

УДК 547.26'118

## РЕАКЦИИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ С ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ И КАРБЕНАМИ

© 1992 г. *Хаскин Б.А., Молодова О.Д., Торгашева Н.А.*

Впервые в обобщенном виде представлены реакции различных фосфорсодержащих систем с диазосоединениями и карбенами, систематизированы литературные данные по реакционной способности фосфорсодержащих кислот, солей, эфиров, амидов, сульфенамидов, сульфенилгалогенидов кислот фосфора, галогенидов фосфора, производных одно-, двух- и трехкоординированного атома фосфора в реакциях с диазосоединениями и карбенами.

Показаны различия в реакционной способности диазосоединений и карбенов по отношению к этим группам органических соединений фосфора.

Библиография — 244 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение .....	564
II. Фосфорсодержащие кислоты, соли, эфиры, амиды, сульфенамиды, сульфенилгалогениды кислот фосфора, галогениды фосфора и фосфорсодержащие полисульфиды в реакциях с диазосоединениями и карбенами .....	565
III. Фосфины и фосфиты в реакциях с диазосоединениями и карбенами .....	580
IV. Реакции диазосоединений и карбенов с фосфорсодержащими системами, имеющими кратные связи .....	591
V. Производные двух- и однокоординированного атома фосфора в реакциях с диазосоединениями и карбенами .....	601

### I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящем обзоре рассмотрены достижения в изучении реакционной способности фосфорсодержащих соединений по отношению к диазосоединениям и карбенам. Эти исследования играют важную роль как в синтетической, так и в теоретической химии органических соединений фосфора.

Начало исследований реакций диазосоединений с фосфорсодержащими системами относится ко второму десятилетию настоящего столетия. Систематическое изучение реакций фосфорсодержащих соединений с карбенами получило свое развитие в последние 30 лет.

В настоящее время накоплен большой материал по этому вопросу и опубликован ряд обзоров частного характера как в отечественной, так и в зарубежной литературе по отдельным аспектам взаимодействия некоторых фосфорсодержащих соединений с диазосоединениями и карбенами, в частности по двойственной реакционной способности моно-, моноселено-, селено- и фосфорных кислот [1], реакциям фосфорсодержащих полисульфидов [2], реакциям 1,3-диполярного циклоприсоединения [3—5] и реакциям  $\alpha$ -кетофосфорильных соединений [6].

В настоящем обзоре впервые в обобщенном виде представлены реакции различных фосфорсодержащих систем с диазосоединениями и карбенами и систематизированы литературные данные по реакционной способности фосфорсодержащих кислот, солей, эфиров, амидов, сульфенамидов, сульфенилгалогенидов кислот фосфора, галогенидов фосфора, производных одно-, двух- и трехкоординированного атома фосфора в реакциях с диазосоединениями и карбенами.

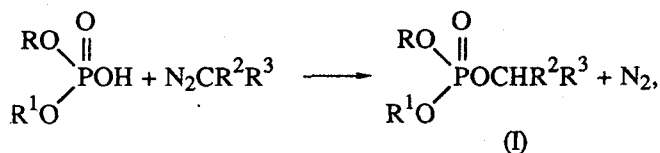
В обзоре не нашли своего отражения работы, связанные с реакционной способностью фосфорсодержащих диазосоединений и карбенов.

## II. ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ КИСЛОТЫ, СОЛИ, ЭФИРЫ, АМИДЫ, СУЛЬФЕНАМИДЫ, СУЛЬФЕНИЛГАЛОГЕНИДЫ КИСЛОТ ФОСФОРА, ГАЛОГЕНИДЫ ФОСФОРА И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИСУЛЬФИДЫ В РЕАКЦИЯХ С ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ И КАРБЕНАМИ

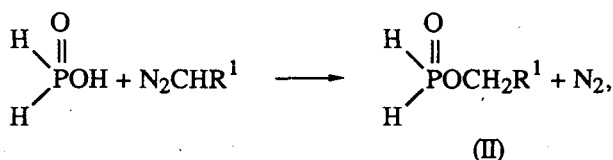
### 1. Взаимодействие фосфорных, фосфоновых, фосфиновых, фосфористых кислот и их эфиров с диазосоединениями

Реакции фосфорорганических кислот и их эфиров, содержащих связи P—O—H с диазосоединениями, протекают, как правило, с выделением азота и внедрением метиленовой или замещенной метиленовой группы в связь O—H.

Так, диалкилфосфорные кислоты в реакциях с диазосоединениями образуют фосфаты (I) [7—9], а фосфорноватистая кислота — O-алкиловые эфиры (II) [10]. Даже при большом избытке диазоалкана дальнейшая реакция не осуществляется, т.е. внедрения в P—H-связь эфира (II) не происходит.

