой бензолсульфената, образуя диалcoxифосфоран и дифенилдисульфид (путь a).

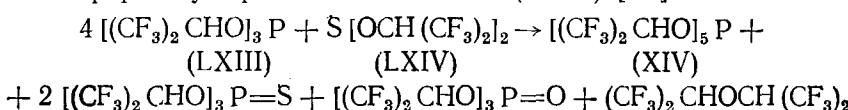


Другое направление реакции соединений трехвалентного фосфора с алкилбензолсульфенатами — образование фосфорильного соединения и

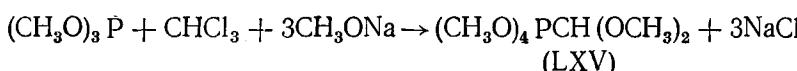
алкиларилсульфида, по-видимому, в результате диссоциации смешанного алcoxсиарилтиофосфорана (LXII) на ионную пару и последующих ее превращений (путь б). Например, диэтоксифенилфосфонит реагирует с этилбензолсульфенатом, образуя 65% фенилтетраэтоxиофосфорана (LII) и 35% диэтоксифенилфосфоната [59]. В то же время реакция смешанных алкиларилфосфинов [54] и трибутилфосфина [60] с алкилбензолсульфенатами протекает только по пути б. По-видимому, наличие донорных алкильных групп способствует стабилизации фосфониевого катиона [54]. Если же скорость реакции смешанного алcoxсиарилтиофосфорана с другой молекулой алкилбензолсульфената больше, чем скорость его диссоциации, то реализуется направление а.

Помимо описанных выше двух общих методов получения ациклических алcoxсиофосфоранов из соединений трехкоординированного фосфора, известно еще несколько отдельных примеров синтеза фосфоранов этого типа.

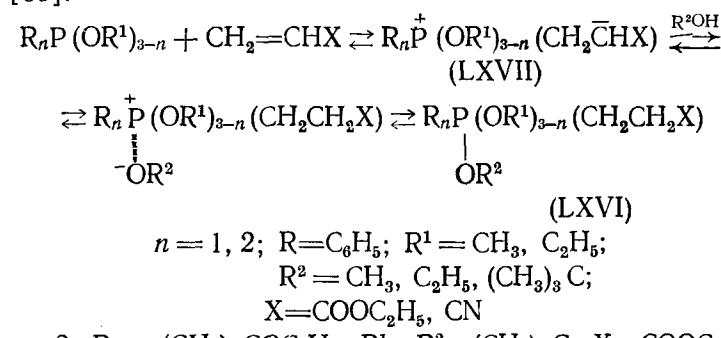
пентаксис-(1-Трифторметил-2,2,2-трифторметокси)фосфоран (XIV) был получен при реакции фосфита (LXIII) с *bis*-1,1,3,3,3-гексафторизопропиловым эфиром сульфокисловой кислоты (LXIV) [64].



Реакция хлороформа с метилатом натрия и триметилфосфитом приводит к образованию тетраметоксидиметоксиметилфосфорана (LXV) [65].



Арилфосфониты и арилфосфиниты реагируют с производными акриловой кислоты в присутствии спиртов, образуя алcoxсиофосфораны (LXVI) [66].



Предполагается [66], что промежуточно образующийся бетаин (LXVII) протонируется спиртом, а затем алcoxсидный анион нуклеофильно атакует положительно заряженный атом фосфора с образованием фосфоранов (LXVI).

### III. СПЕКТРЫ ЯМР И СТРОЕНИЕ

Сигналы от ядер фосфора в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  ациклических алcoxси и арилоксифосфоранов находятся в области  $\delta_p = 20,3 \div -92,0$  м.д., (относительно 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Наиболее высокопольные значения химических сдвигов характерны для пентаалcoxси- и пентаарилоксифосфоранов. При замене одной, двух или трех алcoxильных групп на арильную и особенно метильную происходит заметное смещение химического сдвига в слабое поле (табл. 2). Возможно, что такое смещение обусловлено искажением симметрии электронного распределения вокруг атома пентакоординированного фосфора, вызванным различием в электроотрицательности алкильных (арильных) и алcoxильных заместителей. С умень-

Таблица 2

Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  аллокси- и арилоксифосфоранов

Формула	$\delta_{\text{P}}$ , м. д.	Ссылки
$\text{P}(\text{OCH}_3)_5$ (XLIV)	-66,0	[57]
$\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ (XLIII)	-70,9	[51]
$\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_5$ (XV)	-76,6	[16]
$\text{P}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_5$ (XIV)	-84,5	[29]
$\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})_5$ (XVI)	-77,0	[32]
$\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})_5$ (XVII)	-76,0	[32]
$\text{P}(\text{OCH}_2\text{CCl}_3)_5$ (XVIII)	-79,6	[31]
$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_5$ (II)	-85,4; -84,2 <sup>a</sup>	[70]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (LII)	-55,0	[54]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_4$ (XI)	-61,7	[16]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_4$ (X)	-65,0	[30]
$\text{CH}_3\text{P}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_4$ (XII)	-53,0	[30]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (L)	-41,0	[54]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_3$ (LXI)	-42,5	[16]
$(\text{CH}_3)_2\text{P}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_3$ (VIII)	-20,3	[30]
$(\text{CF}_3)_2\text{P}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_3$ (IX)	-72,8	[30]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (XLV)	-54,0	[53]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$ (IV)	-58,2	[16]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (LI)	-47,0	[54]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (LIII)	-40,0	[54]
$(\text{CH}_3)_3\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (XLVII)	-39,0	[54]
$(\text{CF}_3)_3\text{P}(\text{OCH}_3)_2$ (VII)	-64,5	[35]
$(\text{CF}_3)_3\text{P}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ (XXXVIII)	-92,8	[50]
$(\text{CH}_3)_4\text{POCH}_3$ (XXX)	-88,0	[41]
$(\text{CH}_3)_4\text{POC}_2\text{H}_5$ (XXXI)	-92,0	[41]

<sup>a</sup> В твердом теле.

шением различия в электроотрицательности заместителей — в случае фосфоранов (VII), (IX), (XXXVIII), содержащих  $\text{CF}_3$ -группы у атома фосфора, смещения сигнала в слабое поле почти не происходит. Подобное предположение использовалось для объяснения слабопольного смещения сигналов в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  соединений четырехкоординированного фосфора [67]. Исключение в рассмотренном ряду составляют аллокситетраметилфосфораны (XXX), (XXXI), химические сдвиги которых относятся к самым сильнопольным (см. табл. 2).

Предполагают, что пентааллоксифосфораны имеют строение тригональной бипирамиды (ТБП). Однако исследование ряда этих соединений (IV) — (VII), (XV), (XVIII) методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  [26, 57, 68, 69] показало эквивалентность аллоксильных групп даже при низких температурах. Авторы [57] объясняют это очень низким барьером пермутационной изомеризации исследованных фосфоранов.

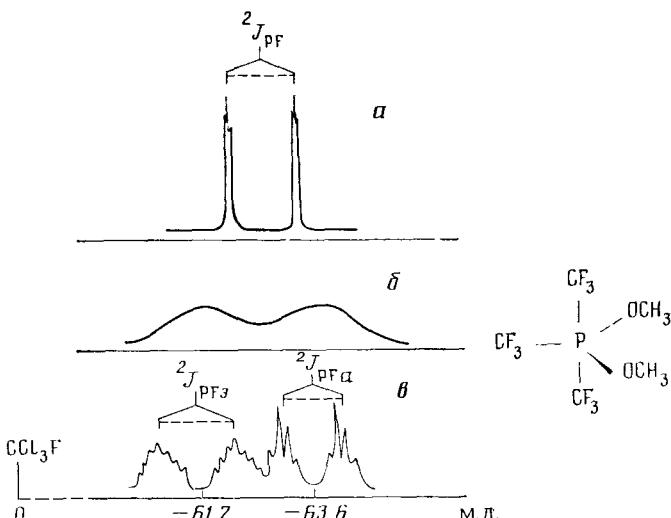
Методом рентгеноструктурного анализа установлено [71], что пентафеноксифосфоран (II) в кристаллическом состоянии имеет структуру ТБП с атомом фосфора в центре ее. Две аксиальные связи  $\text{P}-\text{O}$  идентичны (1,662; 1,663 Å) и длиннее, чем три экваториальные связи  $\text{P}-\text{O}$  (1,602; 1,596; 1,600 Å). Связи  $\text{C}-\text{O}_{\text{акс}}$  (1,372, 1,378 Å) короче связей  $\text{C}-\text{O}_{\text{экв}}$  (1,403; 1,404; 1,409 Å). Предполагают, что электроны апикальных атомов кислорода менее вовлечены в  $p$ ,  $d_{\pi}$ -сопряжение с атомом фосфора, чем электроны экваториальных атомов кислорода, и преимущественно делокализованы на фенильных колцах. Пять фенильных колец располагаются в ТБП таким образом, чтобы внутримолекулярное отталкивание было минимальным.

