

УДК 547.26'118

**УСПЕХИ ХИМИИ ТИОПРОИЗВОДНЫХ КИСЛОТ
ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА**

Синяшин О. Г., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.

Рассмотрены методы синтеза тиопроизводных кислот Р(III) и их химическое поведение в реакциях замещения и присоединения.
Библиография — 199 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	501
II. Синтез	592
III. Химические свойства	599

I. ВВЕДЕНИЕ

Тиопроизводные кислот трехвалентного фосфора (ТКФ) до недавнего времени оставались одним из малоизученных классов фосфорорганических соединений. Несмотря на то, что первые представители этого класса веществ были получены более 100 лет тому назад, систематических исследований химического поведения в их ряду долгое время практически не проводилось. Лишь в конце 50-х — начале 60-х годов ТКФ стали привлекать все большее внимание исследователей. Это было вызвано тем, что некоторые ТКФ нашли и продолжают находить широкое практическое применение в качестве присадок к смазочным маслам [1, 2], стабилизаторов полимерных материалов [3—6], огнестойких добавок к органическим материалам [7, 8], ускорителей вулканизации каучуков [9] и т. п. Кроме того, с открытием в 50-х годах реакции элементарного фосфора с дисульфидами [10, 11] появилась возможность промышленного синтеза триалкилтритиофосфитов. В связи с этим, актуальной стала проблема поиска экологически предпочтительных «бесхлорных» путей синтеза различных фосфорорганических соединений на основе тритиофосфитов. Очевидно, что решение этих практических задач было невозможным без глубокого изучения реакционной способности ТКФ.

К середине 70-х годов были проведены исследования по синтезу и изучению некоторых химических свойств эфиров и галогенангидридов тиокислот Р(III), позволившие найти первые примеры отличия в химическом поведении ТКФ по сравнению с кислородными аналогами. Эти отдельные аспекты химии ТКФ были частично рассмотрены в монографической [12, 13] и обзорной [14] литературе того периода и получили наибольшее отражение в обзоре Красильниковой [15], посвященном вопросам двойственного реагирования эфиров тиокислот Р(III) с алкил- и ацилгалогенидами.

Однако с момента его опубликования прошло около 10 лет, в течение которых химия ТКФ получила новое развитие. Открыты неизвестные ранее классы и типы ТКФ, накоплен богатый синтетический материал на основе принципиально новых реакций с участием ТКФ, что позволило выявить общие закономерности этих реакций. С привлечением широкого спектра физико-химических методов проведены структурные и стереохимические исследования этого класса веществ, недавно рассмотренные в монографии [16]. В связи с этим, в настоящее время возникла необходимость в обобщении и, по возможности, системати-

тизации большого и интересного материала, накопленного за последние годы в мировой химической литературе.

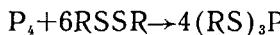
В предлагаемом обзоре использованы в основном данные последнего десятилетия, касающиеся методов синтеза и свойств ТКФ.

II. СИНТЕЗ

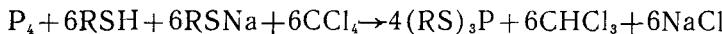
Анализируя большой поток литературы по синтезу ТКФ, мы сочли возможным ограничиться рассмотрением способов получения, базирующихся на тех химических превращениях, которые приводят к созданию в молекуле связи Р(III)–S. Реакции, в которых в качестве исходных веществ используются соединения трехвалентного фосфора, уже содержащие связь Р(III)–S будут рассмотрены при обсуждении вопросов реакционной способности последних.

1. Синтез на основе элементарного фосфора

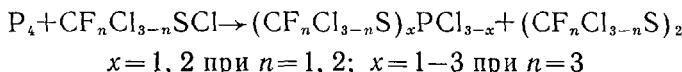
Прямой синтез триалкилтритиофосфитов из элементарного фосфора и дисульфидов был разработан еще в начале 50-х годов [10, 11]:



Позднее [17, 18] было показано, что тритиофосфиты могут быть получены с высоким выходом при взаимодействии белого фосфора с меркаптанами в присутствии меркаптида натрия в CCl_4 .



Использование перфторхлорметилсульфенхлоридов в реакции с элементарным фосфором позволило осуществить прямой синтез моно- и дихлорангидридов перфторхлорметилтиофосфористых кислот [19]:

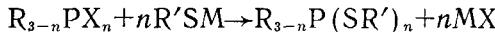


Однако до настоящего времени для получения ТКФ продолжает оставаться наиболее общим метод фосфорилирования серосодержащих соединений.

2. Фосфорилирование серосодержащих соединений

Развитие этого метода в последние годы происходило с одной стороны путем совершенствования уже известных реакций этого типа, а с другой — их модификации за счет расширения ассортимента как фосфорилирующих, так и фосфорилируемых реагентов.

Наиболее распространенный процесс — фосфорилирование меркаптидов металлов [20, 21] и меркаптанов [21–26] галогенангидридами кислот Р(III).



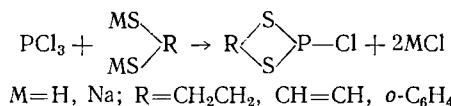
R = алкил, арил, RO, RS, Me_2N ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br, $\text{M} = \text{H}$, Na, Pb

В последнем случае, как правило, применяют основание, а для устранения индукционного периода реакции галогенидов Р(III) с меркаптанами предложено проводить фосфорилирование в присутствии формамида [23] или других азотсодержащих [24] катализаторов.

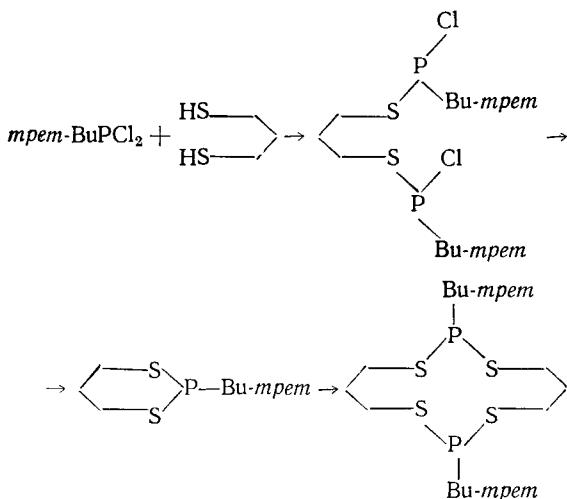
Использование этой реакции позволило получить новые типы бисфосфорилированных метиламинов [27, 28] и функционально-замещенных ТКФ, в том числе кремнийсодержащие тиоэфиры кислот Р(III) [5, 29, 30], хлорангидриды γ - и ω -хлорзамещенных фенилтиофосфористых кислот [31], фосфор(III)-содержащие димеркаптоидаизолы [32], S-фосфорилированные производные эфиров [33, 34] и амидов [33] тиогликоловой кислоты.

Введением в реакцию с PCl_3 о-меркаптоиофенола, этиан- и цис-этендиолов или их металлических производных осуществлен синтез

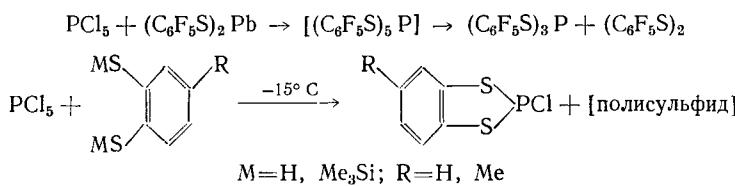
ряда 1,3,2-дитиафосфоланов [35] и 1,3,2-дитиафосфоленов [36], содержащих экзоциклическую связь P—Cl:



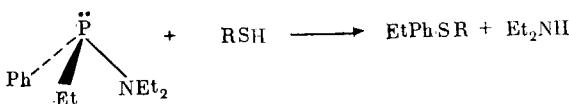
В то же время, для получения 1,3,2-дитиафосфоланов с P—C-связью необходимо использовать основание [37]. В отсутствие последнего взаимодействие *трет*-бутилдихлорфосфина с 1,3-пропандитиолом приводит к образованию, наряду с 2-*трет*-бутил-1,3,2-дитиафосфоринаном, двенадцатичленного цикла, содержащего атомы фосфора и серы [38]. Процесс осуществляется через промежуточный ациклический продукт:



Недавно [35, 39] в качестве фосфорилирующего агента для синтеза ациклических циклических ТКФ успешно применен и PCl_5 :



С целью получения оптически активных тиофосфинитов была предпринята попытка использовать реакцию фосфорилирования меркаптанов амидами кислот P(III) [40]. Однако при действии тиолов на оптически активный диэтиламид этилфенилфосфинистой кислоты образуется лишь рацемический тиоэфир этой кислоты:

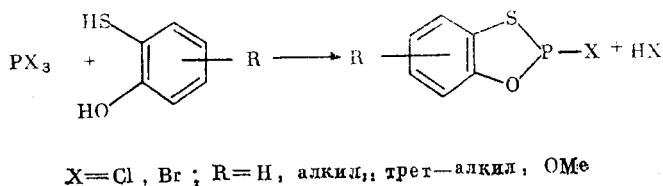


Распространение этой реакции на *бис*(триметилсилил)аминофосфин позволило синтезировать первый представитель нового класса ТКФ — этилтиофосфин [41]:

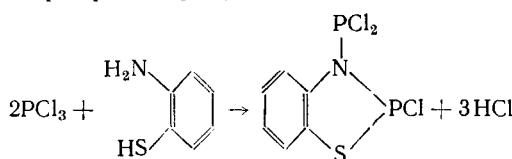


В последнее десятилетие получило развитие фосфорилирование бифункциональных реагентов, имеющих в молекуле, наряду с меркапто-группой, другие протонсодержащие заместители, что связано с возрос-

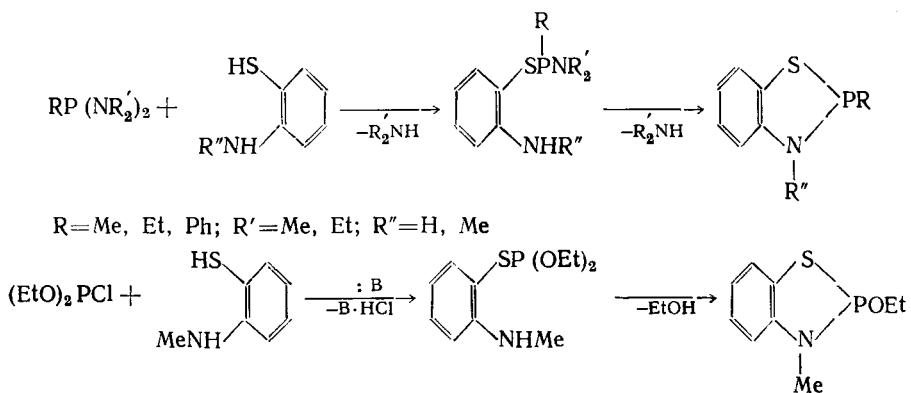
шим интересом исследователей к химии гетероциклов. Взаимодействие тригалогенидов фосфора с некоторыми 2-меркаптофенолами при нагревании приводит к образованию соответствующих 2-галоген-4,5-бензо-1,3,2-оксатиафосфоланов [42, 43]:



В то же время, попытки синтеза 2-хлор-4,5-бензо-1,3,2-тиазафосфолана путем фосфорилирования *o*-аминотиофенола действием PCl_3 оказались неудачными. В присутствии основания было выделено лишь производное четырехкоординированного фосфора [44], а в отсутствие основания образовался галогенсодержащий N-фосфорилированный 4,5-бензо-1,3,2-тиазафосфолан [45]:



Более успешным явилось применение диамидов алкил- или арилфосфонистых кислот [46] и диэтилхлорфосфита [47], позволившее получить в реакции с *o*-аминотиофенолом и его N-метильным производным ряд 1,3,2-тиазафосфоланов:

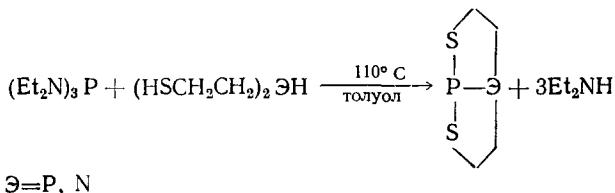


Следует отметить, что в большинстве случаев процесс осуществляется через стадию образования линейных продуктов, фосфорилированных по меркаптогруппе. При этом выявлены факторы (строение реагентов, температура, наличие кислых катализаторов и т. п.), влияющие на образование как продуктов линейного строения, так и продуктов циклизации [46, 47].

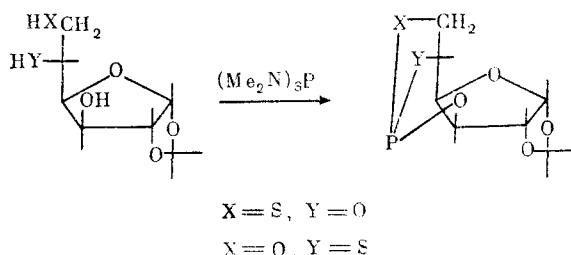
От температурных условий реакции зависит и соотношение продуктов S- и N-фосфорилирования, образующихся при взаимодействии индол-3-тиолов с амидами и хлорангидридами кислот Р(III) [48, 49], причем в реакциях с хлоридами более реакционноспособной является меркаптогруппа индол-3-тиолов [49].

На основе реакций полифункциональных соединений, в частности бис(β-меркаптоэтил)fosфина или бис(β-меркаптоэтил)амина, с триаминофосфинами разработан способ получения бициклических восьмичлененных гетероциклов – 2,8-дитиа-1,5-дифосфа- или 2,8-дитиа-1,5-би-

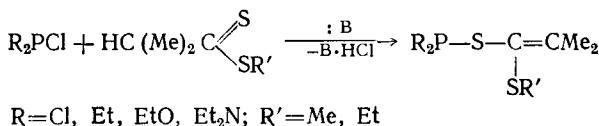
цикло[3,3,0]октанов [50]:



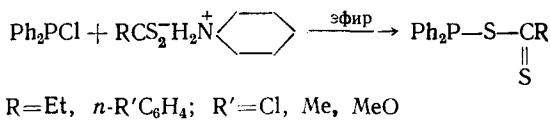
Взаимодействие меркаптодеокси-1,2-алкилиден- α -D-глюкофураноз с PCl_3 [51] или гексаметилтриаминофосфином [52] было использовано для синтеза бициклотиофосфитов сахаров:



Метод фосфорилирования нашел широкое применение и для получения ТКФ, содержащих электроноакцепторные заместители при атоме серы. Так, большая подвижность α -водородных атомов в эфирах дитиокарбоновых кислот, обуславливающая возможность фосфорилирования последних по атому серы тиокарбонильной группы, позволила разработать метод синтеза неизвестных ранее винилтиофосфитов [53, 54], который основывается на реакции хлорангидридов кислот. Р(III) с эфирами дитиоизомасляной кислоты в присутствии основания:

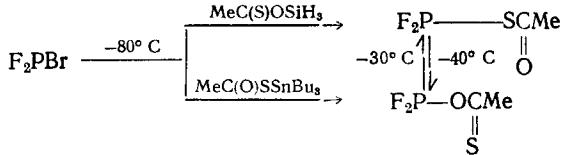


Пиперидиновые соли дитиокарбоновых кислот оказались удобными для синтеза первых представителей смешанных ангидридов дифенилтиофосфинистой и соответствующей дитиокарбоновой кислот [55]:



Позднее эта реакция была распространена на диалкилхлорфосфиты [56].

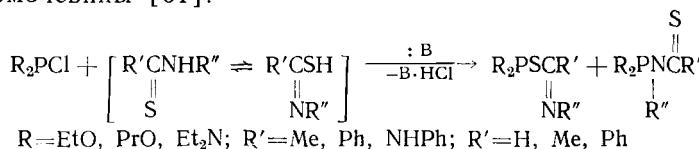
При изучении фосфорилирования металлических производных тиоуксусной кислоты обнаружено [57], что S-ацетилдифтортиофосфит образуется только при взаимодействии дифторбромистого фосфора с силиловым эфиром тиоуксусной кислоты при температуре -80°C :



В то же время, реакция дифторбромистого фосфора с трибутилстанниловым эфиром тиоуксусной кислоты приводит к продукту О-фосфорилирования — О-тиоацетилдифторфосфиту, который при нагревании до -30°C частично изомеризуется в S-ацетилдифтортиофосфит [57].