В случае тетракис-(2,6-диметилфенокси)метилфосфорана (XXI) [38] и тетракис-(1,1,1,3,3-гексафтторизопропокси)метилфосфорана (XII) [30] скорость пермутационной изомеризации замедляется до такой степени, что в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  фосфорана (XXI) при  $-65^\circ\text{C}$ , а в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  фосфорана (XII) даже при  $25^\circ\text{C}$  наблюдается незэквивалентность

алкооксильных заместителей, вызванная расположением их в аксиальных или экваториальных положениях.

Изучение спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  ряда алкил- и арилфосфоранов (XLV), (XLVI), (L) при различных температурах показало, что скорость псевдопревращения является функцией количества алкильных или арильных групп, непосредственно связанных с фосфором. Псевдопревращение замедляется, если количество этих групп увеличивается [55].

Тригонально-бипирамидальная структура триалкоокси- и триарилоксифосфоранов, в которых две алкоокси- или арилоксигруппы занимают аксиальные позиции, а одна — экваториальную, спектрально установлена для дифенилтриэтилоксифосфорана (L) при  $-60^\circ\text{C}$  [56], диметил-три-(2-метилфенокси)фосфорана (XXIV) при  $-95^\circ\text{C}$  [38], дифенил-*трист*-(2,2,2-



Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  диметокси-*трист*(трифторметил)фосфорана (VII) в  $\text{CCl}_3\text{F}$  [35]; *a* —  $t=33^\circ\text{C}$ ,  $^2J_{PF}=96$  Гц; *б* —  $t=-60^\circ\text{C}$ ; *в* —  $t=-80^\circ\text{C}$ ,  $^2J_{PFg}=108$  Гц и  $^2J_{PFa}=88$  Гц

трифторметокси)фосфорана (LXI) при  $-30^\circ\text{C}$  [16], диметил-*трист*-(1-трифторметил-2,2,2-трифторметокси)фосфорана (VIII) при  $+25^\circ\text{C}$  [30].

Энергии активации внутримолекулярной пермутационной изомеризации лигандов для фосфоранов (XXIV), (L), (LXI) составляют 5,8; 12,0 и 14,0 ккал/моль соответственно.

*трист*-(1-Трифторметил-2,2,2-трифторметокси)диметилфосфоран (VIII), по-видимому, имеет еще более высокий барьер изомеризации, поскольку температура коалесценции для этого соединения составляет  $+60^\circ\text{C}$  [30]. Картину спектров ЯМР  $^1\text{H}$  фосфоранов (XLV), (LI) (см. табл. 2) не меняется в интервале температур от  $-60^\circ\text{C}$  до  $+120^\circ\text{C}$  или до  $+60^\circ\text{C}$  соответственно. Предполагают [54], что в этих соединениях, а также в фосфоране  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$  (IV) [34], алкооксильные группы занимают аксиальные положения, а фенильные и алкильные — экваториальные. Неизменность спектров ЯМР в широком интервале температур, по-видимому, можно объяснить высоким энергетическим барьером пермутационной изомеризации.

В отличие от фосфоранов (IV), (XLV), (LI), в диметокси-*трист*-(трифторметил)фосфоране (VII) алкооксильные группы находятся в экваториальных положениях, что следует из анализа спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  (рисунок). При обычной температуре  $\text{CF}_3$ -группы эквивалентны и в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  проявляются в виде дублета гептетов. При понижении температуры до  $-80^\circ\text{C}$  в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  наблюдается два сигнала с соотношением интенсивностей 2 : 1 — дублет квартетов  $\delta_F = -63,6$  м.д. с относительно малыми значениями констант спин-спинового взаимодействия  $^2J_{PF} = 88$  Гц, которые характерны для аксиальных  $\text{CF}_3$ -групп, и дублет

гептетов  $\delta_F = -61,7$  м. д. с относительно большими значениями КССВ  $^2J_{PF} = 108$  Гц, характерными для экваториальных  $CF_3$ -групп [35].

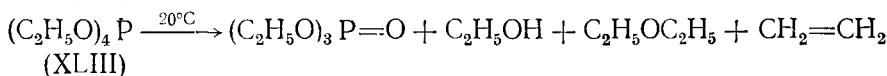
Аналогичная структура ТБП с двумя аксиальными  $CF_3$ -группами была определена методом ЯМР  $^{19}F$  и для *бис*( trimетилсилилокси) *трикс*-(трифторметил) фосфорана (XXXVIII) [49, 50], а также для метилметокси-*трикс*-(трифторметил) фосфорана (III) [36].

Анализ спектров ЯМР  $^{13}C$  и  $^1H$  тетраметилметоксифосфорана (XXX) [41, 72] при разных температурах позволил авторам установить для этого соединения строение ТБП, в котором метоксильная и одна из метильных групп занимают аксиальные положения, а три оставшиеся метильные группы — экваториальные.

#### IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

##### 1. Термическая устойчивость

Большинство ациклических пентаалкоксифосфоранов, содержащих алкильные заместители нормального строения — жидкости, не выделенные в индивидуальном состоянии. Нагревание при попытке перегнать их в вакууме приводит к разложению [51, 52, 54, 57]. Медленное разложение пентаалкоксифосфоранов происходит и при комнатной температуре. Так, пентазотоксифосфоран (XLIII) не изменяется при хранении в холодильнике в течение 7 дней [57], но разлагается при  $20^\circ C$  с образованием триэтилфосфата, этиола, диэтилового эфира и, вероятно, этилена [51].



Среди изученных пентаалкоксифосфоранов наименьшей устойчивостью обладает пентабензилоксифосфоран (LVIII), который полностью разлагается в течение двух дней при комнатной температуре [57].

Устойчивость ациклических пентаалкоксифосфоранов несколько повышается в случае соединений с разветвленными алкильными радикалами. В индивидуальном состоянии выделены кристаллические пентанеопентилоксифосфоран (LV), пентациклопентилоксифосфоран (LVI) и пентациклогексилоксифосфоран (LVII), устойчивые в течение нескольких месяцев при  $0 \div 10^\circ C$  [57].

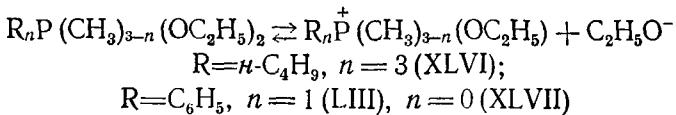
В значительно большей степени термическая стабильность пентаалкоксифосфоранов повышается с ростом электронно-акцепторных свойств алкильных заместителей. Так, *пентакис*-(1-трифторметил-2,2,2-трифторэтокси) фосфоран (XIV) [29], *пентакис*-(2,2,2-трифторэтокси)-фосфоран (XV) [27] и *пентакис*-( $\alpha,\alpha,\omega$ -тригидрополифторалкокси) фосфораны (XVI), (XVII) [32] перегоняются в вакууме без разложения, а *пентакис*-(2,2,2-трихлорэтокси) фосфоран (XVIII) — кристаллическое вещество, устойчивое при нагревании до  $130^\circ C$  в течение 1 ч [31]. Все известные пентаарилоксифосфораны, а также алкил- и ариларилоксифосфораны (XX), (XXIII) — (XXVI), (XXIX) являются термически стабильными соединениями, что, по-видимому, также обусловлено электроноакцепторными свойствами ароксильных заместителей. В растворах эти фосфораны слабо диссоциированы (константа равновесия меньше  $10^{-7}$ ) [40, 73].



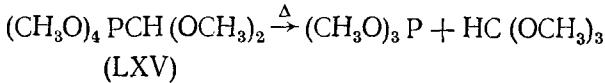
Замена одной, двух или трех аллоксильных групп на алкильные или арильные, как правило, уменьшает термическую стабильность алкоксифосфоранов. Так, трибутил-*бис*-(2,2,2-трифторэтокси) фосфоран (VI) разлагается уже при комнатной температуре в течение суток с образованием 20% *бис*-2,2,2-трифторэтилового эфира [34].

Методом ЯМР  $^1H$ ,  $^{31}P$  показано [54], что фосфораны (XLVI), (XLVII), (LIII) уже при  $20^\circ C$  существуют в растворах в равновесии с фосфониевой формой. Авторы [54] объясняют наличие равновесия тем, что алкильные и арильные заместители у фосфора способствуют стаби-

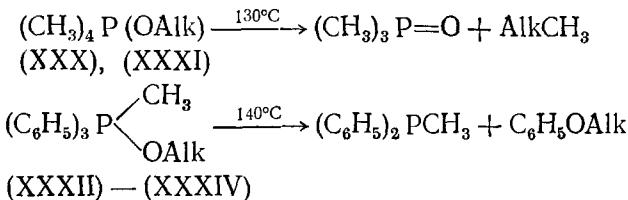
лизации фосфониевого катиона.



Следует отметить высокую термическую стабильность диметоксиметилтетраметоксифосфорана (LXV), который разлагается лишь при 125° С по необычной для ациклических алcoxифосфоранов схеме — с образованием соединения трехвалентного фосфора [65].

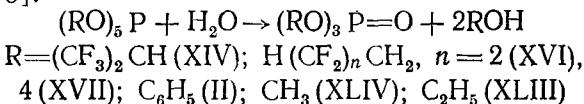


Наиболее существенно термическая стабильность увеличивается при переходе к фосфоранам, содержащим лишь одну алкосильную группу. Аллокситетраметилфосфораны (XXX), (XXXI) [41] и аллоксиметилтрифенилфосфораны (XXXII)–(XXXIV) выделены в индивидуальном состоянии вакуумной перегонкой или кристаллизацией. Они разлагаются лишь при 130–140° С [74].



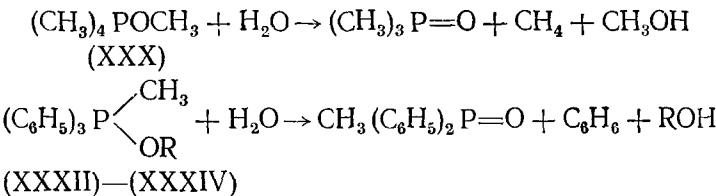
## 2. Гидролиз

Все ациклические пентааллокси- и пентаариллоксифосфораны, а также аллокси- или арилоксиорганилфосфораны, за исключением  $(C_6H_5)_3P \cdot [OC(CF_3)_2C_6H_5]_2$  (V) [33], чрезвычайно легко гидролизуются влагой воздуха с разрывом Р—O-связи. При гидролизе пентааллокси- и пентаариллоксифосфоранов образуются спирты или фенолы и фосфаты [9, 25, 29, 32, 37, 75, 76].



Продуктами гидролиза алкил- или арилаллокси(арилокси)фосфоранов (IV), (XXI), (XLV), (L), (LII), содержащих четыре, три или две алкосильные группы, являются фосфонаты, фосфинаты или окиси третичных фосфинов соответственно [34, 38, 54, 56].

Гидролиз тетраметилметоксифосфорана (XXX) и аллоксиметилтрифенилфосфоранов (XXXII)–(XXXIV), содержащих только одну алкосильную группу, протекает с разрывом как Р—O-, так и Р—C-связи [41].



Разрыв Р—C-связи происходит и при гидролизе фосфоранов (VII), (XXXVIII), содержащих трифторметильные группы у атома фосфора [35, 50].

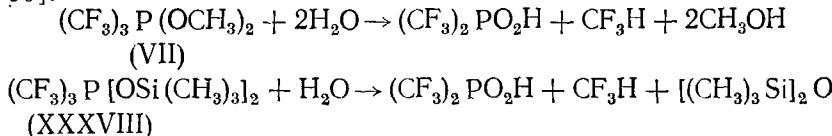


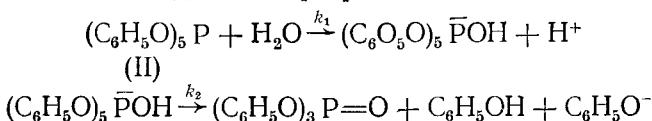
Таблица 3

Влияние заместителей на скорость гидролиза пентаарилоксифосфоранов при 25° С  
в 75%-ном водном диметоксиэтане [25]

Константа скорости, $\text{с}^{-1}$	$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_5$	$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3-\text{o})_5$	$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3-\text{n})_5$	$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl}-\text{o})_5$	$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl}-\text{n})_5$
$k_{\text{H}_2\text{O}}$	0,202	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,0197	0,106	390
$k_{\text{H}^+}$	16,4	1,3	79	—	—
$k_{\text{OH}^-}$	11,4	$7,5 \cdot 10^{-4}$	3,4	—	—

Кинетика и механизм гидролиза ациклических аллокси- и арилоксифосфоранов изучены в работе [25] на примере пентафеноксифосфорана (III) и некоторых замещенных пентаарилоксифосфоранов. Скорость реакции в нейтральной и щелочной средах сильно зависит от электронных и стерических свойств заместителей в ароматическом ядре (табл. 3).

Эти эффекты менее выражены в кислой среде. Кинетические данные и особенно значительный стерический эффект позволили авторам предположить, что гидролиз пентафеноксифосфоранов в нейтральной и щелочной средах протекает через интермедиат, в котором координация атома фосфора повышается до шести [25].

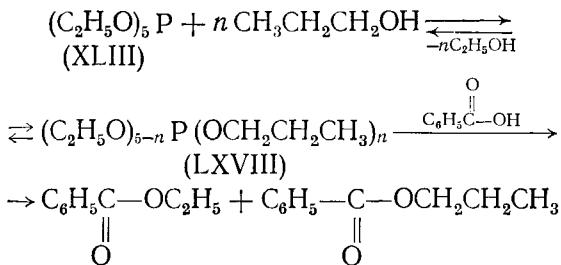


На основании полученных значений энтропии ( $-188$  Дж/моль·К) и энтальпии (22,5 кДж/моль) активации реакции гидролиза пентафеноксифосфорана (II) в 25%-ном водном диоксане авторы работы [75] также пришли к выводу, что это многостадийный процесс, включающий образование шестикоординированного интермедиата.

### 3. Реакции со спиртами

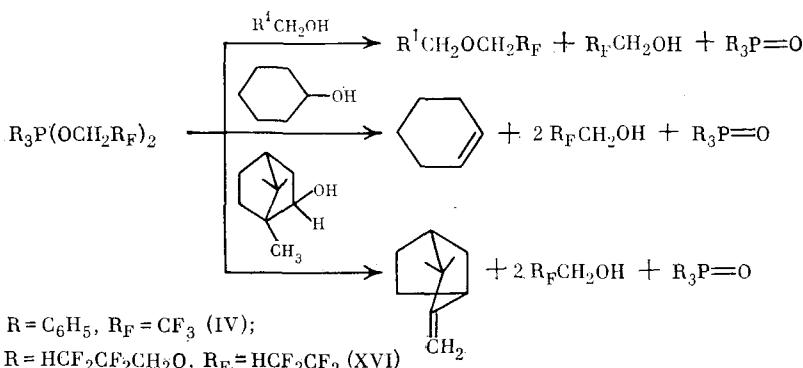
Направление реакции аллоксифосфоранов со спиртами определяется природой заместителей как в молекуле фосфорана, так и в молекуле спирта.

При реакции пентаэтоксифосфорана (XLIII) с пятью молями пропиленового спирта наблюдается обмен этоксильных групп на пропоксильные. При этом, по-видимому, образуются смешанные фосфораны (LXVIII), так как при действии бензойной кислоты на реакционную смесь этилбензоат и пропилбензоат образуются в равных количествах [76].