Фосфорилирование свободной тиоуксусной кислоты действием PCl_3 , осуществляется только по атому серы с образованием триацетилтри-тиоfosфита [58]. Аналогично протекает взаимодействие тиоуксусной кислоты с хлорфосфинами в присутствии основания [58, 59].

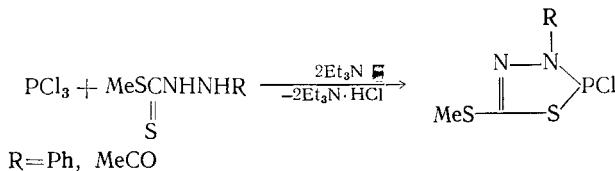
Учитывая склонность к образованию тиолмидоильных форм амида ми тиокарбоновых кислот, было изучено их фосфорилирование хлорангидридами кислот P(III) в присутствии основания [60, 61]. Если диалкилхлорфосфиты гладко реагируют с тиоацетамидом, давая только продукт S-фосфорилирования [60], то взаимодействие диэтилхлорфосфита с N-метиламидом тиобензойной кислоты приводит к образованию продуктов S- и N-фосфорилирования в примерно равном соотношении [61]. Аналогично последнему протекает и фосфорилирование N,N'-ди-фенилтиомочевины [61]:



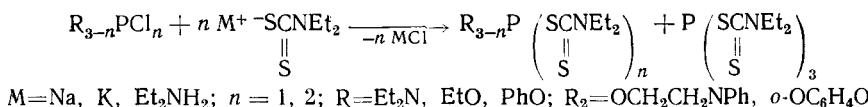
Введение хлорангидрида диамидофосфористой кислоты в реакцию с N-метиламидом тиобензойной кислоты вновь дает в качестве единственного продукта имидоильтиофосфит [61].

Продукты S-фосфорилирования — 2-бензтиазолилтиофосфиты, являются единственными и при взаимодействии каптакса с амидами кислот трехвалентного фосфора [62].

Представители нового типа фосфорсодержащих гетероциклов — 2-фенил- и 2-ацетил-1-хлор-4-метилтио-1,5,2,3-фосфатиадиазолы были синтезированы фосфорилированием метиловых эфиров 3-замещенных дитиокарбазиновых кислот в присутствии триэтиламина [63]:



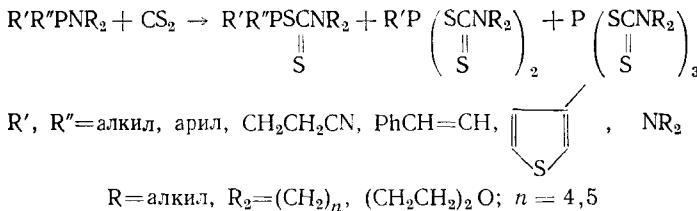
При действии хлорангидридов кислот P(III) на N-диэтилдитиокарбаматы щелочных металлов [64–66] или диэтиламмония [66] образуются фосфорилированные производные N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты:



Следует отметить, что соединения с одной дитиокарбаматной группой были получены только в случае 2-хлор-3-фенил-1,3,2-оксазафосфолана [65, 66].

Фосфорилированные производные дитиокарбаминовой кислоты могут быть синтезированы и по реакции амидов кислот P(III) с сероуглеродом, подробно описанной еще в 1963 г. [67]. В начале 80-х годов эта реакция вновь привлекла внимание исследователей в связи с тем, что ряд фосфорилированных дитиокарбаматов, полученных на ее основе, оказались эффективными ускорителями вулканизации каучуков полифункционального действия [68–71]. Изучение новых типов ациклических амидов кислот P(III) в реакциях с сероуглеродом позволило с одной стороны значительно расширить ассортимент фосфорорганических соединений, содержащих одну, две или три дитиокарбаматных группы [65, 66, 69, 70], а с другой — выявить факторы (природа заместителей, соотношение исходных реагентов, наличие кислых катализаторов и т. п.) [66, 72], влияющие на скорость и направление взаимодействия, а так-

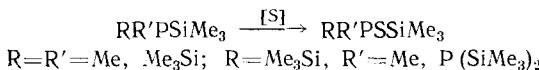
же на структуру образующихся продуктов и состав реакционной смеси:



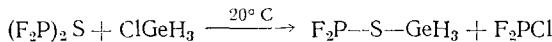
В случае циклических амидофосфитов, содержащих как экзо-, так и эндоциклическую связь $P-N$ внедрение сероуглерода происходит избирательно по экзоциклической связи фосфор — азот [64, 65].

В последние десять лет появилась целая серия работ по синтезу ТКФ, содержащих гетеросистему $P-S-\mathcal{E}$ ($\mathcal{E}=\text{Si, Ge, P}$), сведения о которых ранее ограничивались единичными исследованиями [73, 74].

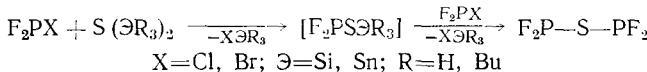
Возможность образования S -силиловых эфиров тиокислот $P(\text{III})$ показана [75] при исследовании реакций различных силилфосфинов с элементарной серой в виде раствора в углеводородах:



При изучении взаимодействия *бис*(дифторфосфин)сульфида с хлоргерманом впервые получен S' -гермилдифтортиофосфит [76]:



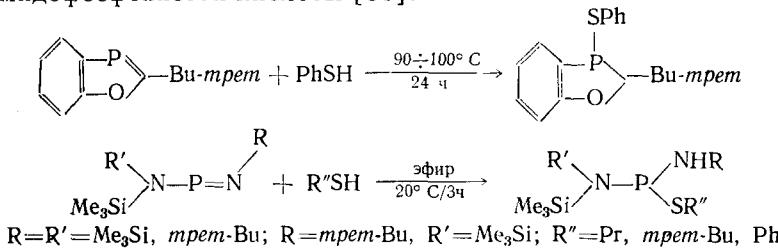
Однако синтезировать S -силильные или S -станильные аналоги последнего путем фосфорилирования дисилтиана или *бис*(трибутилстаннил)сульфида дифторгалогенфосфинами не удается, что связано с большой скоростью второй стадии реакции, приводящей к образованию *бис*(дифторфосфин)сульфида [77]:



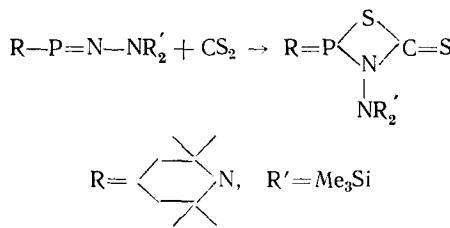
Аналогично завершается взаимодействие дисилтиана и с тетраметилдиамидохлорфосфитом [78].

3. Синтез ТКФ из соединений двухкоординированного фосфора

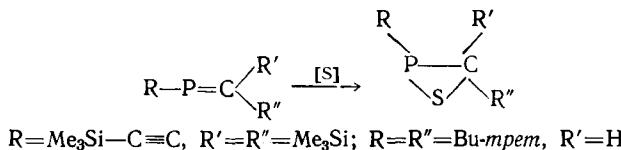
Новый подход к синтезу неизвестных ранее типов ТКФ открывают реакции присоединения меркаптанов к фосфаалкенам [79, 80] и аминам имидофосфенистой кислоты [81]:



Путем [2+2]-циклоприсоединения сероуглерода к 1-аминодиазафосфену удается получить четырехчлененный фосфорсеросодержащий гетероциклик [82].

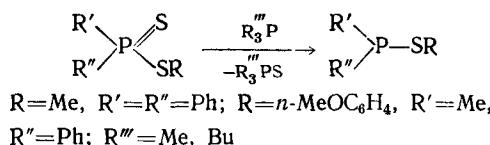


Некоторые фосфаалкены гладко реагируют с серой путем [2+1]-цикло-присоединения с образованием неизвестных ранее 1,2- λ^3 -тиофосфирнов [83, 84]:



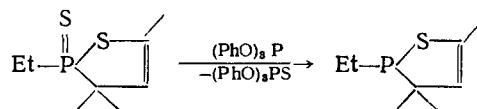
4. Прочие методы получения ТКФ

В последнее десятилетие все шире стали использовать для синтеза ТКФ процессы десульфуризации производных четырехкоординированного фосфора под действием третичных фосфинов и других производных P(III). Так, успешно осуществлено отщепление серы из эфиров ди-тиофосфиновой кислоты [85], в том числе оптически активных, триалкилфосфинами, в результате чего выделены соответствующие эфиры тиофосфинистых кислот:

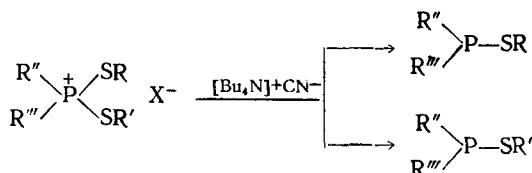


Однако сохранить у продуктов реакции оптическую активность не удается, что связано с низким барьером пирамидальной инверсии эфиров тиофосфинистой кислоты [85].

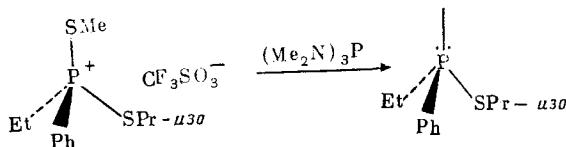
Использование трифенилфосфита при восстановлении 3,3,5-триметил-2-тион-2-этил-1,2-тиофосфол-4-ена позволило синтезировать соответствующий фосфолен с трехкоординированным атомом фосфора [86]:



С помощью реакции P—S-цианолиза квазифосфониевых солей, содержащих у атома фосфора алкиольную группу, получены эфиры тиофосфинистых кислот [87]:



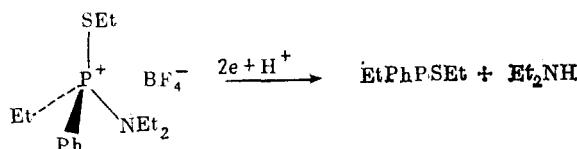
Модификация этого метода путем использования в качестве нуклеофильного агента гексаметилтриаминофосфина позволила осуществить стереоселективный синтез оптически активных тиофосфинитов [88]:



При этом в работах [87, 88] установлено, что в зависимости от природы RS-группы возможно как селективное ее отщепление, приводящее только к одному тиофосфиниту, так и образование смеси тиоэфиров фосфинистых кислот.

В то же время, электрохимическое восстановление оптически активного тетрафторбората этилфенил(диэтиламидо)этилтиофосфона в

ацетонитриле при 20°С приводит к этилфенилтиофосфиниту, который не обладает оптической активностью [85]:



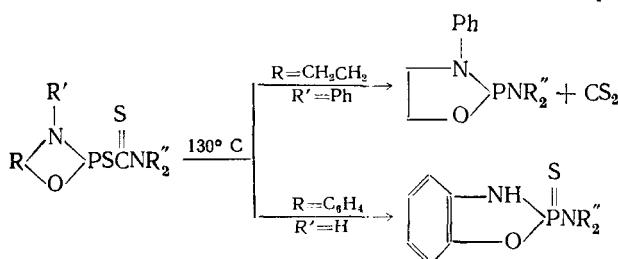
Образование алкилдихлортиофосфитов наблюдалось [89] при распаде некоторых диазадифосфетидинов, а ряд эфиров дифенилтиофосфинистой кислоты получен при термическом распаде фосфорилированных полумеркапталей [90], который ускоряется в присутствии кислых катализаторов.

III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химические превращения ТКФ к началу 70-х годов были наиболее подробно изучены на примере реакций с алкил- и ацилгалогенидами, при исследовании которых обнаружена двойственная реакционная способность тиоэфиров кислот Р(III) [15]. В последнее десятилетие значительно расширился круг как электрофильных, так и нуклеофильных реагентов, что позволило выявить общие закономерности химического поведения ТКФ в реакциях замещения и присоединения и установить отличия реакционной способности системы $\text{P}=\text{S}$ от других изученных амбидентных систем с гетероатомом (N, O) у трехвалентного фосфора.

1. Термическая устойчивость и изомеризация ТКФ

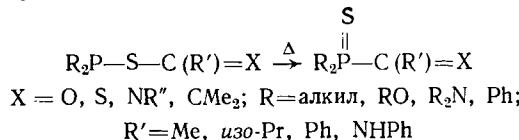
Исследования термостабильности тиоэфиров кислот Р(III) методом дифференциального-термического анализа [20] свидетельствуют о достаточно высокой устойчивости последних к термическому воздействию. В отличие от этого, анилиды диалкилтиофосфористых кислот подвергаются термическому диспропорционированию уже при перегонке в вакууме или при нагревании в запаянной ампуле [91]. Термически нестабильны и продукты внедрения сероуглерода по эндоциклической Р—N-связи в 2-диалкиламино-1,3,2-оксазафосфоланах, которые при нагревании в вакууме распадаются с выделением сероуглерода до исходного оксазафосфолана [65]. В то же время, при термическом воздействии на 2-(N-диметилтиокарбамоилтио)-4,5-бензо-1,3,2-оксазафосфолан выделяется только 2-диметиламино-2-тион-4,5-бензо-1,3,2-оксазафосфолан [65]:



Изменение направления распада в этом случае связано с присутствием в кольце конденсированной фениленовой системы.

Наибольший интерес представляет термическая тиол-тионная изомеризация, связанная с S,C-миграцией атома фосфора. Так, фениловый эфир дифенилтиофосфинистой кислоты изомеризуется в трифенилфосфинсульфид лишь при 350°С [92]. Значительно легче протекает подобная перегруппировка в случае этиловых эфиров тиофосфинистых кислот в присутствии иодисилана [93] и в ряду ТКФ, содержащих в молекуле электроноакцепторные группы при атоме серы, таких как виниловые эфиры тиокислот Р(III) [94], смешанные тиоангидриды кислот

P(III) и тиоуксусной [58, 59] или дитиокарбоновых [56] кислот, имидоилтиофосфиты [61] и т. п.:



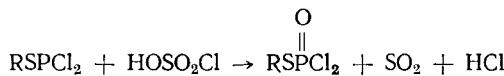
В последнем случае следует выделить отдельно S-ацетимидоилтиофосфиты, которые не претерпевают термическую изомеризацию, а распадаются на диалкилтиофосфиты и ацетонитрил, что, по-видимому, обусловлено наличием подвижного протона у иминного атома азота [60]:



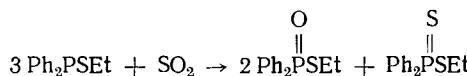
Тиол-тионная изомеризация имеет место при незначительном нагревании S-фосфорилированных производных эфира тиогликолевой кислоты [34].

2. Окисление, присоединение серы, иминирование

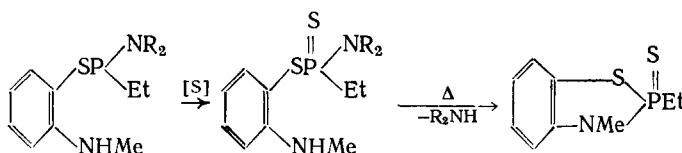
Характерной особенностью производных P(III), в том числе и ТКФ, является их склонность к реакциям окисления, присоединения серы и иминирования, которые приводят к образованию соответствующих производных P(V). Так, 2-бензтиазолитиофосфиты [62], тиовиниловые эфиры диалкилфосфористых кислот [54], S-тиоацилтиофосфиты [56] легко окисляются кислородом воздуха до соответствующих тиолфосфатов. Удобным окислителем ТКФ, например алкилдихлортиофосфитов, оказалась хлорсульфоновая кислота [95]:



Окисление дифенилтиофосфинита двуокисью серы [96] сопровождается образованием дифенилдитиофосфината.