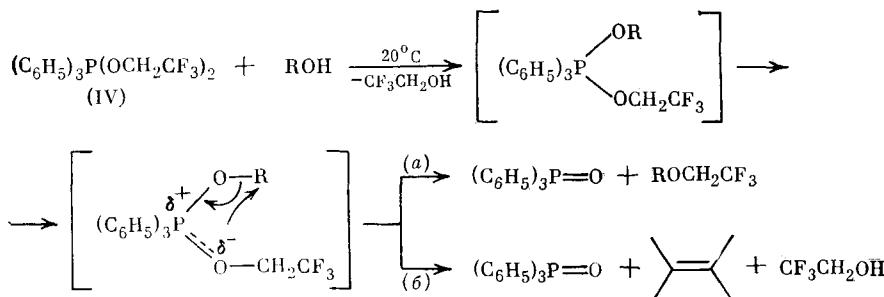


С увеличением электроноакцепторных свойств заместителей в аллоксифосфоранах возрастает их склонность к алкилированию спиртов. Эфиры  $\text{ROCH}_2\text{P}_F$  ( $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) образуются при взаимодействии бис-(2,2,2-трифторэтокси)трифенилфосфорана (IV) [33, 34] и пентакис-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)фосфорана (XVI) [69] с соответствующими первичными спиртами. Фосфораны (IV) и (XVI) при реакции с циклическими вторичными спиртами — циклогексанолом или борнеолом — проявляют дегидратирующие свойства, в результате чего наблюдается преимущественное образование олефинов

[33, 34, 69].

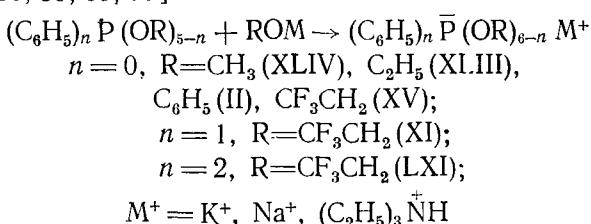


2-Фенилэтанол взаимодействует с фосфораном (IV) с образованием 70% эфира  $C_6H_5CH_2CH_2OCH_2CF_3$  и 11% стирола [33, 34].

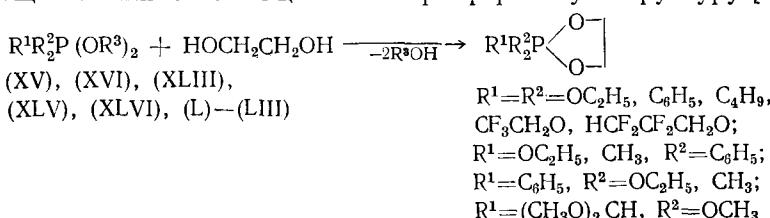


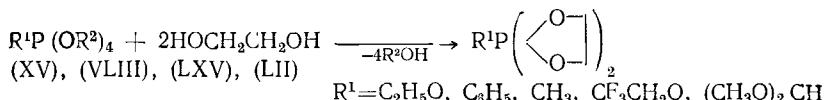
Предполагается [33, 34], что на первой стадии в результате атаки по атому фосфора происходит обмен одной из трифторметоксильных групп на алкохильную. Затем, в результате нуклеофильной атаки трифторметоксильным анионом по  $\alpha$ -углеродному атому алкильной группы (путь *a*) образуются простые эфиры. В случае циклических вторичных спиртов трифторметоксильный анион, по-видимому, атакует  $\beta$ -атом водорода (путь *b*), что и приводит к образованию олефинов.

Возможность первоначальной атаки алкохили-анионом молекулы алкохилифосфорана именно по атому фосфора доказывается фактом образования соединений шестикоординированного фосфора при реакции фосфоранов (II), (XI), (XV), (XLIII), (XLIV), (LXI) с алкоголятами или фенолятами [16, 39, 69, 77].



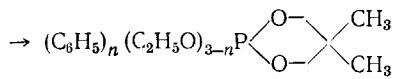
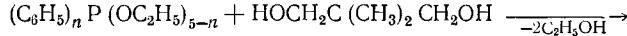
Ациклические фосфораны, содержащие по крайней мере две алкохильные группы, реагируют с 1,2-гликолями, образуя фосфораны, которые содержат один или два пятичлененных либо шестичлененных цикла [16, 65, 69, 78]. Такое направление реакции связано, по-видимому, со стабилизирующим влиянием этих циклов на фосфорановую структуру [79, 80].



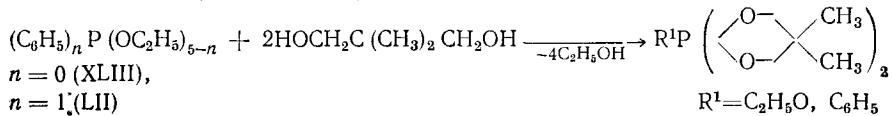


$R^1=C_2H_5O, C_6H_5, CH_3, CF_3CH_2O, (CH_3O)_2CH$

$R^2=CH_3O, C_2H_5O, CF_3CH_2O$

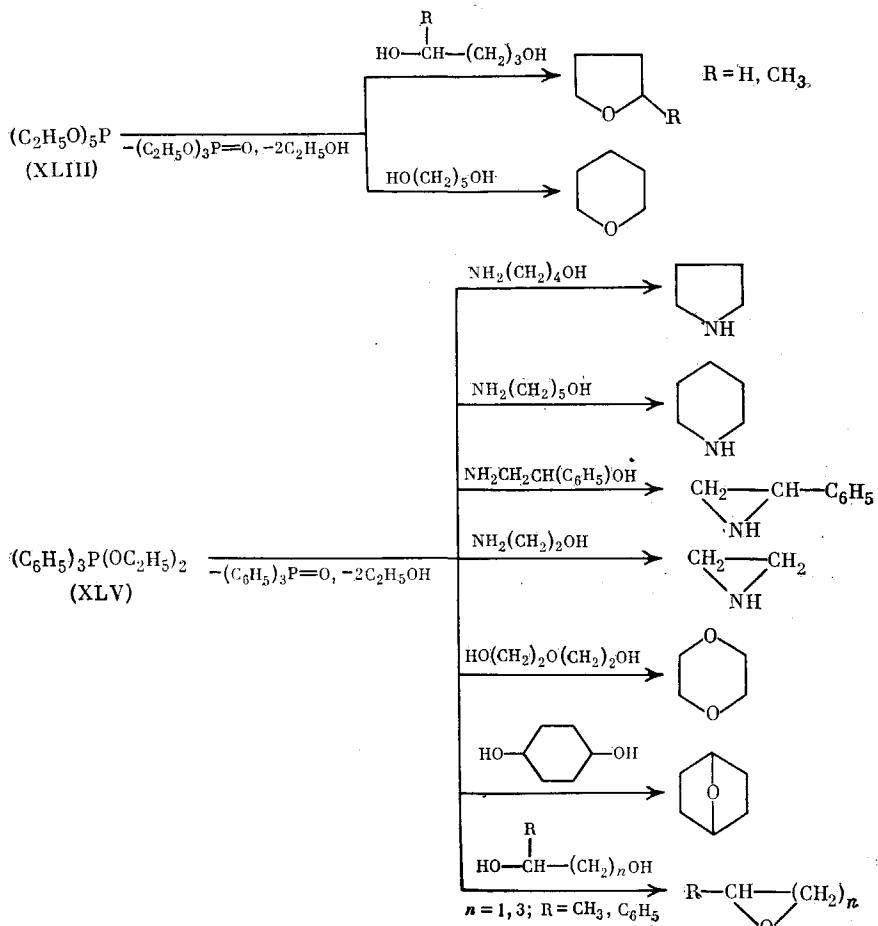


$n=0$  (XLIII),  $n=1$  (LII),  $n=2$  (L)



$R^1=C_2H_5O, C_6H_5$

При реакции алкооксифосфоранов (XLIII), (XLV) с диолами, содержащими более трех метиленовых групп, а также с аминоспиртами происходит дегидратация последних, и образуются гетероциклы, вероятно, в результате разложения промежуточно образующихся неустойчивых фосфоранов [78, 81—83].

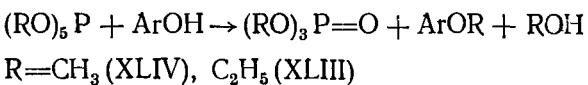


Реакции протекают быстро при комнатной температуре и могут служить удобным препаративным методом синтеза простых гетероциклов.

#### 4. Реакции с фенолами

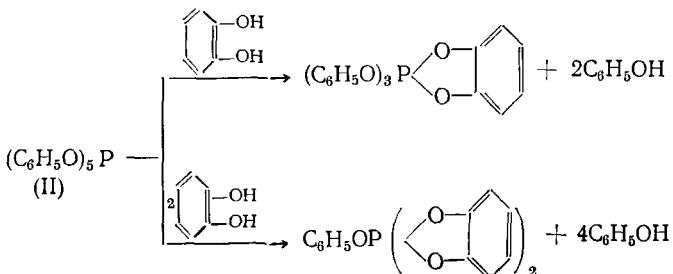
Пентаметокси- и пентаэтоксифосфораны (XLIV), (XLIII) реагируют с различными фенолами при комнатной температуре, в результате чего

с высокими выходами образуются эфиры фенолов [76, 84].



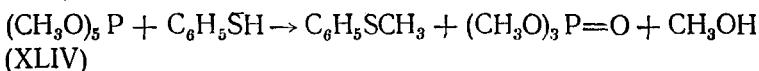
Пента(полифторалкокси)фосфораны (XVI), (XVII) взаимодействуют с фенолами лишь при 150—160°C, однако продукты алкилирования фенола при этом не образуются. По данным ЯМР  $^{31}P$ , при нагревании эквимолярных количеств фосфорана (XVII) и фенола происходит нуклеофильное замещение полифторалкоксильной группы на феноксильную и образование равновесной смеси исходного фосфорана (XVII) и смешанного тетра(полифторалкокси)феноксифосфорана [69].

При реакции пентафеноксифосфорана (II) с пиракатехином замещаются феноксильные группы и образуются циклические фосфораны [85].

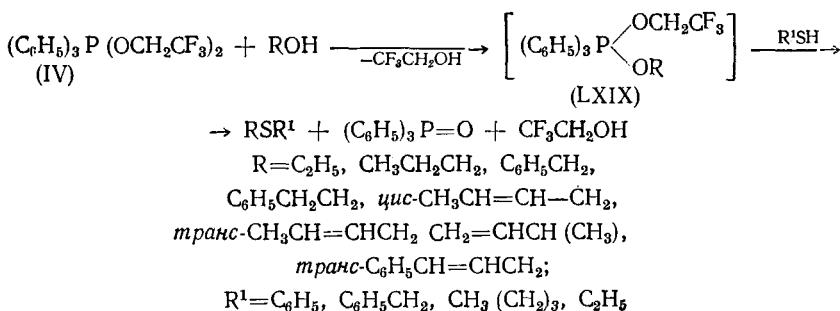


## 5. Реакции с тиофенолами и меркаптанами

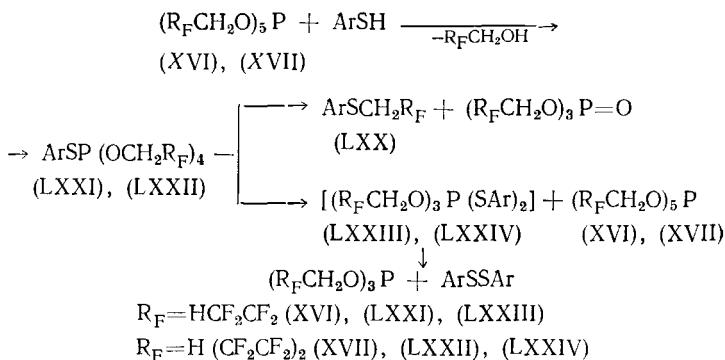
Ациклические алcoxифосфораны алкилируют тиофенолы и меркаптаны при комнатной температуре. Продукт алкилирования тиофенола пентаметоксифосфораном (XLIV)— метилфенилсульфид образуется с выходом 90% [84].



Промежуточно образующиеся при реакции фосфорана (IV) со спиртами алcoxи-(2,2,2-трифторэтокси)трифенилфосфораны (LXIX) также являются удобными алкилирующими агентами для тиофенолов и меркаптанов [34, 86].



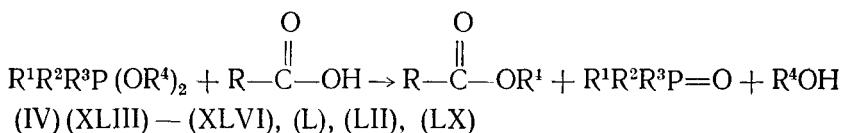
В отличие от соединения (IV), пента(полифторалкокси)фосфораны (XVI), (XVII) реагируют с тиофенолами только при нагревании. При этом выходы продуктов алкилирования — арилполифторалкилсульфидов (LXX) уменьшаются с увеличением длины полифторалкильной цепи [17]. Реакции фосфоранов (XVI), (XVII) с тиофенолами протекают в результате первоначальной атаки тиофенолом по атому фосфора с образованием тетра(полифторалкокси)арилтиофосфоранов (LXXI), (LXXII) [17]. Направления дальнейших превращений определяются длиной полифторалкильной цепи заместителя.



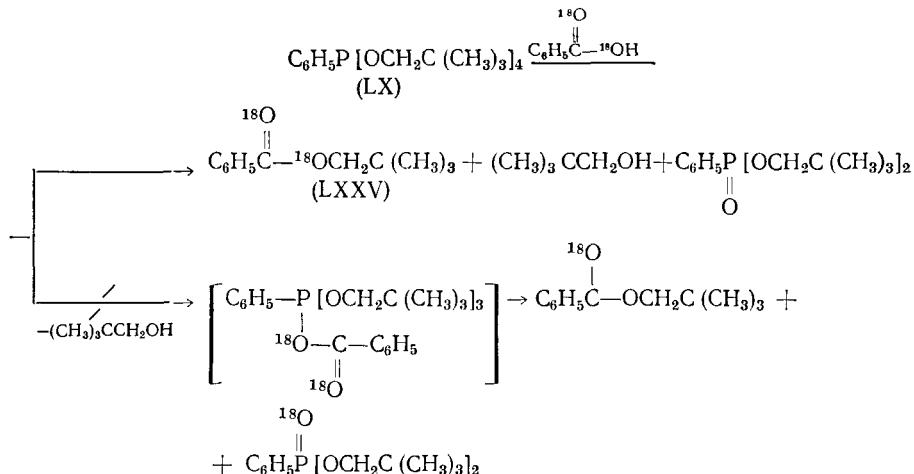
Тиофосфоран (LXXI) в основном превращается в сульфид (LXX) и фосфат по схеме второй стадии реакции Арбузова и лишь в незначительной степени диспропорционирует до фосфоранов (XVI) и (LXXIII). Однако тиофосфоран (LXXII), наряду с разложением по схеме перегруппировки Арбузова в значительной степени превращается в дитиофосфоран (LXXIV). Последний нестабилен и в условиях реакции разлагается до фосфита и дисульфида, что подтверждено специальным опытом [17, 69].

## 6. Реакции с кислотами

Ациклические аллоксифосфораны энергично реагируют с карбоновыми кислотами при комнатной температуре с образованием продуктов алкилирования последних — сложных эфиров [33, 34, 53, 54, 59, 76, 84].

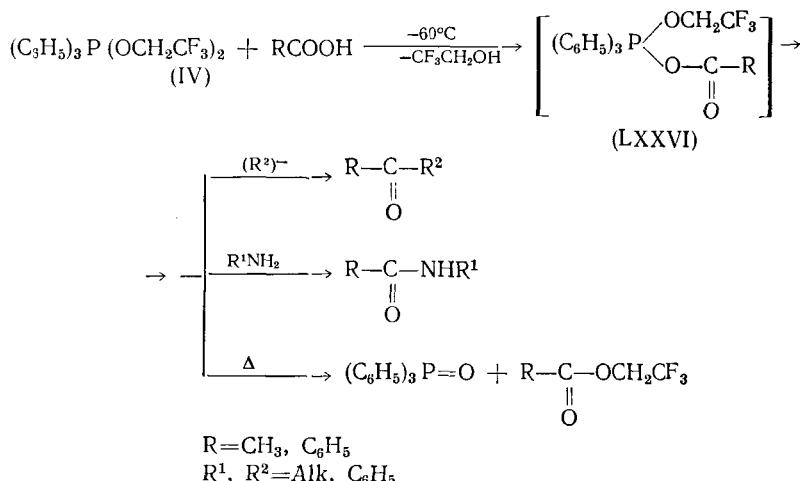


Показано [59], что при реакции тетра(неопентил)фенилфосфорана (LX) с бензойной кислотой, меченой  $^{18}\text{O}$ , оба изотопа  $^{18}\text{O}$  находятся в молекуле сложного эфира (LXXV), т. е. происходит атака кислотой по  $\alpha$ -углеродному атому аллоксильного заместителя.