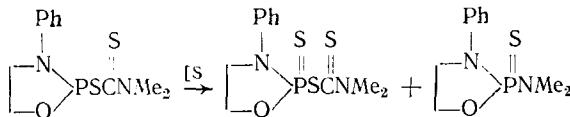


Реакции элементарной серы с ТКФ достаточно широко изучались в последние годы с целью синтеза новых типов производных кислот P(V), в частности 3-тиофосфорилтионидолов [49], 2-меркаптобензтиазолилдитиофосфатов [62], оптически активных O,S-диалкиловых эфиров алкилдитиофосфоновых кислот [97]. Аналогично происходит присоединение серы к S-(o-метиламинофенил)амидоэтилтиофосфониту [46]. Однако в этом случае продукт присоединения циклизуется в процессе перегонки с образованием 2-этил-2-тион-3-метил-4,5-бензо-1,3,2-тиазафосфолана:

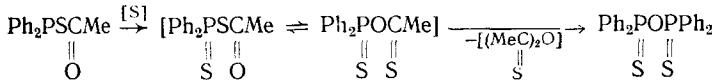


Сложнее взаимодействуют с серой ТКФ, содержащие электроноакцепторные заместители. Так, в результате реакции элементарной серы с 2-дитиокарбамоил-3-фенил-1,3,2-оксазафосфоланом, наряду с продуктом присоединения, образуется 2-диметиламино-2-тион-3-фенил-1,3,2-оксазафосфолан, являющийся продуктом элиминирования сероуглерода

из дитиокарбамильного производного [65]:



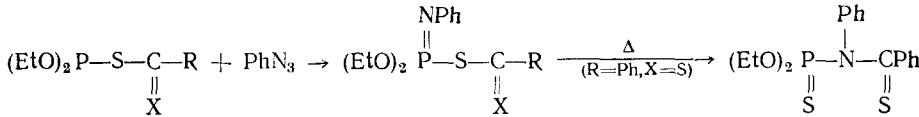
Из S-ацетилдифенилтиофосфинита получен дитионпирофосфинат [59]:



Предполагается [59], что на первой стадии образуется S-ацетилдифенилдитиофосфинат, который в результате фосфоротропной перегруппировки превращается в тиоацетилдифенилтионфосфинат; диспропорционирование последнего приводит к конечному продукту.

В отдельных случаях для введения в молекулу ТКФ тионной серы используется тиоокись треххлористого фосфора [63].

Реакции иминирования ТКФ в последние годы изучены лишь на примере взаимодействия фенилазида с винилтиофосфитами [54] и S-тиоацетилтиофосфитами [56], в результате чего получены соответствующие фосфазосоединения:



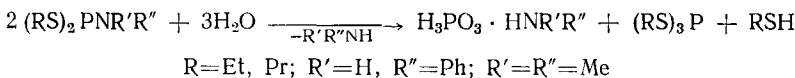
В последнем случае [56] при перегонке может иметь место имид-амидная перегруппировка, связанная с миграцией тиокарбонильной группы в триаде S—P—N.

3. Реакции ТКФ с протонсодержащими соединениями

Реакции замещения у трехвалентного атома фосфора в ряду ТКФ наиболее хорошо изучены на примере взаимодействия последних с соединениями, содержащими подвижный атом водорода. Эти исследования с одной стороны позволили расширить методы получения уже известных, а также новых типов ТКФ, а с другой — выявить необычные направления протекания отдельных реакций, обусловленные наличием в молекуле алкильных групп.

а) Гидролиз и сульфогидролиз

Гидролиз тиоэфиров кислот Р(III) практически не изучен. Имеются данные [98], что триалкилтритиофосфиты в обычных условиях устойчивы к действию воды. В то же время, амиды диалкилдитиофосфористых кислот гидролизуются до аммонийных солей фосфористой кислоты и соответствующих тритиофосфитов [91, 99]:

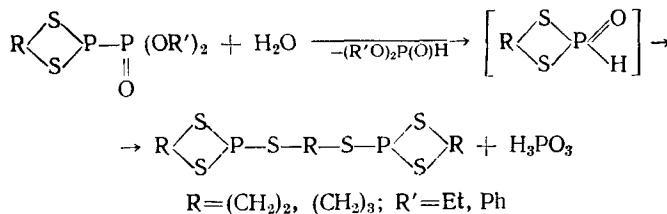


Установлено, что скорость гидролиза зависит от природы амидного заместителя у трехвалентного атома фосфора [91, 99].

В отличие от этого, 2-бензтиазолидиамидотиофосфиты взаимодействуют с водой и сероводородом с разрывом P—S- и сохранением P—N-связи [62], что связано с псевдогалоидным характером бензтиазолильной группы.

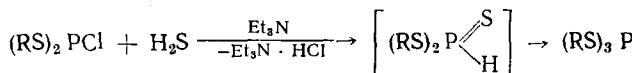
От природы заместителей зависит и скорость гидролиза 2-диалкоксифосфорил-1,3,2-дитиафосфоланов и аналогичных дитиафосфоранов

[100], протекающего с первоначальным разрывом Р—P-связи и последующим диспропорционированием образующейся дитиолфосфористой кислоты:

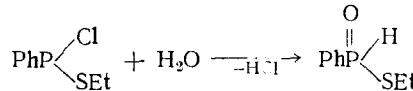


Показано [100], что гидролиз может ускоряться под действием кислот и щелочей.

Аналогичное диспропорционирование промежуточно образующихся диалкилтритиофосфитов предполагалось [101] при сульфогидролизе циклических и ациклических хлордитиофосфитов.



Лишь при изучении взаимодействия хлорангидрида S-этилфенилтиофосфонистой кислоты с водой методом спектроскопии ЯМР ^{31}P впервые было зафиксировано образование кислого S-этилфенилтиофосфонита [102]:

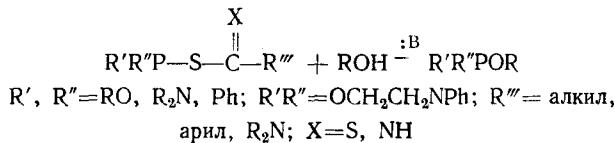


Последний в условиях реакции распадается подобно другим производным этого класса веществ [103].

Легко гидролизуются влагой воздуха 1-хлор-1,5,2,3-фосфатиадиазолы, превращаясь в исходные дитиокарбазаты [63].

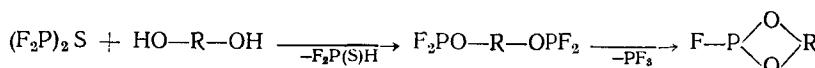
б) Алкоголиз и меркаптолиз

Реакции алкоголиза в ряду ТКФ изучены достаточно подробно. Легкое расщепление Р—S-связи под действием спиртов наблюдается в случае ТКФ, содержащих бентиазолильную [62], дитиоацильную [55], тиоацетимидаильную [60], дитиокарбаматную [65] и другие [86] группировки с электроноакцепторными заместителями у атома серы:



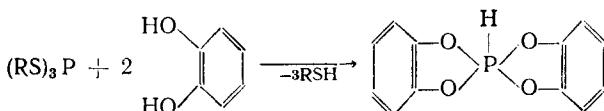
В то же время, алкоголиз *tris*(N,N-диалкиламинотиокарбамоилтио)fosфита протекает в более жестких условиях с образованием сложной смеси продуктов [66], что, по-видимому, связано с наличием внутримолекулярных координационных связей в рассматриваемом типе ТКФ [72, 104].

Широко изучен в реакциях со спиртами, фенолами и диолами *bis*(дифторфосфин)сульфид, на основе которого получены различные типы моно- и дифторангидридов фосфористой кислоты [105]:

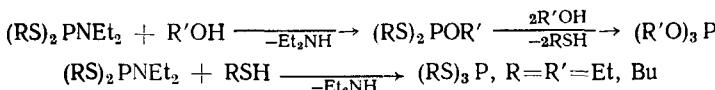


Расщепление Р—S-связи в триалкилтритиофосфитах осуществляется под действием этилата натрия [106], а также пирокатехина [107]. В последнем случае независимо от соотношения исходных реагентов обра-

зуется только *бис*(*o*-фенилендиокси) фосфоран.

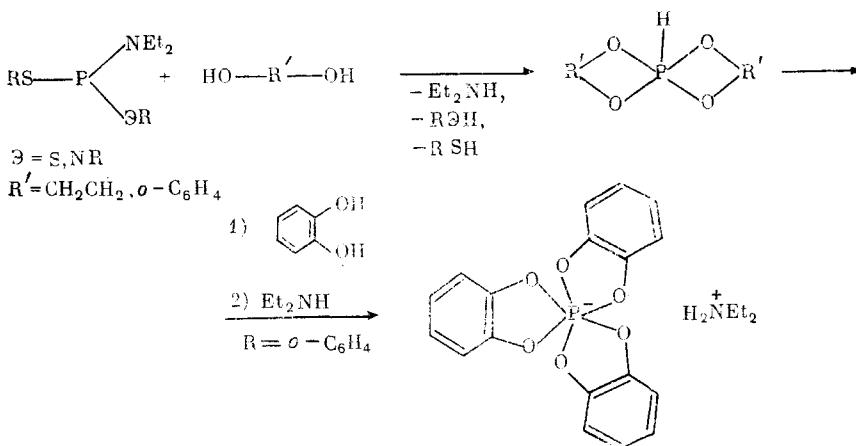


Взаимодействие амидов диалкилдитиоfosфористых кислот со спиртами протекает в жестких условиях с образованием триалкилfosфита и полных тиоэфиров fosфористой кислоты [99]:

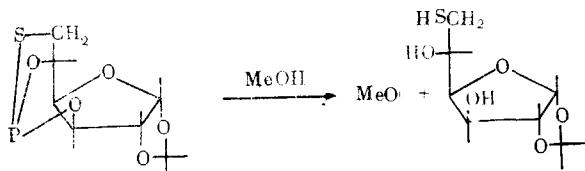


К подобным продуктам приводит алкоголиз и фенолиз *bis*(N,N-диэтилкарбамоилтио)диэтиламидофосфита [66]. Установлено [99], что выделяющийся на первой стадии реакции амин катализирует последующее замещение алкиольных групп у трехвалентного атома фосфора на алcoxильные. Проведение алкоголиза и фенолиза в условиях удаления амина позволяет остановить процесс на стадии образования смешанных O,S,S-дитиоэфиров фосфористой кислоты [99]. В этом случае реакция ускоряется в присутствии кислотных катализаторов.

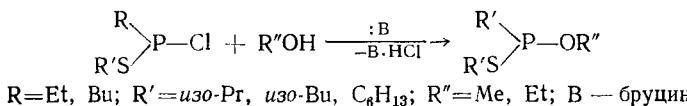
С замещением как амидных, так и алкильных групп у атома фосфора осуществляется взаимодействиеmono- идиамидовтиолфосфористых кислот с алифатическими и ароматическими диолами, приводя в зависимости от природы диола либо к спирифосфорану с Р—Н-связью, либо к соединениям с гексакоординированным атомом фосфора [99]:



В ряду смешанных O,S-тиоэфиров кислот Р(III) реакция алкоголязии исследована лишь на примере бициклотиофосфитов сахаров [51]:

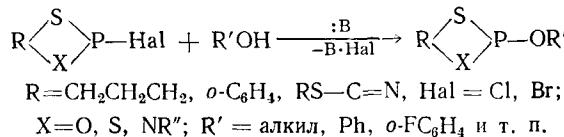


Ангидридные производные тиокислот Р(III) широко используются для фосфорилирования спиртов и фенолов. Так, алкоголиз хлорангидридов S-алкилтиофосфонистой кислоты в присутствии природного алкалоида — бруцина, позволил получить легко рацемизующиеся оптически активные O,S-диалкилтиофосфониты [97]:

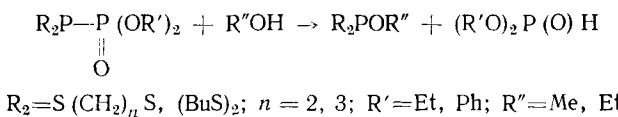


В отсутствие основания реакция этого типа с производными фенилфосфонистой кислоты не останавливается на стадии образования смешанных O,S -тиоэфиров, а приводит к неполным O -алкилфенилфосфонитам за счет дальнейшего фосфорилирования спирта [102].

Ряд аллоксипроизводных фосфорсеросодержащих гетероциклов получен при фосфорилировании алифатических спиртов и фенолов 2-галоген-1,3,2-оксатиофосфоланами [42, 43, 108] и аналогичными оксатиофосфоринанами [109], а также 1-хлор-1,5,2,3-фосфатиадиазолами [63]:



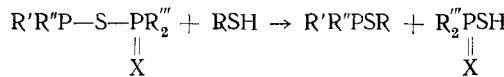
Для мягкого фосфорилирования алифатических спиртов могут использоваться диалкилацетилдитиофосфиты [110], 2-диалкоксифосфорил-замещенные 1,3,2-дитиафосфоланы или 1,3,2-дитиафосфоринаны, а также их ациклические аналоги [100]. Алкоголиз последних происходит с разрывом Р—Р-связи:



В случае циклических соединений процесс осложняется раскрытием Р—S-связи в цикле и результат зависит от строения соединения, соотношения реагентов, температуры и продолжительности реакции [100].

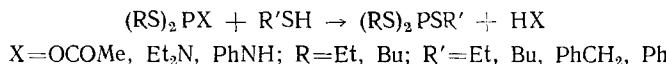
Фосфорилирование меркаптанов ТКФ изучено мало. Показано, что экзоциклическая Р—Hal-связь в 2-галогензамещенных 1,3,2-дитиа- [35, 109] и 1,3,2-оксатиафосфоланах [42, 43] легко подвергается меркаптолизу в присутствии основания аналогично реакциям со спиртами.

Имеются сведения и о меркаптолизе Р—S—Р-связей [105, 111].



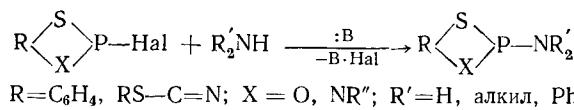
$R' = R'' = R''' = F$, X — неподеленная электронная пара; $R' = Et$, $R'' = Ph$
 $R''' = EtO$; $X = S$

В последние годы было установлено, что ациклические ацилдитиофосфиты [110, 112] и амидодитиофосфиты [99, 113] в отличие от своих кислородных аналогов, которые под действием меркаптанов в большинстве случаев превращаются в тиофосфорильные соединения, могут быть с успехом использованы для фосфорилирования меркаптанов:



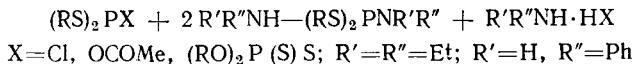
в) Аминолиз

Синтез разнообразных амидов тиокислот Р(III) обычно осуществляется путем фосфорилирования первичных и вторичных аминов соответствующими галогенидами Р(III). В последние годы этот метод широко использовался для получения 2-аминопроизводных 1,3,2-дигетерофосфланов, содержащих эндоциклическую Р—S-связь [43, 45], и 1-амидо-1,5,2,8-фосфатиадиазолов [63].



Для синтеза ациклических амидодитиофосфитов в качестве фосфорилирующих агентов, паряду с диалкилхлордитиофосфитами [113], пред-

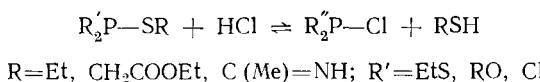
ложены ацилдитиофосфиты [112], а также смешанные ангидриды дитиофосфористых и дитиофосфорных кислот [114]:



Труднодоступные аминодифторфосфины легко могут быть получены взаимодействием первичных и вторичных аминов с бис(дифторфосфин)-сульфидом [105]. Легкому аминолизу подвергается Р—S-связь и в ТКФ, содержащих бензтиазолильную [62], дитиоацильную [55], тиоацетими-доильную [60] и дитиокарбаматную [65] группы, которые обладают псевдогалоидным характером.