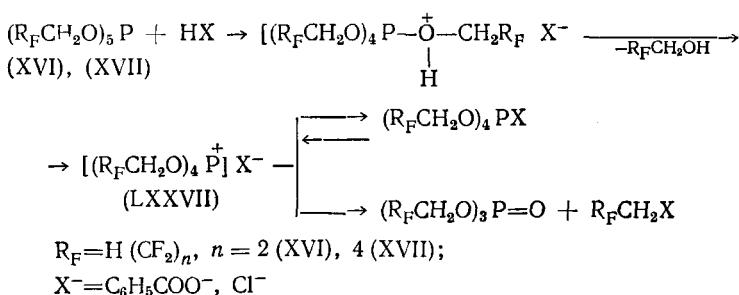
Однако из данных работы [59] не ясно, происходит ли атака на первой стадии реакции, или ей предшествует образование промежуточных соединений пентакоординированного фосфора, как это предполагают, например, авторы работы [34], исследовавшие реакцию бис-(2,2,2-трифторэтокси)трифенилфосфорана (IV) с кислотами. В этом случае, по-видимому, первоначально образуется реакционноспособный ацилоксифосфоран (LXXVI). Подобное предположение основано на том, что продукты реакции фосфорана (IV) с уксусной и бензойной кислотами при низкой

температурае являются ацилирующими агентами, превращая амины в амиды кислот, а алкил- или арил-анионы — в кетоны [34].



В то же время пента(полифторалкокси)fosфораны (XVI), (XVII) не реагируют с уксусной и бензойной кислотами при нагревании до 100°С в течение 4 ч. 2,2,3,3-Тетрафторпропиловый эфир бензойной кислоты образуется лишь при длительном нагревании реагентов при 170°С [69].

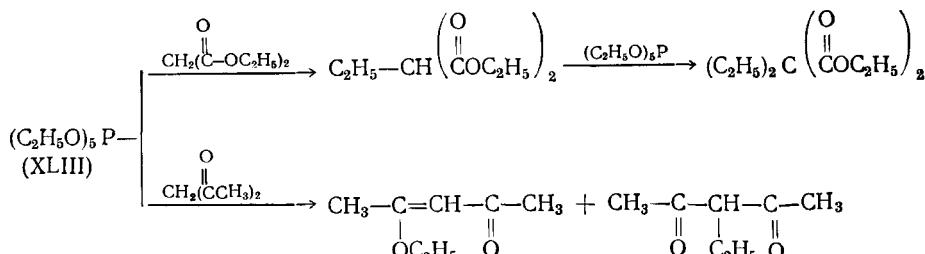
Учитывая способность атома кислорода в алcoxифосфоранах протонироваться под действием кислот [87, 88], можно предположить общую схему реакции ациклических алcoxифосфоранов с кислотами, заключающуюся в протонировании кислорода с последующим отщеплением спирта и образованием фосфониевой соли (LXXVII), существующей, возможно, в равновесии с ацилоксифосфораном. Разложение соли (LXXVII) и приводит к конечным продуктам реакции.



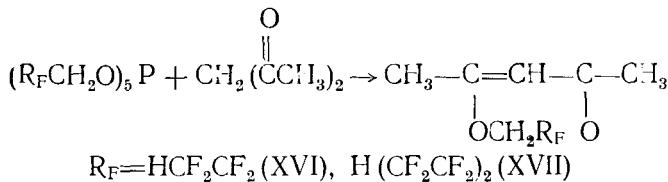
Очевидно, что различие алcoxифосфоранов в (IV), (XLIII), (XLVII), (L), (LII), (LX) и полифторалкоксифосфоранов (XVI), (XVII) в реакционной способности по отношению к кислотам связано с влиянием полифторалкильных заместителей, которое приводит к снижению нуклеофильных свойств кислорода, что затрудняет его протонирование.

## 7. Реакции с СН-кислотами

Пентаэтоксифосфоран (XLII) этилирует диэтилмалоновый эфир по углероду, а ацетилацетон — по кислороду. В последнем случае образуется также незначительное количество продукта С-алкилирования [76].

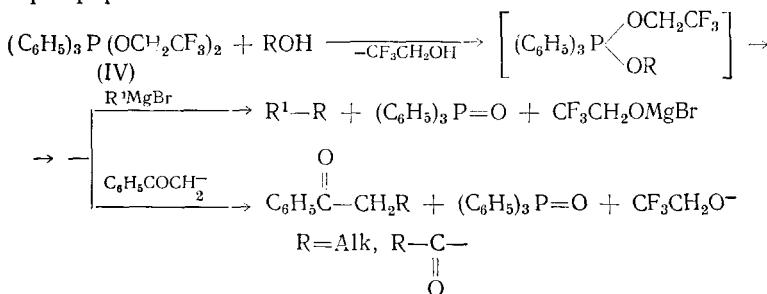


Пента(полифтораллокси)fosфораны (XVI), (XVII) реагируют с ацетилацетоном, образуя только виниловые эфиры [89].



## 8. Реакции с карбанионами

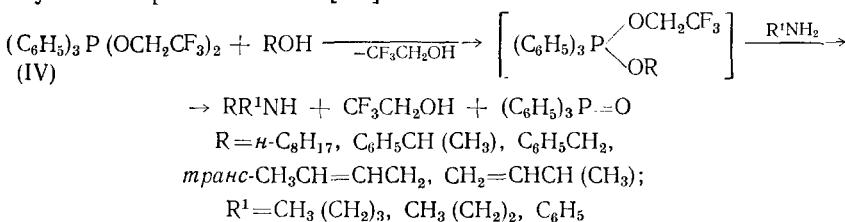
При последовательном действии на трифенил-бис-(2,2,2-трифторметокси)fosфоран (IV) спирта или кислоты, а затем реактива Гриньяра или енолят-аниона образуются соединения со связью C—C — алканы или кетоны. По мнению авторов работы [34], карбанион нуклеофильно атакует промежуточно образующийся высокореакционноспособный аллокси- или ацилоксиfosфоран.



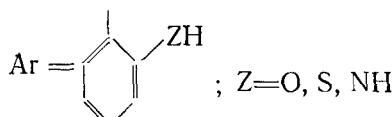
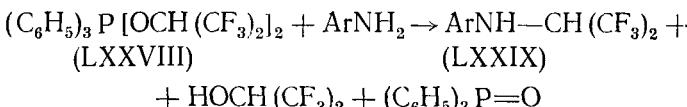
## 9. Реакция с аминами и амидами карбоновых кислот

Строение продуктов реакции аллоксифосфоранов с первичными аминами определяется природой заместителей у атома фосфора.

При действии на трифенил-бис-(2,2,2-трифторметокси)fosфоран (IV) спирта и затем первичного амина происходит алкилирование последнего и образуется вторичный амин [34].



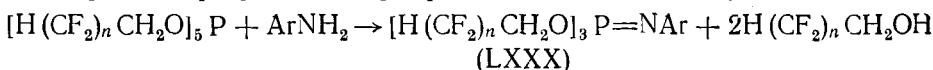
Первичные ариламины алкилируются и при реакции с трифенил-бис-(1-трифторметил-2,2,2-трифторметокси)fosфораном (LXXVIII) [90].



Образующиеся при этом вторичные амины (LXXIX) с успехом используются для синтеза гетероциклических систем [90].

В отличие от приведенных выше случаев, реакции пента(полифтораллокси)fosфоранов (XVI), (XVII) с первичными ариламинаами приво-

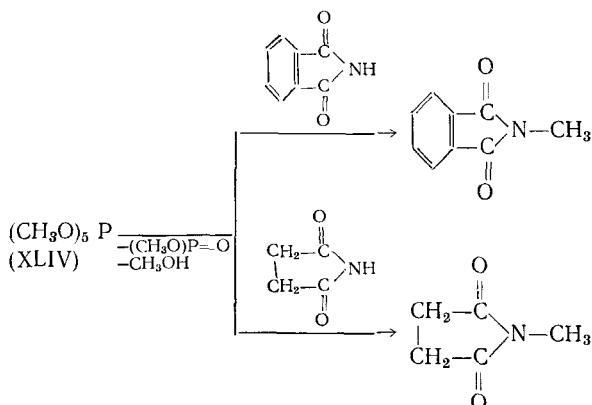
дят к три(полифторалкокси)fosфазобензолам (LXXX) [69].



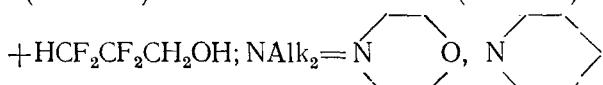
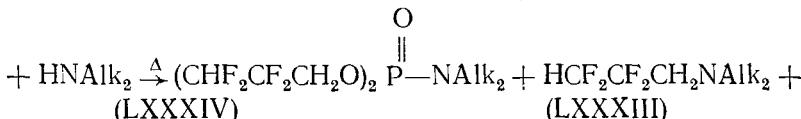
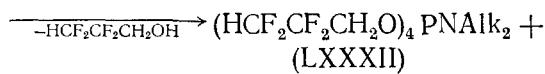
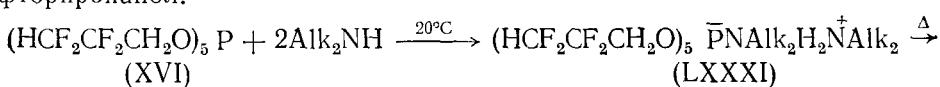
$n = 2$  (XVI),  $4$  (XVII)

Данные о реакциях ациклических аллоксифосфоранов с соединениями, содержащими вторичную аминогруппу, весьма немногочисленны.

Пентаметоксифосфоран (XLIV) реагирует с фталимидом и сукцинимидом, образуя N-метилированные соединения [84].

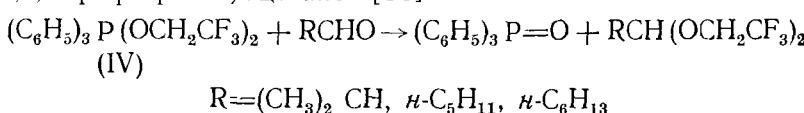


Подробное исследование реакции пентакис-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)fosфорана (XVI) с вторичными аминами [91] показало, что вначале, уже при  $20^\circ C$ , в результате атаки амином по атому фосфора образуется соединение шестикоординированного фосфора ациклического строения — пентакис-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)пиперидино(морфолино)fosфорат диалкиламмония (LXXXI). Fosфораты (LXXXI) — кристаллические соединения, устойчивые при  $20^\circ C$ . При нагревании их до  $150^\circ C$  происходит нуклеофильное замещение 2,2,3,3-тетрафторпропоксильной группы и образуется смешанный тетракис-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)-пиперидино(морфолино)fosфоран (LXXXII). Последний алкилирует вторую молекулу амина, и таким образом конечными продуктами реакции fosфорана (XVI) с пиперидином или морфолином при нагревании являются третичный амин (LXXXIII), амидоfosфат (LXXXIV) и тетрафторпропанол.

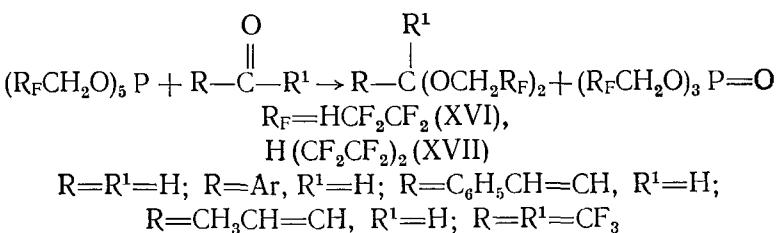


## 10. Реакции с альдегидами и кетонами

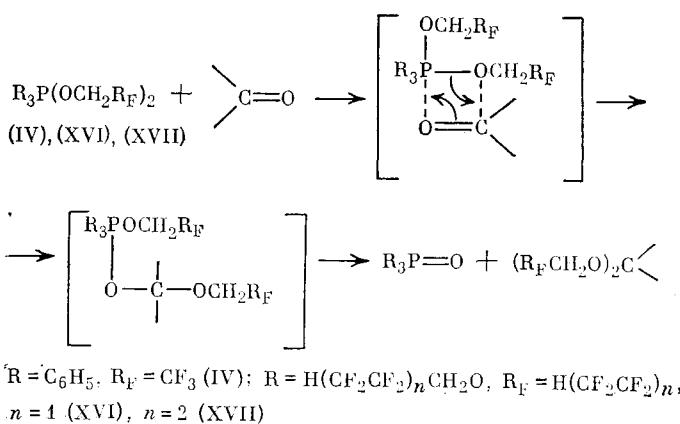
Трифенил-бис(2,2,2-трифторэтокси)fosфоран (IV) реагирует с алифатическими альдегидами при комнатной температуре с образованием бис-(2,2,2-трифторэтил)ацеталей [34].



Пента(полифтораллокси)fosфораны (XVI), (XVII) алкилируют при нагревании формальдегид, а также альдегиды и кетоны с электроноакцепторными заместителями, но не реагируют с обычными алифатическими альдегидами и кетонами даже при 200° С [89].



Предполагают [34, 89], что алкилирование протекает через четырехчленное циклическое переходное состояние, которое реализуется в результате первоначальной атаки положительно заряженным атомом углерода карбонильной группы на атом кислорода полифтораллоксифосфорана.



Существенное различие в реакционной способности фосфоранов (IV) и (XVI), (XVII), по-видимому, можно объяснить снижением нуклеофильных свойств кислорода полифтораллоксильной группы в молекуле (XVI), (XVII), в результате чего его атака на атом углерода карбонильной группы возможна только в случае увеличенного положительного заряда на последнем.

Рассмотренные литературные данные показывают, что известные в настоящее время методы синтеза производных ациклических оксифосфоранов позволяют получать соединения, содержащие различные по электронным и пространственным свойствам заместители у атома фосфора; это, в свою очередь, приводит к изменению их химических свойств в весьма широких пределах.

Ациклические аллоксифосфораны являются весьма реакционноспособными реагентами, удобными для получения различных классов органических соединений. Особо следует отметить преимущества аллоксифосфоранов как алкилирующих реагентов: алкилирование протекает в мягких условиях в отсутствие основных или кислотных катализаторов и не требует применения защитных групп; в результате реакции не образуются нежелательные в ряде случаев кислоты или основания.