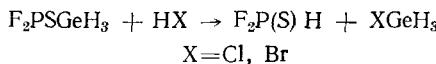
г) Реакции с кислотами

К концу 70-х годов в литературе практически отсутствовали данные о реакциях ТКФ с кислотами. В начале 80-х годов в результате систематического исследования химического поведения тиоэфиров кислот Р(III) в реакциях с кислотами было установлено [98], что в отличие от кислородных аналогов — фосфитов, взаимодействие осуществляется не по схеме реакции Арбузова, а с расщеплением Р—S-связи. Так, с замещением алкиольной группы у трехвалентного фосфора протекает реакция HCl с триалкилтритиофосфитами [115], S-фосфорилированными эфирами тиогликолевой кислоты [34], O,O-диалкил-S-ацетимиодитиофосфитами [60]:

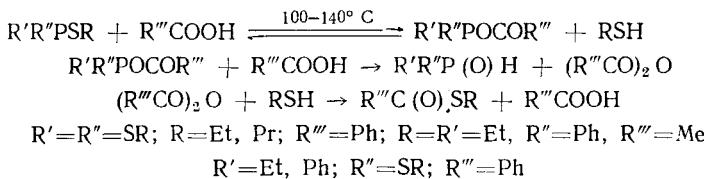


Аналогично взаимодействуют эфиры дифенилтиофосфинистой кислоты с HI [116], однако, в этом случае реакция осложняется вторичными процессами.

Лишь в случае S-гермилдифтортиофосфита наблюдается расщепление S—Ge-связи галогеноводородами [76], что, по-видимому, связано с большей электрофильностью атома германия:



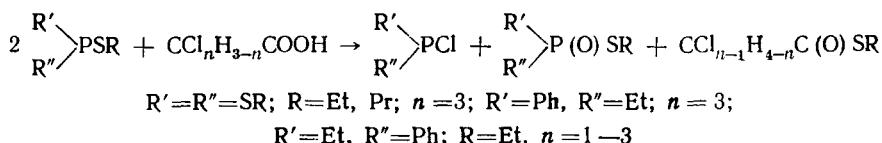
Изучение реакций тиоэфиров кислот Р(III) с карбоновыми кислотами показало [103, 115], что они осуществляются в жестких условиях с разрывом Р—S-связи, причем образуются тиоловые эфиры карбоновых кислот и O-содержащие кислоты фосфора:



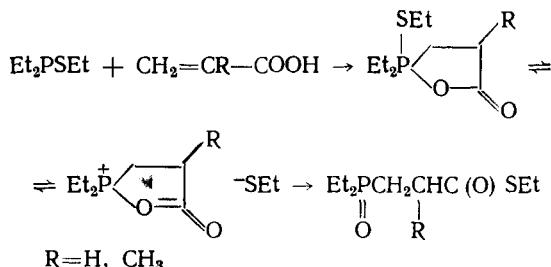
Если в образующихся O-содержащих кислотах при атоме фосфора имеются алкиольные группы, то они в условиях реакции неустойчивы и распадаются с выделением меркаптана до ангидридов кислот Р(III) [103].

Введение атомов хлора в молекулу уксусной кислоты оказывает существенное влияние на направление взаимодействия последней с тиоэфирами кислот Р(III) [117, 118]. В этом случае вместо ацидолиза происходит замещение алкиольной группы у трехвалентного атома фосфора на атом хлора с образованием хлорангидридов соответствующих кислот Р(III), а также продуктов окисления исходных тиоэфиров и продуктов дехлорирования карбоновых кислот в виде соответствующих

тиоловых эфиров [118]:



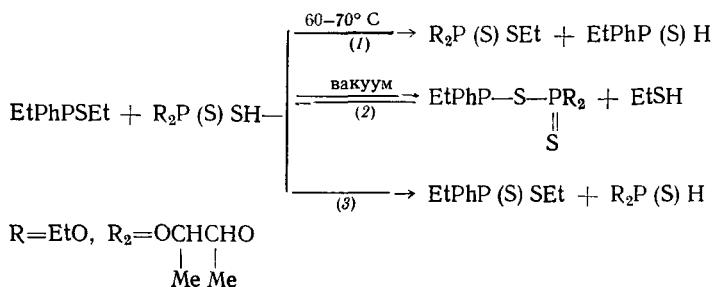
При изучении реакций тиоэфиров фосфинистых кислот с α, β -непредельными карбоновыми кислотами были получены неизвестные ранее продукты присоединения состава 1:1 — диэтил- β -этилтиокарбонилалкилфосфиноксиды [119, 120]:



Контроль за ходом реакции с использованием методов ИК и ЯМР³¹Р спектроскопии позволил [120] зафиксировать первоначально образующийся моноциклический фосфоран с Р—S-связью, который, по-видимому, далее распадается через промежуточное квазифосфониевое соединение до конечного фосфоноксида.

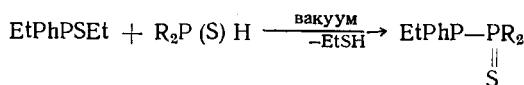
В отличие от тиофосфинитов полные тиоэфиры фосфористой кислоты и фенилдитиофосфониты вызывают полимеризацию α,β -непредельных карбоновых кислот [120].

Существенное влияние на направление взаимодействия тиоэфиров кислот Р(III) с органическими кислотами оказывают условия проведения реакции. Если этилфенилтиоfosфинит реагирует с дитиоfosфорными кислотами при 60—70°С с образованием диэтилдитиоfosфата и этилфенилтиоfosфинистой кислоты (направление (1)), то при комнатной температуре в вакууме получается смешанный ангидрид этилфенилтиоfosфинистой и соответствующей дитиоfosфорной кислоты (направление (2)) [111]:



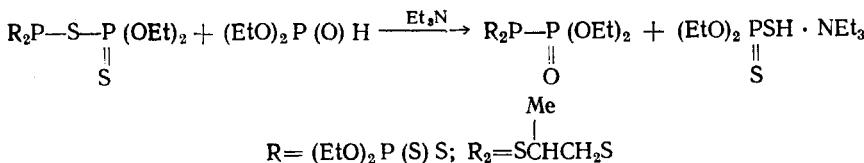
Необходимо отметить, что, независимо от способа проведения реакции, она сопровождается побочным процессом десульфуризации дитиофосфорной кислоты исходным тиофосфинитом (направление (3)) [111].

При изучении этих взаимодействий впервые было установлено [111] необычное расщепление Р—S-связи в этилфенилтиофосфините под действием тиофосфористых кислот в вакууме:

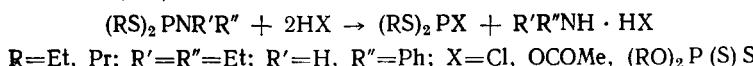


Подобное течение реакции имеет место и при взаимодействии диалкилфосфористых кислот с ангидридом Шрадера [121] и родственными

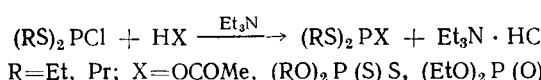
ему соединениями [122] в присутствии основания:



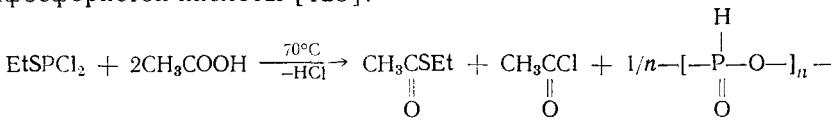
В то же время, амиды диалкилдитиофосфористых кислот реагируют с минеральными [113] и органическими [112, 114] кислотами с сохранением P—S-связи и замещением амидной группы у трехвалентного фосфора, причем образуются соответствующие ангидридные производные тиокислот P(III):



Подобным образом с органическими кислотами реагируют ациклические [114, 123, 124] и циклические [122] хлордитиофосфиты в присутствии триэтиламина:

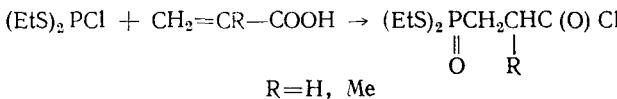


В отсутствие основания ацидолиз этилдихлортиофосфита протекает только при нагревании с отщеплением алкиольной группы и образованием тиолового эфира уксусной кислоты, ацетилхлорида и ангидрида метаfosфористой кислоты [125]:

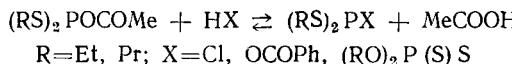


По данным ЯМР ^{31}P спектроскопии, хлорангидрид S-этилфенилтиофонистой кислоты при 0°C реагирует с уксусной кислотой, образуя фенилдихлорфосфин и продукты его ступенчатого ацидолиза: фенилфосфонистую кислоту и ееmonoхлорангидрид [102].

В реакциях с α,β -непредельными кислотами диалкилдитиохлорфосфиты ведут себя аналогично другим хлоридам кислот P(III), превращаясь в соответствующие диэтил- β -хлорформилалкилдитиофосфонаты [126]:



При изучении взаимодействия ацилдитиофосфитов с минеральными и органическими кислотами [123, 127] было установлено, что, в отличие от кислородных аналогов, реагирующих с кислотами по схеме реакции Арбузова, в этих соединениях наблюдается замещение ацетоксильной группы у трехвалентного атома фосфора с сохранением его координации:



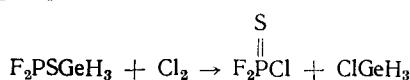
При этом впервые экспериментально подтверждена возможность переацилирования ацетоксильной группы в ацилфосфитах [123].

4. Реакции ТКФ с галогенами и галогенсодержащими электрофильными реагентами

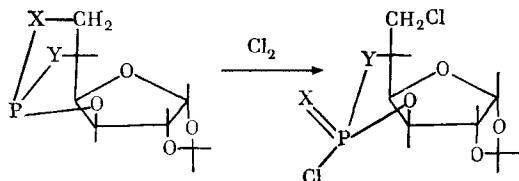
Открытие А. Е. Арбузовым перегруппировки эфиров кислот трехвалентного фосфора в эфиры кислот пятивалентного фосфора под действием алкилгалогенидов положило начало систематическому изучению производных P(III) в реакциях с галогенсодержащими электрофильными реагентами. Очевидно, что эти исследования не могли не затронуть и

ТКФ. Изучение химического поведения последних в реакциях с алкил- и ацилгалогенидами, проведенное в 60-х—70-х годах и нашедшее наиболее полное отражение в обзоре [15], позволило выявить некоторые закономерности протекания этих реакций. Установлено, что в ряде случаев классическая схема реакции Арбузова не реализуется, а происходит замещение алкильной группы у трехвалентного атома фосфора с сохранением его координации. Вместе с тем, круг галогенсодержащих электрофильных реагентов на этом исчерпывался, и исследования взаимодействий ТКФ с другими соединениями, содержащими атом галогена, практически не проводились. В начале 80-х годов как у нас в стране, так и за рубежом появились работы, посвященные изучению химического поведения ТКФ в реакциях с галогенами и галогенсодержащими реагентами. Особый интерес представляют те результаты исследований, в которых, как и в случае алкил- или ацилгалогенидов, наблюдаются отклонения от классического направления реакции Арбузова.

В 1980 г. было показано [76], что хлор расщепляет S—Ge-связь в S-гермилдифтортиофосфите.

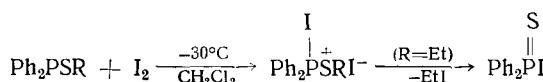


Интересная закономерность установлена в работе [128] при изучении хлорирования 3,5,6-бициклических фосфитов сахаров:



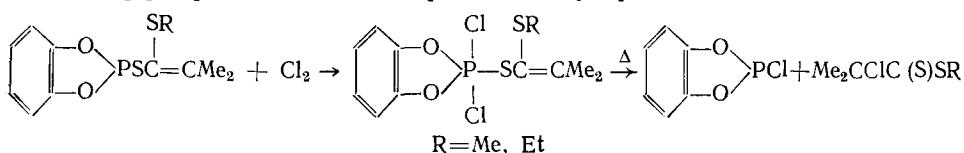
Показано, что направление хлорирования определяется стереохимией, в связи с чем во всех случаях нуклеофильное замещение является наиболее предпочтительным у стерически доступного первичного C(6) атома углерода [128].

Позднее при смешении эквимолярных количеств эфира дифенилтиофосфинистой кислоты и иода были получены неустойчивые квазифосфоневые соединения [116].

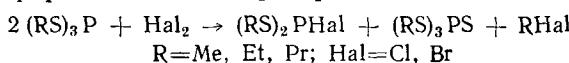


В случае R=Et квазифосфоневое соединение распадается в соответствии со второй стадией реакции Арбузова.

Квазифосфоневые соединения [35], а также хлорфосфораны [43], образуются и при хлорировании 2-хлор-4,5-бензо-1,3,2-дигетерофосфолов, содержащих эндоциклическую P—S-связь. В результате взаимодействия хлора с S-винилпирокатехинтиофосфитом были получены первые представители винилтиохлорфосфоранов, которые частично разлагаются при перегонке в вакууме [129]. При этом выделены продукты замещения винилогруппы у трехвалентного атома фосфора — пирокатехинхлорфосфит и метил- α -хлордитиозобутират:

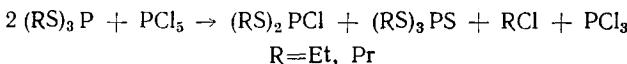


С образованием продуктов замещения — диалкилгалогендитиофосфитов осуществляются реакции хлорирования и бромирования полных тиоэфиров фосфористой кислоты [130]:

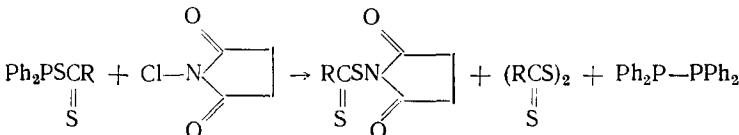


При этом побочно образуются тетратиофосфат и соответствующие алкилгалогениды [130].

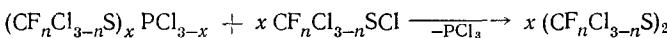
Аналогично протекает и хлорирование триалкилтритиоfosфитов пятихлористым фосфором [130]:



Реакция тиоацилтиоfosфинитов с N-хлорсукцинимидом, вероятно, также приводит к замещению S-тиоацильной группы на атом хлора, но при этом выделены продукты дальнейших превращений [55]:

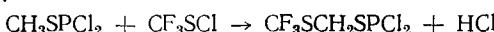


Возможность участия ТКФ в обменных реакциях с сульфенхлоридами была впервые показана в 1980 г. [19]:

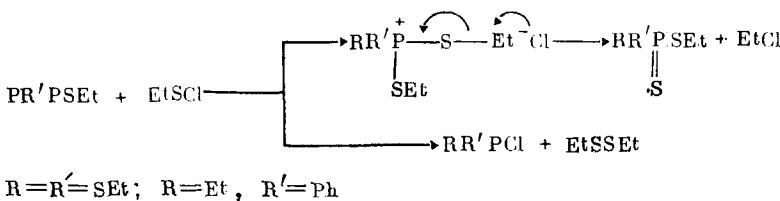


При этом установлено, что скорость реакции снижается с увеличением степени хлорирования реакционных партнеров.

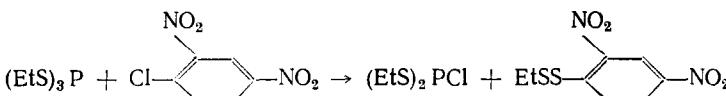
Позднее [131] найдено, что и в случае взаимодействия метилдихлортиоfosфита с трифторметилсульфенхлоридом перегруппировка Арбузова не реализуется, а неожиданно образуется S-(трифторметилтиометил)-дихлортиоfosфит:



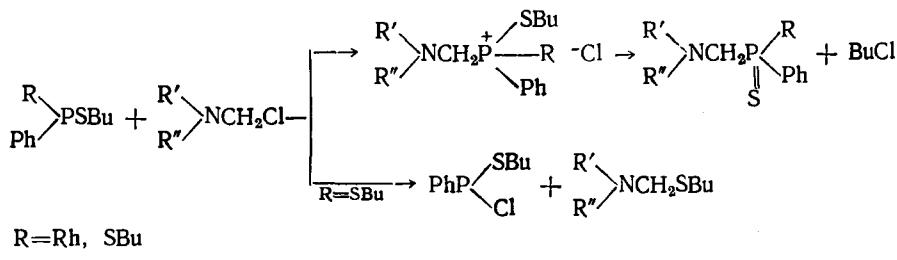
Сохранение координации атома фосфора, наряду с перегруппировкой Арбузова, имеет место и в случае реакций тиоэфиров фосфористой и фосфинистой кислот с этилсульфенхлоридом [132]:



Установлено [132], что направление взаимодействия определяется температурой, использованием растворителей, наличием кислых катализаторов и природой сульфенхлорида. В частности, замена этилсульфенхлорида в реакции с триэтилтиоfosфитом на 2,4-динитрофенилсульфенхлорид приводит к тому, что схема реакции Арбузова в этом случае не реализуется, а происходит замещение алкиольной группы у трехвалентного фосфора на атом хлора с образованием хлордитиоfosфита и 2,4-динитрофенилэтилдисульфида [132]:



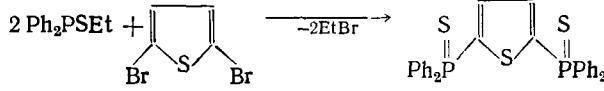
В последнее десятилетие было продолжено изучение химического поведения ТКФ в реакциях с алкил- и ацилгалогенидами. Оказалось, что аналогично алкилгалогенидам ведут себя в реакциях с тиоэфирами кислот P(III) хлорметильные производные аминов [133]. Если тиофосфиниты реагируют с ними по атому фосфора, образуя продукты реакции Арбузова, то дитиофосфониты дают как продукты замещения алкиольной группы у трехвалентного атома, так и продукты арбузовской перегруппировки:



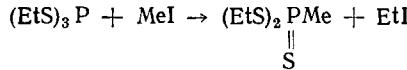
Направление

В двух направлениях — по схеме реакции Арбузова и с замещением

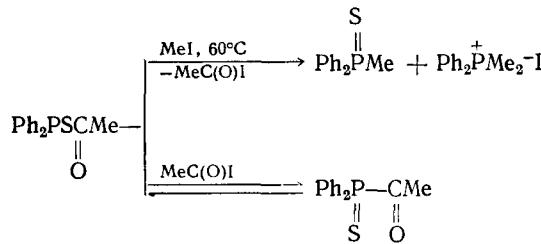
алкильной группы, реагируют с алкилгалогенидами и тиоэфиры амидофосфористых кислот [134]. Реализация того или иного направления, определяется природой исходных реагентов и наличием катализатора ($ZnCl_2$).



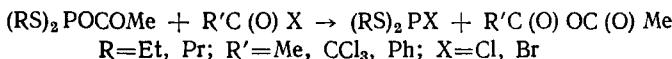
Новые данные были получены для реакций полных тиоэфиров фосфористой кислоты с алкилгалогенидами. До последнего времени считалось общепризнанным [15], что эти реакции осуществляются с сохранением координации атома фосфора. Однако недавно [136] был найден первый пример образования только классических продуктов реакции Арбузова:



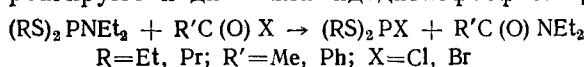
Интересно реагирует с иодистым метилом S-ацетилдифенилтиофосфинит [59]. В зависимости от условий проведения процесса могут быть получены либо метилдифенилфосфинсульфид и иодистый диметилдифенилфосфоний, либо ацетилдифенилфосфинсульфид, который образуется вследствие обратимой изомеризации исходного ацетилтиофосфинита в мягких условиях под действием следовых количеств иодистого ацетила [59]:



В отличие от этого, при реакции S,S-диалкилацилдитиофосфитов с галогенангидридами карбоновых кислот координация атома фосфора сохраняется [123, 137]:

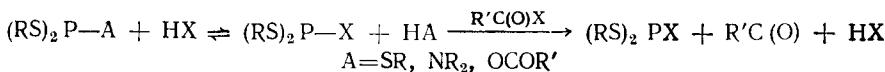


Аналогично реагируют и диалкиламидодитиофосфиты [138]:

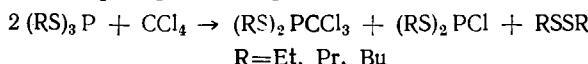


Ни в одном случае схема реакции Арбузова, характерная для кислородных аналогов — ацилфосфитов и амидофосфитов, не реализуется, а происходит замещение функциональной группы на атом галогена с образованием соответствующих галогендиоfosфитов.

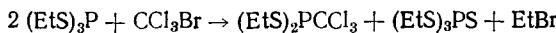
При исследовании реакций ТКФ с ацилгалогенидами [123, 138, 139] было выявлено влияние различных факторов, в том числе и присутствия кислотных катализаторов, на их скорость, что позволило [140] предложить общую схему кислотно-катализируемого взаимодействия между ТКФ и галогенангидридами карбоновых кислот.



Сохранение координации атома фосфора наблюдалось и в реакциях ТКФ с полигалогенметанами. Так, триалкилтритиоfosфиты вступают во взаимодействие с CCl_4 , образуя трихлорметилдитиоfosфонит, хлордитиоfosфит и дисульфид [134, 141]:

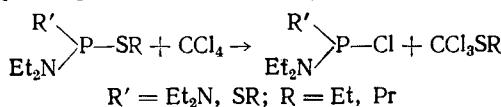


В то же время трихлорбромметан в аналогичных условиях, наряду с трихлорметилдитиоfosфонитом, дает тетратиоfosфат и алкилбромид [134]:



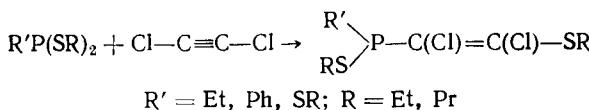
Такое отличие в конечных продуктах реакции обусловлено различными направлениями вторичных процессов [134].

В тиоэфирах амидофосфористых кислот при реакции с CCl_4 также замещается алкильная группа у трехвалентного атома фосфора с сохранением его координации [134, 142]. Однако в этом случае единственными продуктами реакции являются хлорангидриды соответствующих кислот P(III) и трихлорметилалкилсульфиды.



В случае амидодитиоfosфитов это взаимодействие осуществляется только в присутствии кислот Льюиса [142].

Недавно было установлено, что тиоэфиры фосфористой [143] и фосфонистых [144] кислот в отличие от триалкилфосфитов реагируют с дихлорацетиленом не по классической схеме арбузовской перегруппировки, а с образованием неизвестных ранее продуктов «внедрения» дихлорацетилена по P—S-связи:



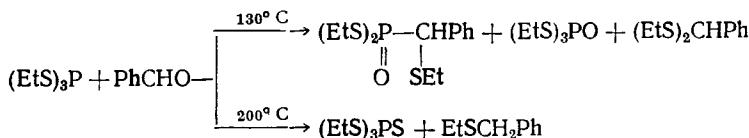
5. Присоединение ТКФ по кратным связям и к окисям олефинов

Реакции присоединения ТКФ по связям $C=O$, $C=C$, $C=N$, $N=N$ и др. кратным связям до недавнего времени оставались малоизученной областью химии ФОС, что связывалось с низкой нуклеофильностью трехвалентного атома фосфора в ТКФ. Получение новых типов ТКФ и использование ряда синтетических приемов, в частности введение в реакционную смесь третьего реагента, позволило за последние годы значительно расширить круг реакций присоединения с участием ТКФ.

а) Присоединение по кратной связи углерод — кислород

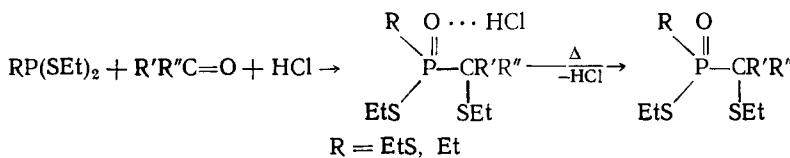
Реакции с альдегидами и кетонами. Полные тиоэфиры фосфористой кислоты реагируют с бензальдегидом при $130^\circ C$ сложно с образованием α -алкилтиобензилдитиоfosфонатов, триалкилтритиоfosфатов и 1-фе-

нил-1,1-бис (алкилтио) метанов [145]:



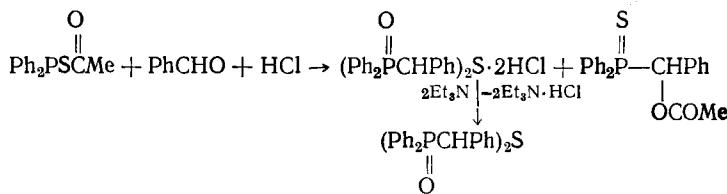
Показано [145], что направление взаимодействия зависит от температуры. Ее повышение до 200° приводит к тетратиофосфату и этилбензилсульфиду.

Эффективным синтетическим приемом, позволившим проводить реакции присоединения тиоэфиров кислот Р(III) к альдегидам и кетонам в мягких условиях, явилось введение в реакционную смесь третьего электрофильного реагента, играющего роль активатора процесса. Так, тиоэфиры фосфонистых и фосфористой кислот в присутствии эквимолярного количества сухого HCl уже при комнатной температуре вступают во взаимодействие с бензальдегидом [145] и ацетоном [146] с образованием α -алкилизомещенных дитиофосфонатов и тиофосфинатов. Последние образуются в виде комплексов с HCl, диссоциирующих при перегонке с выделением конечных продуктов:



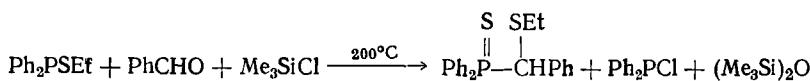
Комплексообразование, по-видимому, мешает течению этих реакций в присутствии каталитических количеств HCl , дезактивируя последний, вследствие чего требуется его эквимолярное количество [146].

В то же время, взаимодействие *S*-ацетилдифенилтиофосфината с бензальдегидом в присутствии HCl приводит к *bis* [α -(дифенилфосфорил)бензил]сульфиду, который выделяется из реакционной смеси в виде комплекса с двумя молями HCl. Кроме того, в небольших количествах образуется α -ацетоксибензилдифенилфосфинсульфид [147]:

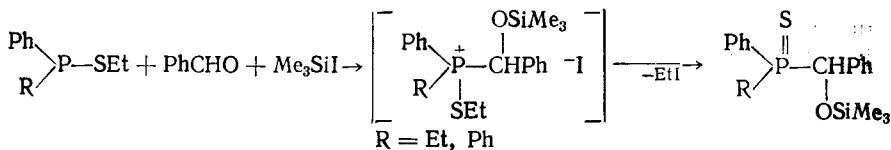


Такое течение реакции связывается с первоначальным замещением тио-ацетильной группы под действием HCl [147].

При использовании эквимольных количеств триметилгалогенсиланов в качестве активирующих агентов в реакциях тиофосфинитов с бензальдегидом имеют место два типа взаимодействия, зависящие от природы галогенсилана. Бензальдегид реагирует с S-этилдифенилтиофосфинитом в присутствии триметилхлорсилана в жестких условиях с образованием дифенил- α -этилтиобензилфосфинсульфида, дифенилхлорфосфина и гексаметилдисилоксана [148, 149]:

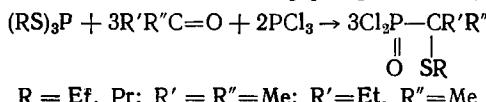


В отличие от триметилхлорсилана, триметилиодсилан позволил провести реакцию тиофосфинитов с бензальдегидом в мягких условиях ($-60 \div -50^\circ\text{C}$), в результате чего выделены продукты присоединения — α -силоксибензилфосфинсульфиды [149]:



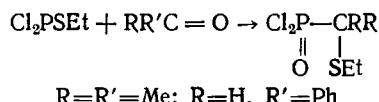
Образование промежуточного квазифосфониевого соединения зафиксировано при изучении этой реакции методом ЯМР ^{31}P спектроскопии при различных температурах [149]. Предполагается [149], что нуклеофильной атаке атома фосфора должна предшествовать координация атома кремния с кислородом карбонильной группы.

Использование PCl_3 в качестве третьего электрофильного реагента в реакции полных тиоэфиров фосфористой кислоты с кетонами позволило получить ряд α -алктиоалкилдихлорфосфонатов [150]:



$\text{R} = \text{Et, Pr; R}' = \text{R}'' = \text{Me; R}' = \text{Et, R}'' = \text{Me}$

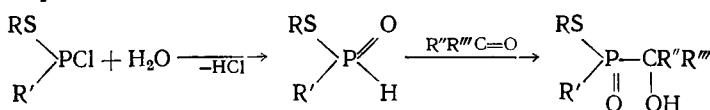
Очевидно, что образование последних связано с первоначально протекающей обменной реакцией между тритиофосфитом и PCl_3 , которая хорошо известна в литературе [12], и последующим присоединением образующегося алкилдихлортиофосфита к карбонильному соединению. Как установлено [151], взаимодействие дихлорангидридов S-алкилтиофосфористой кислоты с альдегидами и кетонами протекает в отличие от хлорангидридов других кислот P(III) с сохранением P—Cl- и расщеплением P—S-связи:



$\text{R} = \text{R}' = \text{Me; R} = \text{H, R}' = \text{Ph}$

Хлористый водород катализирует эту реакцию.

Следует отметить, что до работы [151] в литературе имелись данные о реакциях хлорангидридов тиокислот P(III) с карбонильными соединениями лишь в присутствии протонсодержащих реагентов. Так, взаимодействие хлорангидридов тиокислот P(III) с альдегидами и кетонами в присутствии эквимолярного количества воды приводит к S-алкиловым эфирам α -оксизамещенных тиофосфиновых и дитиофосфоновых кислот [102]:

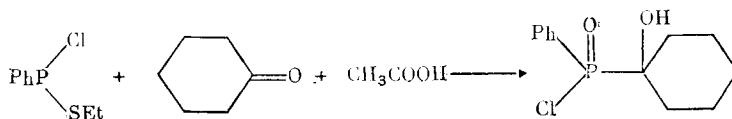


$\text{R}' = \text{Et, Ph, RS; R} = \text{Me, Ef, Pr; R}'' = \text{H, Me}$

$\text{R}''' = \text{Me, Pr, (CH}_2\text{)}_4, (\text{CH}_2\text{)}_5, \text{CCl}_3, \text{Ph, o-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$

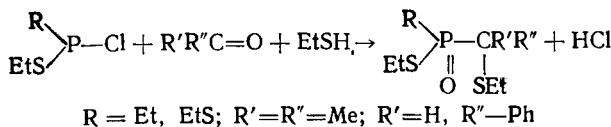
Детальное изучение этой реакции с использованием метода ЯМР ^{31}P спектроскопии дало основание авторам [102] полагать, что взаимодействие осуществляется через стадию гидролиза хлорангидридов с последующим присоединением образующихся тиокислот P(III) к карбонильному соединению.