В связи с тем, что интенсивное изучение химических свойств ациклических аллоксифосфоранов началось лишь недавно, многие реакции рассмотрены на ограниченном числе примеров. Нет сомнения, что дальнейшее изучение ациклических аллокси- и ароксифосфоранов значительно расширит сферу синтетического использования этих реакционноспособных соединений, а также приведет к обнаружению новых фактов, расширяющих понимание природы соединений фосфора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Рамирец Ф., Уги И. В сб.: Тр. V конф. «Химия и применение фосфорорганических соединений». М.: Наука, 1974, с. 138.
2. Арбузов Б. А., Полежаева Н. А. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 933.
3. Терентьева С. А., Пудовик М. А., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1979, с. 1152.
4. Houalla D., Mouheich T., Sanchez M., Wolf R. Phosphorus, 1975, v. 5, p. 229.
5. Kemp G., Trippett S. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1979, p. 879.
6. Houalla D., Sanchez M., Wolf R., Osman F. H. Tetrahedron Letters, 1978, p. 4675.
7. Ramirez F., Chow Y. F., Marecek Y. F. Phosphorus and Sulfur, 1979, v. 7, p. 241.
8. Wimmer M. V., Rose I. A. Ann. Rev. of Biochemistry, 1978, v. 47, p. 1031.
9. Voncken W. G., Buck H. M. Rec. trav. chim., 1974, v. 93, p. 210.
10. Van Ool P. M., Buck H. M. Rec. trav. chim., 1984, v. 103, p. 119.
11. Gillespie R. J., Nyholm R. S. Quart. Rev. Chem. Soc., 1957, v. 11, p. 339.
12. Gillespie R. J. J. Chem. Soc., I, 1952, p. 1002.
13. Gillespie R. J. J. Chem. Educ., 1970, v. 47, p. 18.
14. Westheimer F. H. Acc. Chem. Res., 1968, v. 1, p. 70.
15. Ramirez F. Synthesis, 1974, p. 90.
16. Denney D. B., Denney D. Z., Hammond P. J., Wang Y.-P. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 1785.
17. Шермолович Ю. Г., Колесник Н. П., Васильев В. В., Пашинник В. Е., Марковский Л. Н. Журн. общ. химии, 1981, т. 51, с. 542.
18. Марковский Л. Н., Соловьев А. В., Шермолович Ю. Г. Там же, 1980, т. 50, с. 2184.
19. Schmidbaur H., Zybill G. E. Chem. Ber., 1981, B. 114, S. 3589.
20. Cavell R. G., The K. I. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 355.
21. Hellwinkel D. Chem. Ber., 1966, B. 99, S. 3642.
22. Anshutz L. Liev. Ann., 1927, B. 454, S. 77.
23. Жмуррова И. Н., Кирсанов А. В. Журн. общ. химии, 1959, т. 29, с. 1687.
24. Ramirez F., Bigler A. J., Smith C. P. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 3507.
25. Archie W. C., Jr., Westheimer F. H. Ibid., 1973, v. 95, p. 5955.
26. Denney D. B., Denney D. Z., Liu L.-T. Phosphorus and Sulfur, 1982, v. 13, p. 1.
27. Jeanneaux F., Riess J. G. Nouv. J. Chim., 1979, v. 3, p. 263.
28. Poulin D. D., Demay C., Riess J. G. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 2278.
29. Dakternieks D., Röschenthaler G.-V., Schmutzler R. J. Fluor. Chem., 1978, v. 11, p. 387.
30. Dakternieks D., Röschenthaler G.-V., Schmutzler R. Ibid., 1978, v. 12, p. 413.
31. Марковский Л. Н., Соловьев А. В., Пашинник В. Е., Шермолович Ю. Г. Журн. общ. химии, 1980, т. 50, с. 807.
32. Марковский Л. Н., Колесник Н. П., Шермолович Ю. Г. Там же, 1979, т. 49, с. 1764.
33. Kubota T., Kitazume T., Ishikawa N. Chem. Letters, 1978, p. 889.
34. Kubota T., Miyashita S., Kitazume T., Ishikawa N. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 5052.
35. The K. I., Cavell R. G. Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 2518.
36. The K. I., Cavell R. G. Ibid., 1977, v. 16, p. 2887.
37. Mir Q.-C., Shreeve J. W., Shreeve J. M. Phosphorus and Sulfur, 1980, v. 8, p. 331.
38. Szele I., Kubisen S. J., Westheimer F. H. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 3533.
39. Lerman C. L., Westheimer F. H. Ibid., 1976, v. 98, p. 179.
40. Phillips D. I., Szele I., Westheimer F. H. Ibid., 1976, v. 98, p. 184.
41. Schmidbaur H., Stühler H., Buchner W. Chem. Ber., 1973, B. 106, S. 1238.
42. Ramirez F., Nowakowski M., Marecek J. F. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 4330.
43. Романенко В. Д., Товстенко В. И., Марковский Л. Н. Журн. общ. химии, 1979, т. 49, с. 1907.
44. Antczak S., Trippett S. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1978, p. 1326.
45. Малюк В. В., Бондарь В. А., Чернухо Н. П., Солодущенко Г. Ф. Журн. общ. химии, 1980, т. 50, с. 2618.
46. Газизов Т. Х., Сударев Ю. И., Шакиров И. Х., Смирнов В. Н., Пудовик А. Н. Там же, 1982, т. 52, с. 769.
47. Aaberg A., Gramstad T., Husebye S. Tetrahedron Letters, 1979, p. 2263.
48. Chojnowski J., Cypryk M., Michalski J. J. Organometal. Chem., 1978, v. 161, p. 31.
49. Cavell R. G., Leary R. D. Chem. Commun., 1970, p. 1520.
50. Cavell R. G., Leary R. D., Tomlinson A. J. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 2578.
51. Denney D. B., Relles H. M. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 3897.
52. Denney D. B., Gough S. T. D. Ibid., 1965, v. 87, p. 138.
53. Denney D. B., Denney D. Z., Wilson L. A. Tetrahedron Letters, 1968, p. 85.
54. Denney D. B., Denney D. Z., Chang B. C., Marsi K. L. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 5243.
55. Denney D. B., Jones D. H. Ibid., 1969, v. 91, p. 5821.
56. Chang L. L., Denney D. B. Chem. Commun., 1974, p. 84.
57. Chang L. L., Denney D. B., Denney D. Z., Kazior R. J. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 2293.
58. Denney D. B., Melis R., Pendse A. D. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 4672.
59. Bowman D. A., Denney D. B., Denney D. Z. Phosphorus and Sulfur, 1978, v. 4, p. 229.
60. Denney D. B., Denney D. Z., Gavrilovic D. M. Ibid., 1981, v. 11, p. 1.
61. Denney D. B., Denney D. Z., Hall C. D., Marsi K. L. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 245.
62. Denney D. B., Denney D. Z., Hammond P. J., Huang C., Tseng K. S. Ibid., 1980, v. 102, p. 5073.

63. Denney D. B., Denney D. Z., Hammond P. J., Liu L.-T., Wang Y.-P. *J. Org. Chem.*, 1983, v. 48, p. 2159.
64. Röschenhaler G.-V. *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1981, B. 479, S. 158.
65. Нестеров Л. В., Крепышева Н. Е. *Изв. АН СССР, Сер. хим.* 1980, с. 1451.
66. Beer P. D., Edwards R. C., Hall C. D., Jennings J. R., Cozens R. *J. Chem. Communns.*, 1980, p. 351.
67. Letcher J. H., Wan Wazer J. R. In: *Topics in Phosphorus Chemistry*, v. 5, N. Y.—L.—Sydney: Intersci. Publ., 1967, p. 75.
68. Jeanneau F., Riess J. G. *Nouv. J. Chim.*, 1979, v. 3, p. 263.
69. Колесник Н. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: ИОХ АН УССР, 1984.
70. Dennis L. W., Bartuska V. J., Maciel G. E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, p. 230.
71. Sarma R., Ramirez F., McElver B., Marecek J. F., Lee S. *Ibid.*, 1976, v. 98, p. 581.
72. Schmidbaur H., Buchner W., Köhler F. H. *Ibid.*, 1974, v. 96, p. 6208.
73. Sigal J. S., Westheimer F. H. *Ibid.*, 1979, v. 101, p. 5329.
74. Нестеров Л. В., Крепышева Н. Е. *Изв. АН СССР, Сер. хим.* 1980, с. 1453.
75. Queen A., Lemire A. E., Janzen A. F. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1981, v. 13, p. 411.
76. Denney D. B., Saferstein L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, v. 88, p. 1839.
77. Denney D. B., Denney D. Z., Ling C.-F. *Ibid.*, 1976, v. 98, p. 6755.
78. Chang B. C., Conrad W. E., Denney D. B., Denney D. Z., Edelman R., Powell R. L., White D. W. *Ibid.*, 1971, v. 93, p. 4004.
79. Burger K. In: *Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis*. L. Acad. Press, 1979, p. 467.
80. Ramirez F. *Acc. Chem. Res.*, 1968, v. 1, p. 168.
81. Denney D. B., Powell R. L., Taft A. *Phosphorus*, 1971, v. 1, p. 151.
82. Denney D. B., Denney D. Z., Cigantino J. J. *J. Org. Chem.*, 1984, v. 49, p. 2831.
83. Robinson Ph. L., Barry C. N., Bass S. W., Evans S. A. *Ibid.*, 1983, v. 48, p. 5398.
84. Denney D. B., Melis R., Pendse A. D. *Ibid.*, 1978, v. 43, p. 4672.
85. Ramirez F., Bigler A. J., Smith C. P. *Tetrahedron*, 1968, v. 24, p. 5041.
86. Kubota T., Mijashita S., Kitazume T., Ishikawa N. *Chem. Letters*, 1979, p. 845.
87. Castelijus M. M. C. F., Schipper P., Buck H. M. *Chem. Communns.*, 1978, p. 382.
88. Grochowski E., Hilton B. D., Kupper R. J., Michej C. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, p. 6876.
89. Шермолович Ю. Г., Колесник Н. П., Рожкова З. Э., Марковский Л. Н. *Журн. общ. химии*, 1982, т. 52, с. 2526.
90. Kubota T., Yamamoto K., Tanaka T. *Chem. Letters*, 1983, p. 167.
91. Шермолович Ю. Г., Колесник Н. П., Марковский Л. Н. *Журн. общ. химии*, 1980, т. 50, с. 826.

Институт органической химии  
АН УССР, Киев