Замена воды на уксусную кислоту приводит к образованию продукта, не содержащего серу [102]:

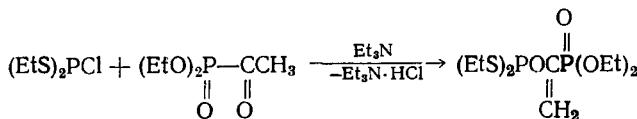


Недавно [152] на основе реакции хлорангидридов тиокислот P(III) с карбонильными соединениями в присутствии меркаптанов был разра-

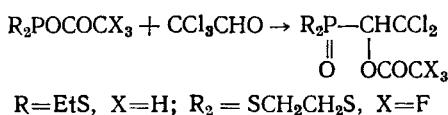
ботан простой и удобный способ получения α -алкилизамещенных тиофосфинатов и дитиофосфонатов [152]:



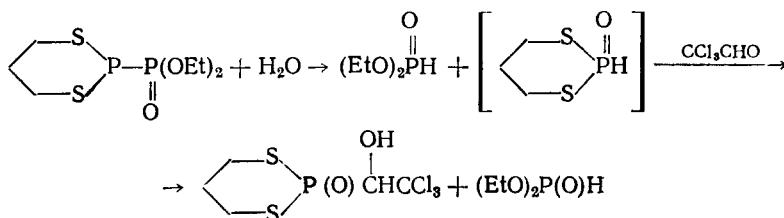
Однако в эту реакцию не вступают соединения с активированной карбонильной группой, в частности ацетилфосфонаты [153]. В то же время, в присутствии триэтиламина последние реагируют с диэтилхлордитиофосфитом, образуя α -(диэтилхлордитиофосфитом) винилдитиофосфиты [154]:



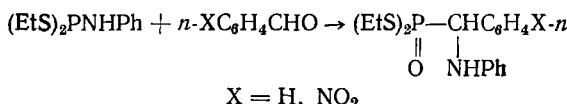
Другие ангидридные производные тиокислот Р(III) изучены лишь в реакции с хлоралем. Так, циклические [155] и ациклические [110] ацилдитиофосфиты вступают во взаимодействие с ним, образуя новые α -ацетокси- β,β,β -трихлорэтилдитиофосфонаты:



2-Дизотоксифосфорил-1,3,2-дитиаfosфоринан не реагирует с хлоралом даже при кипячении, однако, при добавлении в реакционную смесь воды уже при комнатной температуре расщепляется Р—Р-связь и образуется 2-оксо-2-(β , β , β -трихлор- α -оксиэтил)-1,3,2-дитиаfosфоринан [156]:

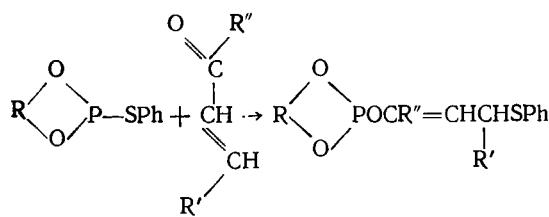


При исследовании присоединения амидов тиокислот Р(III) к карбонильным соединениям установлено, что природа последних не влияет на направление их взаимодействия с анилидинодитиофосфитами, приводящего к α -анилиниодитиофосфонатам [157]:



Ни в одном случае образования продуктов с Р=N-связью — имидодитиофосфонатов, характерных для реакций анилидов диалкилфосфористых кислот с карбонильными соединениями, содержащими электроноакцепторные заместители, не наблюдается [157].

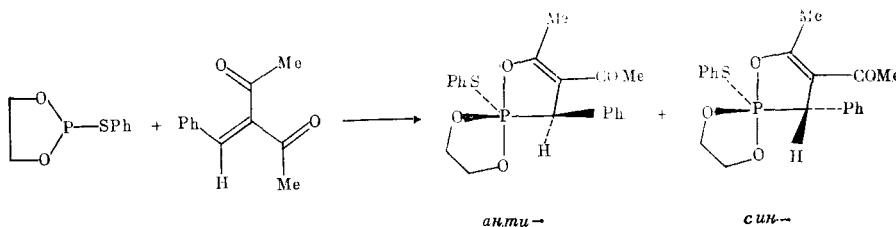
Реакции с сопряженными карбонильными соединениями. Взаимодействие ТКФ с сопряженными карбонильными системами, приводящее, как правило, к соединениям пятивалентного фосфора, к концу 70-х годов было достаточно подробно изучено [158]. В начале 80-х годов теми же авторами показана возможность сохранения в этих реакциях координации трехвалентного атома фосфора в результате внедрения α,β -непредельных альдегидов и кетонов по эндоциклической Р—S-связи этилен- и 1,3-пропиленфенилтиофосфитов [159]:



$R = \text{CH}_2\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$; $R' = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$; $R'' = \text{H}, \text{Me}$

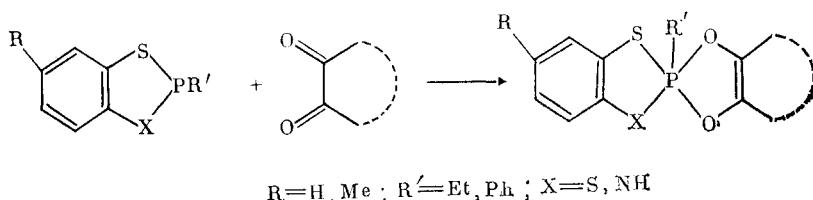
Скорость конденсации уменьшается при экранировании β -углеродного атома сопряженной системы.

В то же время, введение 3-бензилиденациетилацетона в реакцию с этиленфенилтиофосфитом приводит к образованию смеси диастереомерных спироfosфоранов с Р—S-связью [160]:

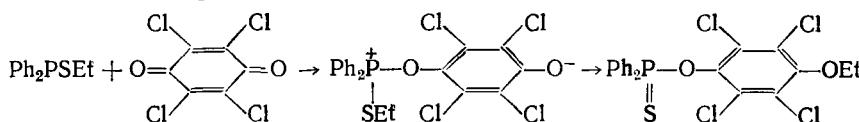


При этом стереоизомер с *син*-конфигурацией является кинетически, а *анти*-изомер — термодинамически предпочтительным продуктом реакции. Факт образования термодинамически неравновесной смеси диастереомеров авторы [160] рассматривают как свидетельство в пользу близкого к синхронному механизма реакции 1,4-циклоприсоединения.

Спирофосфораны с Р—S-связью получены и при взаимодействии α -дикарбонильных соединений с 1,3,2-дитиа- [37] и 1,3,2-тиазафосфоланами [46]:

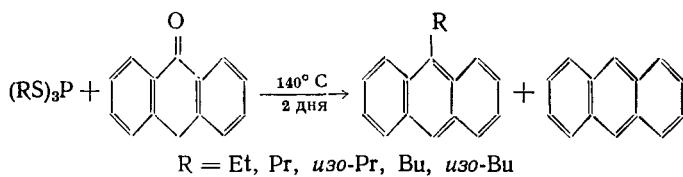


Тиоэфир дифенилfosфинистой кислоты реагирует с хлоранилом в бензоле, образуя *n*-этокситетрахлорфениловый эфир дифенилтионфосфиновой кислоты [161]:

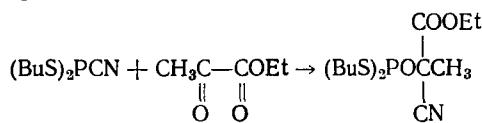


Замена бензола на более полярные ДМСО и ДМФА позволяет остановить процесс на стадии биполярного иона, по-видимому, за счет стабилизации квазифосфониевого центра молекулами растворителя. Изучение этой реакции методом ХПЯ ^{31}P указывает на наличие и радикального пути образования конечного продукта [161].

Взаимодействие триалкилтритиоfosфитов с анtronом приводит к 9-алктиоантрацену и антрацену [162]:

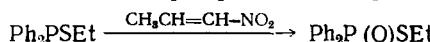


Цианиды тиокислот P(III) реагируют с эфиром пировиноградной кислоты с сохранением координации атома фосфора и образованием α -цианалкиловых эфиров тиокислот P(III) [163]:



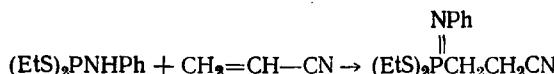
б) Присоединение по другим кратным связям

К настоящему времени в литературе имеются лишь отдельные данные о реакциях ТКФ с соединениями, содержащими C=C, C=N, N=N и другие кратные связи, которые протекают, как правило, с сохранением P—S-связи. При взаимодействии S-этилдифенилтиофосфинита с 1-нитро-1-пропеном вместо атаки атома фосфора на β -углеродный атом нигроолефина, наблюдаемой в случае кислородных аналогов, имеет место только окисление исходного тиофосфинита [164]:

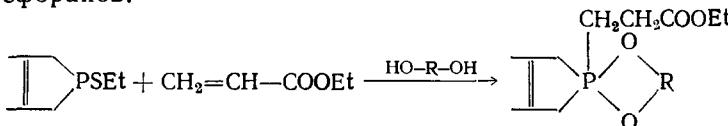


Методом ЯМР ^{31}P спектроскопии обнаружена ХПЯ ^{31}P на исходном и конечном продуктах, что позволило [164] предположить о протекании реакции по механизму одноэлектронного переноса.

Установлено [165], что циклические дитиофосфониты не реагируют с акрилонитрилом, в то время как анилиды диалкилдитиофосфористых кислот медленно присоединяются к последнему с образованием β -циан-этилимидодитиофосфонатов [113]:

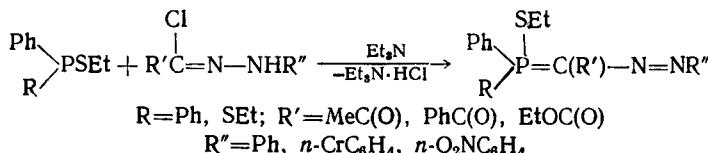


В реакции тиофосфинитов с этилакрилатом в присутствии алифатических и ароматических гликолей показано [165] образование циклических фосфоранов:

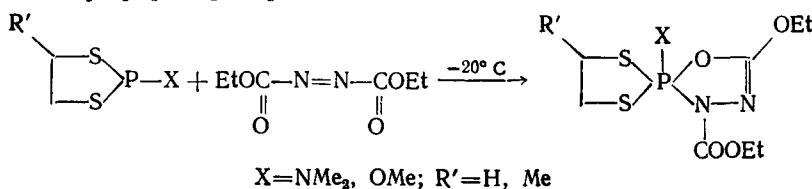


По-видимому, в этом случае первоначально происходит замещение алкильной группы у атома фосфора.

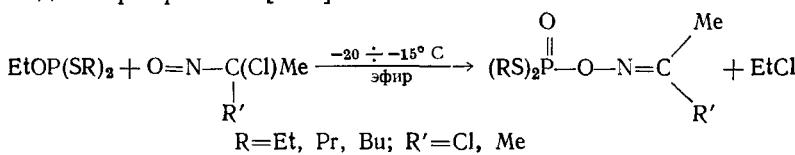
Первые представители азометиленфосфоранов, содержащих P—S-связь, были получены при исследовании взаимодействия тиоэфиров кислот P(III) с нитрилиминами в присутствии основания [166, 167]:



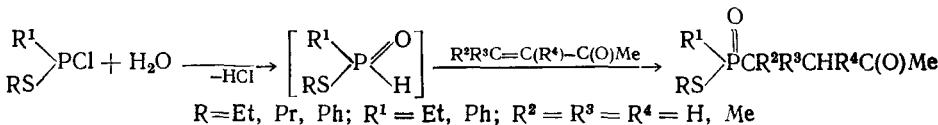
Новым подходом к синтезу некоторых спирофосфоранов, содержащих дитиафосфолановый фрагмент, является реакция циклических аминов и эфиров дитиофосфористых кислот с эфиром азодикарбоновой кислоты в хлороформе [168]:



Путем раскрытия $N=O$ -связи в α -хлорнитрозоалканах под действием смешанных O,S -дитиоfosфитов легко образуются неизвестные ранее O -иминодитиоfosфонаты [169]:



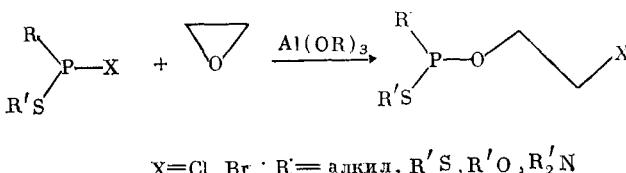
Хлориды тиокислот $P(III)$ присоединяются по $C=C$ -связи в присутствии H_2O [170] аналогично реакции с карбонильными соединениями [102]:



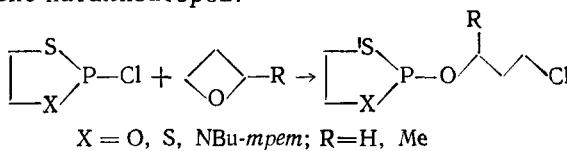
Наряду с γ -кетотиофосфинатами, в реакции хлорангидрида S -фенилфенилтиоfosфонистой кислоты наблюдается образование циклического продукта — 1,2-оксафосфол-4-ена [170]. Предполагавшийся самопроизвольный процесс циклизации γ -кетотиофосфината не нашел экспериментального подтверждения.

Присоединение к окисям олефинов.

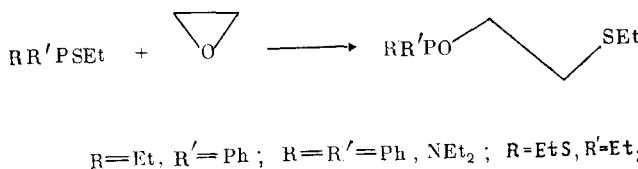
В середине 70-х годов в патентной литературе появились данные [171, 172] о разработке способа оксиалкилирования галогенангидридов тиокислот $P(III)$ окисями олефинов в присутствии алюминийорганических катализаторов:



Позднее эта реакция распространена на циклические хлорангидриды тиокислот $P(III)$ и оксетаны, причем оказалось, что раскрытие 2-метилоксетанового цикла протекает по связи $C-O$ при первичном атоме углерода в отсутствие катализаторов:



Лишь в середине 80-х годов впервые была показана возможность внедрения окисей олефинов по связи $P-S$ тиоэфиров фосфинистых [174] и амидофосфористых [175] кислот:



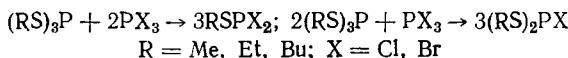
Реакции катализируются органическими кислотами, кислотами Льюиса и основаниями.

6. Реакции обмена в ряду ТКФ

Реакции обмена в ряду ТКФ с успехом могут быть использованы для синтеза разнообразных фосфорорганических соединений. Однако эти исследования получили развитие только в конце 70-х годов, в результа-

того что было установлено, что, наряду с сохранением валентного состояния фосфора, обмен может сопровождаться процессами, приводящими к изменению координации атома P(III). При этом показано влияние различных факторов (природа реагентов, температура, наличие катализаторов) на скорость и направление этих реакций.

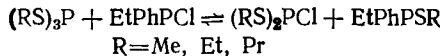
Тиоэфиры кислот P(III) наиболее подробно изучены в реакциях с тригалогенидами фосфора [176, 177], на основе которых были разработаны подходы к синтезу не только уже описанных в литературе хлорангидридов тиокислот P(III), но и неизвестных ранее моно- [177] и дигидридов тиофосфористых кислот [178].



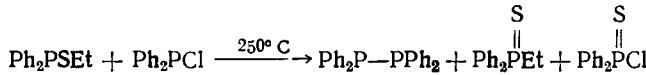
Позднее было показано [179], что аналогичная реакция трибензилтириоfosфита с трехбромистым фосфором при 180°С сопровождается изменением координации атома фосфора и завершается образованием дигидридов тиофосфористых кислот, хотя методом ЯМР ^{31}P спектроскопии первоначально фиксируются продукты обмена:



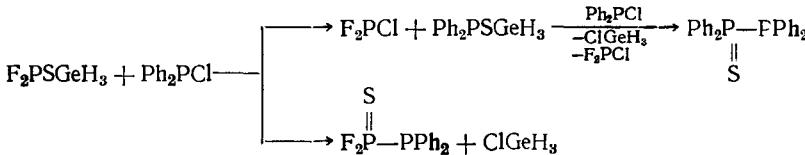
В отличие от реакции с тригалогенидами фосфора, взаимодействие полных тиоэфиров фосфористой кислоты с этилфенилхлорфосфином является обратимым процессом [177]:



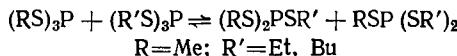
В то же время, этиловый эфир дифенилтиофосфинистой кислоты реагирует с дифенилхлорфосфином в жестких условиях с образованием сложной смеси, состоящей из тетрафенилдифосфина, этилдифенилфосфинсульфида и дифенилхлорфосфинсульфида [92]:



Неоднозначно протекает и взаимодействие S-гермилдифорттиофосфита с дифенилхлорфосфином, где, наряду с образованием продуктов обмена, имеет место расщепление S—Ge-связи [76]:

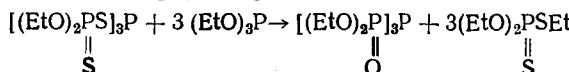


В начале 60-х годов было показано [176], что взаимодействие между триметил- и трибутилтириоfosфитом в присутствии следов HCl приводит к равновесной смеси, состоящей из четырех тиоfosфитов:

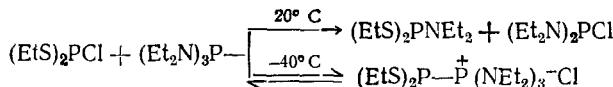


Позднее [106] установили, что обмен тиоалкильными радикалами в ряду полных тиоэфиров фосфористой кислоты осуществляется только в присутствии катализитических количеств кислот и оснований, причем скорость обмена увеличивается при переходе от кислых катализаторов к основным.

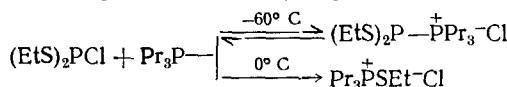
Реакция тиоэфиров кислот P(III) с триалкилфосфитами изучена лишь на примере взаимодействия ангидрида Шрадера с триэтилфосфитом [121], в результате которого образуется соединение с $P^{(III)}—P^{(V)}$ -связью — *тристриэтилфосфорил* фосфин:



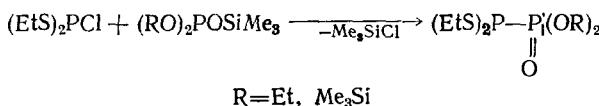
Сведения об обмене радикалами между тиоэфирами кислот Р(III) и триаминофосфинами в литературе отсутствуют, однако, исследовано взаимодействие последних сmono- и дихлорангиридидами тиофосфористых кислот [177], а также с 1,3,2-тиазафосфоланами, содержащими эндоциклическую Р—Cl-связь [180], что позволило получить производные кислот Р(III), содержащие в молекуле одновременно Р—S- и Р—N-связи:



Позднее [181] при изучении реакции диэтилхлордитиофосфита с гексаэтилтриаминофосфином при низких температурах методом ЯМР ^{31}P спектроскопии было зафиксировано образование квазифосфониевого соединения с Р—P-связью, которое при повышении температуры распадается с последующим образованием продуктов обмена. Квазифосфониевое соединение с Р—P-связью образуется и при взаимодействии диэтилхлордитиофосфита с трипропилфосфином [181]; это соединение при 0° С превращается в трипропилэтилтиофосфонийхлорид:



Продукты с Р—P-связью были получены и в случае реакции диэтилхлордитиофосфита с силилфосфитами [124]:

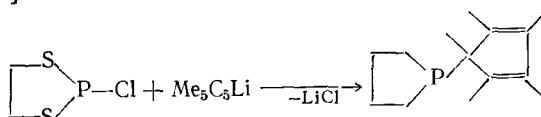


Реакция протекает в мягких условиях и сопровождается экзотермическим эффектом.

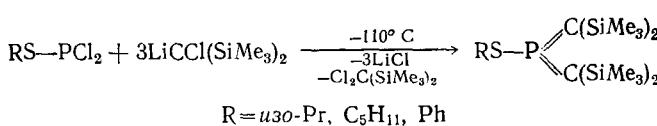
7. Реакции ТКФ с металлоорганическими и комплексными соединениями

В последние годы в литературе появились работы по изучению ТКФ в реакциях с металлоорганическими и комплексными соединениями. Это связано с тем, что ряд металлокомплексных соединений, содержащих в качестве лигандов ТКФ, нашли применение как катализаторы жидкокомпозиционного гидрирования [182] и гидроформилирования [183]. Кроме того, на основе реакций ТКФ с металлоорганическими соединениями были получены новые типы и классы ФОС, в том числе с необычной структурой и координацией атома фосфора.

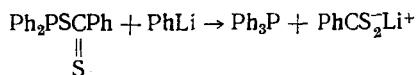
Так, при взаимодействии пентаметилцикlopентадиениллития с 2-хлор-1,3,2-дитиафосфоланом образуется 2-(пентаметил-2,4-цикlopентадиен-1-ил)-1,3,2-дидифосфолан, обладающий «флюктуирующей» структурой вследствие 1,5-сигматропной перегруппировки дитиафосфоланового фрагмента [184]:



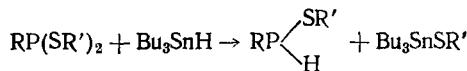
Неизвестные ранее соединения пятивалентного трехкоординированного фосфора — *бис*-метиленфосфораны синтезированы из алкил- или арилдихлортиофосфитов и литий-*бис*(триметилсилил)метанида [185, 186]:



Расщепление Р—S-связи в ТКФ под действием литийорганических соединений было показано лишь на примере реакции S-тиобензоилдифенилтиофосфинита с фениллитием [55]:

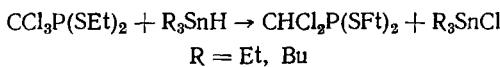


Более детально изучено расщепление Р—S-связи в тиоэфирах кислот Р(III) органическими гидридами металлов IVб-группы [187, 188]. На основе этих исследований впервые был разработан общий метод синтеза нового класса ФОС — алкил- и фенилалкилтиофосфинонов [189], и неизвестных ранее ациклических тиоэфиров фосфорноватистой кислоты [190]:

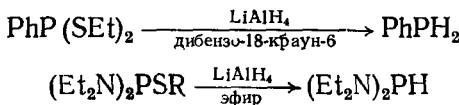


R=Me, Et, изо-Bu, Ph, SR'; R'=Me, Et, Pr

Интересно отметить, что при взаимодействии триалкилстанианов с трихлорметилдитиофосфонитом связь Р—S сохраняется, а расщепляется C—Cl-связь в трихлорметильном радикале [188]:

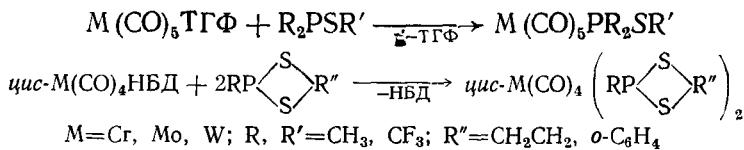


В то же время, использование комплексных гидридов щелочных металлов, в частности алюмогидрида лития, в качестве восстановителей в реакциях с ТКФ, не позволяет осуществить селективное восстановление, так как разрываются все Р—S-связи в тиоэфирах фосфинистых, фосфонистых [191, 192] и диамидофосфористой [192] кислот, что приводит к образованию соответствующих первичных или вторичных фосфинов и диамидов фосфорноватистой кислоты:



При этом впервые показано [191, 192], что применение в этих реакциях межфазных катализаторов — краун-эфиров существенно увеличивает скорость восстановления и выходы конечных продуктов.

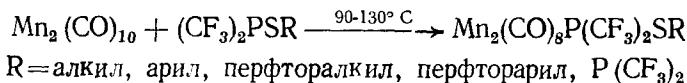
В последнее десятилетие значительно возрос интерес к металлическим производным ТКФ, особенно к комплексам переходных металлов. Из карбонильных комплексов переходных металлов, содержащих легкоходящие лиганды типа тетрагидрофурана (ТГФ) или норборнадиена (НБД). Получен ряд моно- и дизамещенных тиофосфинитных и дитиофосфонитных комплексов хрома [193—196], молибдена [194, 195, 197] и вольфрама [194, 195]:



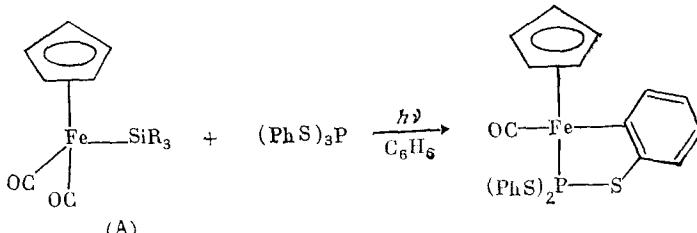
Установлено, что во всех случаях с атомом металла координируется фосфор, а скорость лигандного обмена зависит от природы заместителей и атома металла [194, 195]. Следует отметить, что в случае дизамещенных комплексов первоначально образующееся соединение с *цис*-конфигурацией может превращаться в *транс*-изомер, причем скорость изомеризации зависит от природы заместителей, атома металла и температуры [195, 196]. Аналогично протекает реакция тетракарбонил(норборнадиен)молибдена с S-гермилдифтортиофосфитом [76].

Позднее синтез тиофосфинитных двуядерных марганецкарбонильных комплексов был осуществлен [198] прямым вытеснением окиси углеро-

да из карбонилов марганца:



Циклометаллированные комплексы железа с трифенилтритиоfosfитным лигандом легко образуются при УФ-облучении комплекса типа (A) в присутствии трифенилтритиоfosфита [199]:



Замещение лигандов в платиновых комплексах с участием S-гермил-дифтортиоfosфита исследовано в работе [76].

* * *

Таким образом, введение алкиольных заместителей к трехвалентному атому фосфора вызывает существенное изменение реакционной способности производных кислот Р(III) — схема реакции Арбузова, характерная для кислородных аналогов ТКФ, в большинстве случаев не реализуется, а имеет место замещение у трехвалентного атома фосфора с сохранением координации последнего. Эта тенденция особенно ярко проявляется при взаимодействии ТКФ с кислотами и галогенсодержащими электрофильными реагентами. Присоединение ТКФ к карбонильным соединениям, протекающее с расщеплением Р—S-связи, как правило, осуществляется лишь в присутствии третьего реагента, играющего роль активатора процесса.

Установлено влияние различных факторов, в том числе катализаторов кислого характера, на скорость реакций замещения и обмена с участием ТКФ, что ставит их в один ряд с другими производными кислот трехвалентного фосфора.

Выявленные закономерности химического поведения ТКФ в реакциях замещения и присоединения позволяют уже сейчас не только осуществлять целенаправленный синтез веществ с заранее заданной структурой и свойствами, но и предсказывать пути протекания еще не исследованных реакций с участием ТКФ. Все вышеизложенное, наряду с существованием значительного числа удобных методов получения ТКФ, делает перспективным дальнейшее изучение данного класса соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 3360573 США//Изобр. в СССР и за рубежом. 1977. Вып. 26. № 2.
2. А. с. 293039 СССР//Б. И. 1971. № 5. С. 111.
3. Заявка 52-74660 Япония//РЖХим. 1978, 10Т53.
4. Заявка 52-109547 Япония//РЖХим. 1978, 23Т100.
5. Заявка 2375243 Франция//Изобр. в СССР и за рубежом. 1979. Вып. 55. № 1.
6. А. с. 317286 СССР//Б. И. 1981. № 34. С. 320.
7. Заявка 1377282 Великобритания//Изобр. в СССР и за рубежом. 1975. Вып. 19. № 9.
8. Заявка 53-20798 Япония//Там же. 1979. Вып. 57. № 1.
9. А. с. 825538 СССР//Б. И. 1981. № 16. С. 101.
10. Пат. 254370 США//С. А. 1951. В. 45, 5712.
11. Wu Ch.//J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 2522.
12. Нифантьев Э. Е. Химия фосфорорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1971.
13. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972.
14. Иванов Б. Е., Желтухин В. Ф.//Успехи химии. 1970. Т. 39. С. 779.
15. Красильникова Е. А.//Там же. 1977. Т. 46. С. 1638.

16. Наумов В. А., Вилков Л. В. Молекулярная структура фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1986.
17. Brown C., Hudson R., Wartew G.//*Phosphorus and Sulfur*. 1978. V. 5. P. 121.
18. Brown C., Hudson R., Wartew G.//*J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*. 1979. P. 1799.
19. Haas A., Winkler D.//*Z. anorg. und allg. Chem.* 1980. B. 468. S. 68.
20. Мамедов Ф. А., Мамедов Ф. А., Мамедов Ф. Н., Мирзоева М. А.//Азерб. хим. журн. 1981. № 5. С. 33.
21. Zeiss W., Pointner A., Engelhardt C., Klehr H.//*Z. anorg. und allg. Chem.* 1981. B. 475. S. 256.
22. Заявка 55-39557 Япония//Изобр. в СССР и за рубежом. 1981. Вып. 55. № 7.
23. Пат. 4237075 США//Там же. 1981. Вып. 55. № 14.
24. Заявка 2383190 Франция//Там же. 1979. Вып. 55. № 6.
25. Pastor S., Spivack J., Eteinhuebel L.//*Phosphorus and Sulfur*. 1985. V. 22. P. 169.
26. А. с. 757538 СССР//Б. И. 1980. № 31. С. 93.
27. Calquhoun J. I., McFarlane W.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977. P. 1674.
28. Chang C. C., Haltiwanger R. C., Norman A. D.//*Inorg. Chem.* 1978. V. 17. P. 2056.
29. Заявка 2658368 ФРГ//Изобр. в СССР и за рубежом. 1978. Вып. 55. № 22.
30. Заявка 1581079 Великобритания//Там же. 1981. Вып. 55. № 16.
31. Kobayashi Sh., Suzuki M., Saegusa T.//*Bull. Chem. Soc. Jap.* 1985. V. 58. P. 2153.
32. Пат. 4107168 США//Изобр. в СССР и за рубежом. 1979. Вып. 55. № 8.
33. Пат. 2809492 ФРГ//С. А. 1979. V. 90, 103401.
34. Бурилов А. Р., Пудовик М. А., Усманова Л. Н., Пудовик А. Н.//Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 2401.
35. Denney D., Denney D., Lin L.//Хуасюэ сюэбао. *Acta chim. Sin.* 1984. V. 42. P. 340; РЖХим. 1984. 23Ж365.
36. Chen C. H., Donatelli B. A., Zumbulyadis N.//*Synthesis*. 1978. P. 667.
37. Sau A., Holmes R.//*J. Organometal. Chem.* 1978. V. 156. P. 253.
38. Dutasta J.-P., Martin J., Robert J.-B.//*J. Org. Chem.* 1977. V. 42. P. 1662.
39. Denney D., Denney D., Lin L.//*Phosphorus and Sulfur*. 1982. V. 13. P. 1.
40. Horner L., Jordan M.//*Ibid.* 1980. V. 8. P. 235.
41. Niecke E., Rüger R.//*Angew. Chem.* 1982. P. 94. S. 70.
42. Кулев А. М., Алиев Ш. Р., Мамедов Ф. Н. и др.//Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. С. 2492.
43. Stolberg D., Gloede J., Andrä K.//*Z. anorg. und allg. Chem.* 1985. B. 527. S. 180.
44. Dalla Groce P., Maiorana S.//*Synthesis*. 1984. P. 980.
45. Пудовик М. А., Михайлов Ю. Б., Кибардина Л. К. и др.//Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 2185.
46. Пудовик М. А., Михайлов Ю. Б., Пудовик А. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 1108.
47. Пудовик М. А., Михайлов Ю. Б., Пудовик А. Н.//Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 2468.
48. Гуревич П. А., Комина Т. В., Климентова Г. Ю. и др.//Хим.-фарм. журн. 1984. Т. 18. С. 833.
49. Гуревич П. А., Разумов А. И., Комина Т. В. и др.//Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 1327.
50. Jurkschat K., Mügge C., Tzschach A. et al.//*Tetrahedron Lett.* 1982. V. 23. P. 1345.
51. Нифантьев Э. Е., Коротеев М. П., Ермишина С. А. и др.//Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. С. 1904.
52. Нифантьев Э. Е., Коротеев М. П., Лысенко С. А., Кочетков Н. К.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 1441.
53. Гололобов Ю. Г., Данченко М. Н.//Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 2623.
54. Данченко М. Н., Гололобов Ю. Г.//Там же. 1982. Т. 52. С. 2205.
55. Kato S., Goto M., Hattori R. et al.//*Chem. Ber.* 1985. B. 118. S. 1668.
56. Данченко М. Н., Синица А. Д.//Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 1773.
57. Ebsworth E. A., Huntley Ch. M., Rankin D. W. H.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984. P. 2301.
58. Альфонсов В. А., Пудовик Д. А., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.//Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 932.
59. Альфонсов В. А., Пудовик Д. А., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.//Там же. 1985. Т. 55. С. 2203.
60. Альфонсов В. А., Пудовик Д. А., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.//Там же. 1985. Т. 55. С. 559.
61. Маленко Д. М., Синица А. Д.//Там же. 1986. Т. 56. С. 1654.
62. Нифантьев Э. Е., Тусеев А. П., Вальдман А. И. и др.//Там же. 1978. Т. 48. С. 1473.
63. Швецов-Шиловский Н. И., Нестеренко Д. П., Степанова А. А.//Там же. 1979. Т. 49. С. 1896.
64. Пудовик М. А., Александрова И. А., Кибардина Л. К. и др.//Там же. 1980. Т. 50. С. 1199.
65. Пудовик М. А., Кибардина Л. К., Александрова И. А. и др.//Там же. 1981. Т. 51. С. 28.
66. Пудовик М. А., Кибардина Л. К., Александрова И. А. и др.//Там же. 1981. Т. 51. С. 530.
67. Vetter H., North H.//*Chem. Ber.* 1963. B. 96. S. 1308.
68. А. с. 765303 СССР//Б. И. 1980. № 35. С. 151.

69. Нуртдинов С. Х., Хайруллина С. В., Хайруллин В. К. и др. // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 785.
70. Васянина М. А., Покровская И. К., Сафина Н. П., Хайруллин В. К. // Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров / Под ред. Кирпичникова П. А. Казань: Изд-во Казан. хим.-технол. ин-та, 1983. С. 3.
71. А. с. 643509 (1977) СССР // Б. И. 1979. № 3. С. 88.
72. Light R., Hutchins L., Paine R., Compana C. // Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 3597.
73. Gosling K., Miller J. // Inorg. and Nucl. Chem. Lett. 1973. V. 9. P. 355.
74. Glidewell C. // J. Organometal. Chem. 1977. V. 142. P. 171.
75. Fritz G., Hanke D. // Z. anorg. und allg. Chem. 1986. B. 537. S. 17.
76. Ebsworth E. A. W., Macdonald E. K., Rankin D. W. H. // Monatsh. Chem. 1980. B. 111. S. 221.
77. Arnold D., Gromie E., Rankin D. W. H. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977. P. 1999.
78. Лебедев Е. П., Мижирицкий М. Д., Бабурина В. А., Офицеров Е. Н. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 1730.
79. Heinicke J., Tzschach A. // Phosphorus and Sulfur. 1984. V. 20. P. 347.
80. Grobe J., Le Van D., Nientiedt J. // Z. Naturforsch. 1986. B. 41 b. S. 149.
81. Романенко В. Д., Рубан А. В., Калибабчук Н. Н. и др. // Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. С. 1726.
82. Dressler U., Niecke E., Pohl S. et al. // Chem. Commun. 1986. P. 1086.
83. Appel R., Casser C. // Chem. Ber. 1985. B. 118. S. 3419.
84. Niecke E., Symalla E. // Chimia. 1985. V. 39. P. 320.
85. Horner L., Jordan M. // Phosphorus and Sulfur. 1980. V. 8. P. 221.
86. Нуртдинов С. Х., Исмагилова Н. М., Фахрутдинова Т. А., Зыкова Т. В. // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 1045.
87. Horner L., Jordan M. // Phosphorus and Sulfur. 1980. V. 8. P. 215.
88. Omelanczuk J., Mikolajczyk M. // Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 2493.
89. Schmidpeter A., Karaghiosoff K., Cleve C., Schomburg D. // Angew. Chem. 1985. B. 97. S. 125.
90. Альфонсов В. А., Низамов И. С., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2619.
91. Костин В. П., Синяшин О. Г., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 2698.
92. Альфонсов В. А., Пудовик Д. А., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 951.
93. Альфонсов В. А., Низамов И. С., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 1713.
94. Данченко М. Н., Будилова И. Ю., Синица А. Д. // Там же. 1985. Т. 55. С. 939.
95. Grosse J., Pieper W., Neumaier H. // Angew. Chem. 1982. B. 94. S. 560.
96. Ando F., Koketsu J., Ishii Y. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1978. V. 51. P. 1481.
97. Димухаметов М. Н., Нуртдинов И. А. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 1913.
98. Синяшин О. Г. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1981.
99. Костин В. П., Синяшин О. Г., Карелов А. А. и др. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 2175.
100. Эрмансон Л. В., Годовиков Н. Н., Благовещенский В. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 423.
101. Нифантьев Э. Е., Чечеткин А. С., Благовещенский В. Е., Сокуренко А. М. // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 2695.
102. Карданов Н. А., Провоторова Н. П., Петровский П. В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 2114.
103. Офицеров Е. Н., Синяшин О. Г., Ивасюк Н. В. и др. // Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 1217.
104. Юфтит Д. С., Стручков Ю. Т., Пудовик М. А. и др. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. С. 1190.
105. Gromie E., Hunter G., Rankin D. W. H. // Angew. Chem. 1980. B. 92. S. 323.
106. Синяшин О. Г., Батыева Э. С., Пудовик А. Н., Офицеров Е. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 2133.
107. Костин В. П., Синяшин О. Г., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 218.
108. Мовсум-заде М., Алиев С. Р., Мамедов Ф. Н. // Там же. 1980. Т. 50. С. 2698.
109. Пат. 4140514 США/С. А. 1979. V. 91, 91340.
110. Костин В. П., Синяшин О. Г., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 703.
111. Офицеров Е. Н., Синяшин О. Г., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. // Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. С. 738.
112. Костин В. П., Синяшин О. Г., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. // Там же. 1982. Т. 52. С. 2701.
113. Костин В. П., Синяшин О. Г., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. Там же. 1982. Т. 52. С. 498.
114. Батыева Э. С., Офицеров Е. Н., Синяшин О. Г. и др. // Там же. 1980. Т. 50. С. 2396.
115. Офицеров Е. Н., Синяшин О. Г., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. // Там же. 1980. Т. 50. С. 222.
116. Альфонсов В. А., Замалетдинова Г. У., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. // Там же. 1982. Т. 52. С. 2199.
117. Синяшин О. Г., Каримуллин Ш. А., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 1671.

118. Синяшин О. Г., Каримуллин Ш. А., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.//Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 540.
119. Офицеров Е. Н., Синяшин О. Г., Ивасюк Н. В. и др.//Там же. 1981. Т. 51. С. 468.
120. Синяшин О. Г., Синяшина Т. Н., Батыева Э. С. и др.//Там же. 1982. Т. 52. С. 2438.
121. Эрмансон Л. В., Благовещенский В. С., Годовиков Н. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 1689.
122. Эрмансон Л. В., Благовещенский В. С., Годовиков Н. Н.//Там же. 1980. С. 2788.
123. Синяшин О. Г., Костин В. П., Батыева Э. С. и др.//Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 1706.
124. Альфонсов В. А., Замалетдинова Г. У., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.//Там же. 1985. Т. 55. С. 704.
125. Офицеров Е. Н., Синяшин О. Г., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 691.
126. Альфонсов В. А., Низамов И. С., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.//Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 1253.
127. Синяшин О. Г., Костин В. П., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.//Там же. 1983. Т. 53. С. 472.
128. Nifant'ev E. E., Koroteev M. P., Lysenko S. A. et al.//Carbohydr. Res. 1982. V. 111. P. 67.
129. Данченко М. Н., Синица А. Д.//Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 473.
130. Синяшин О. Г., Каримуллин Ш. А., Пудовик Д. А. и др.//Там же. 1984. Т. 54. С. 2458.
131. Haas A., Kortmann W.//Z. anorg. und allg. Chem. 1983. В. 501. S. 79.
132. Синяшин О. Г., Каримуллин Ш. А., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.//Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 2463.
133. Иванов Б. Е., Крохина С. С., Чичканова Т. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 178.
134. Синяшин О. Г., Каримуллин Ш. А., Костин В. П. и др.//Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 1700.
135. Красильникова Е. А., Невзорова О. Л., Сентемов В. В.//Там же. 1985. Т. 55. С. 1283.
136. Альфонсов В. А., Замалетдинова Г. У., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.//Там же. 1986. Т. 56. С. 713.
137. Костин В. П., Синяшин О. Г., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 1673.
138. Синяшин О. Г., Костин В. П., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.//Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 502.
139. Альфонсов В. А., Замалетдинова Г. У., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 1386.
140. Батыева Э. С., Синяшин О. Г., Альфонсов В. А. и др.//Химия и применение фосфорорганических соединений. Тр. VII конф. Л.: Наука, 1986.
141. Синяшин О. Г., Каримуллин Ш. А., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.//Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 453.
142. Костин В. П., Синяшин О. Г., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.//Там же. 1985. Т. 55. С. 1183.
143. Синяшин О. Г., Зубанов В. А., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 1209.
144. А. с. 1249019 СССР//Б. И. 1986. № 29. С. 99.
145. Альфонсов В. А., Низамов И. С., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.//Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 709.
146. Альфонсов В. А., Низамов И. С., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.//Там же. 1985. Т. 55. С. 1634.
147. Альфонсов В. А., Пудовик Д. А., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.//Там же. 1986. Т. 56. С. 1905.
148. Альфонсов В. А., Низамов И. С., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.//Там же. 1983. Т. 53. С. 689.
149. Альфонсов В. А., Низамов И. С., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.//Там же. 1984. Т. 54. С. 535.
150. Низамов И. С., Альфонсов В. А., Трусенев А. Г. и др.//Там же. 1986. Т. 56. С. 216.
151. Альфонсов В. А., Низамов И. С., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2413.
152. А. с. 1177305 СССР//Б. И. 1985. № 33. С. 85.
153. Низамов И. С. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Казань: Изд-во ун-та, 1985.
154. Альфонсов В. А., Замалетдинова Г. У., Низамов И. С. и др.//Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 1485.
155. Коновалова И. В., Миронов В. Ф., Офицеров Е. Н., Пудовик А. Н.//Там же. 1983. Т. 53. С. 690.
156. Эрмансон Л. В., Годовиков Н. Н., Благовещенский В. С.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 427.
157. Костин В. П., Синяшин О. Г., Батыева Э. С., Пудовик А. Н.//Там же. 1982. С. 1643.
158. Разумова Н. А., Петров А. А., Евтихов Ж. Л. и др.//Химия и применение фосфорорганических соединений. Тр. IV конф. М.: Наука, 1972. С. 100.
159. Разулин В. В., Разумова Н. А., Захаров В. И., Петров А. А.//Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 462.

160. Рагулин В. В., Захаров В. И., Петров А. А., Разумова Н. А./Там же. 1981. Т. 51. С. 34.
161. Альфонсов В. А., Дианова О. М., Гольдфарб Э. И. и др./Там же. 1982. Т. 52. С. 924.
162. Tomano M., Ikeda T., Koketsu J./J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem. 1984. Р. 1158.
163. Пудовик А. Н., Романов Г. В., Волкова В. Н./Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 934.
164. Альфонсов В. А., Гареев Р. Д., Гольдфарб Э. И. и др./Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 441.
165. Beer P., Edwards R., Hall D. et al./Phosphorus and Sulfur. 1983. V. 17. Р. 283.
166. Наместников В. И., Тамм Л. А., Чистоклетов В. Н./Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 695.
167. Наместников В. И., Тамм Л. А., Чистоклетов В. Н./Там же. 1985. Т. 55. С. 710.
168. Majoral J.-P., Kraemer R., N'Gando M'Pondo T., Navech J./Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. Р. 1307.
169. Мартынов И. В., Чепакова Л. А., Брель В. К., Соколов В. Б./Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 2420.
170. Мухаметов Ф. С., Елисеенкова Р. М., Ризположенский Н. И./Там же. 1980. Т. 50. С. 2222.
171. Заявка 2407006 ФРГ//Изобр. в СССР и за рубежом. 1976. Вып. 24. № 18.
172. Заявка 1458851 Великобритания//Там же. 1977. Вып. 24. № 15.
173. Никонова Л. З., Нуретдинова О. Н./Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 918.
174. Синяшин О. Г., Каримуллин Ш. А., Батыева Э. С., Пудовик А. Н./Там же. 1984. С. 726.
175. Костин В. П., Синяшин О. Г., Батыева Э. С., Пудовик А. Н./Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 1860.
176. Moedritzer K., Burch G., Van Wazer J., Hofmeister H./Inorg. Chem. 1963. Р. 1152.
177. Синяшин О. Г., Офицеров Е. Н., Батыева Э. С., Пудовик А. Н./Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. С. 2410.
178. Наумов В. А., Катаева О. Н., Синяшин О. Г./Журн. структурной химии. 1984. Т. 25. № 3. С. 79.
179. Хохлов П. С., Берсенева Л. С., Савенков Н. Ф./Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 972.
180. Пудовик М. А., Михайлова Ю. Б., Малых Т. А. и др./Там же. 1980. Т. 50. С. 1677.
181. Альфонсов В. А., Замалетдинова Г. У., Еникеев К. М. и др./Там же. 1986. Т. 56. С. 1697.
182. Пат. 3110747 США//С. А. 1964. В. 60, 7504.
183. Пат. 3351666 США//С. А. 1968. В. 68. 42004.
184. Julzi P., Saleske H./Chem. Ber. 1984. B. 117. S. 222.
185. Appel R., Dunker K., Gaitzsch E., Gaitzsch T./Z. Chem. 1984. B. 24. S. 384.
186. Appel R., Gaitzsch E., Dunker K., Knock F./Chem. Ber. 1986. B. 119. S. 535.
187. Dehnert P., Grobe J., Le Van D./Z. Naturforsch. 1981. B. 36b. S. 48.
188. Синяшин О. Г., Горшунов И. Ю., Батыева Э. С., Пудовик А. Н./Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 2198.
189. А. с. 1122668 СССР//Б. И. 1984. № 41. С. 88.
190. А. с. 1114680 СССР//Там же. 1984. № 35. С. 60.
191. Синяшин О. Г., Горшунов И. Ю., Батыева Э. С., Пудовик А. Н./Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 1917.
192. Синяшин О. Г., Горшунов И. Ю., Ивасюк Н. В. и др./Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 1394.
193. Grobe J., Le Van D./Z. Naturforsch. 1979. B. 34b. S. 1653.
194. Grobe J., Le Van D./Z. anorg. und allg. Chem. 1984. B. 518. S. 36.
195. Grobe J., Köhne-Wächter M., Le Van D./Ibid. 1984. V. 519. S. 67.
196. Grobe J., Le Van D., Szameitat J./J. Organometal. Chem. 1985. V. 289. Р. 341.
197. Grobe J., Le Van D./Z. Naturforsch. 1980. B. 35b. S. 694.
198. Grobe J., Vatter J., Rehder D./Ibid. 1985. B. 40. S. 975.
199. Cervean G., Chanviere G., Colomer E., Corrin R./J. Organometal. Chem. 1981. V. 210. Р. 343.

Институт органической и физической
химии им. А. Е. Арбузова КФАН СССР,
Казань