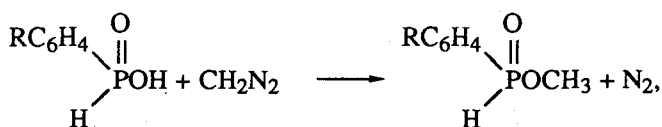


R = H, Alk(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>), CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>CH<sub>3</sub>; R<sup>1</sup> = Alk(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>), (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br, (CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>3</sup> = C(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = C(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>CH<sub>3</sub>,

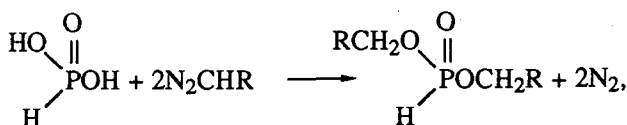


R<sup>1</sup> = H, CH<sub>3</sub>.

Подобным образом реагируют арилфосфиновые кислоты [11] и фосфористая кислота [12, 13].

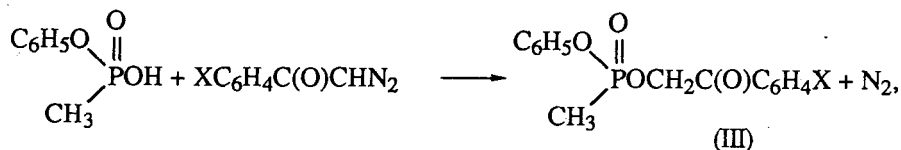


R = H, 3-Cl, 3-Br.

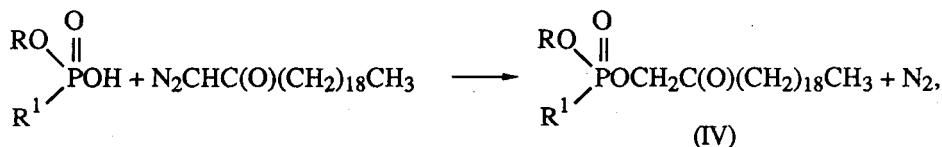


R = CH<sub>3</sub>, C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

В работах [9, 14] описано получение фосфонатов (III), (IV) при взаимодействии феноксиметилфосфоновой кислоты с ароматическими диазокетонами, а эфиров (хлор)алкилфосфоновой кислоты с высшими алкильными гомологами диазоацетона.

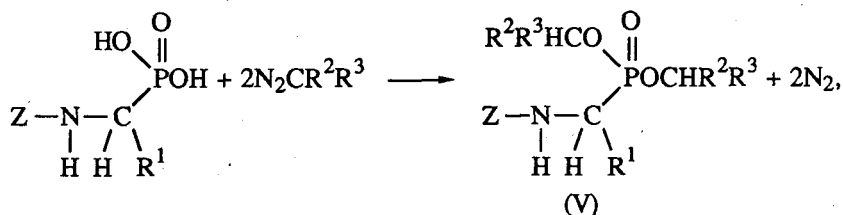


X = H, 4-Cl, 4-CH<sub>3</sub>O, 4-NO<sub>2</sub>, 4-CH<sub>3</sub>, 2-CH<sub>3</sub>, 3,5-NO<sub>2</sub>,

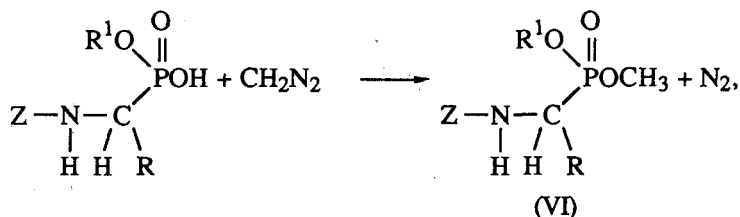


R = H, (CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl.

Фосфонаты (V), (VI) получены из N-ацилированной 1-аминофосфоновой кислоты или ее эфира с диазометаном и дифенилдиазометаном [15—17].

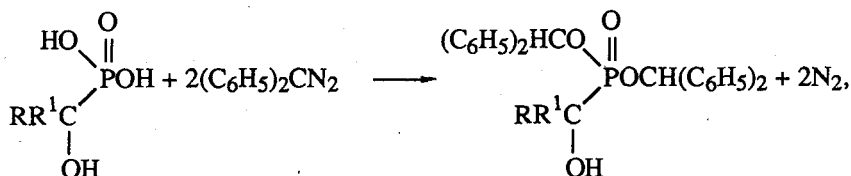


R<sup>1</sup> = H, Alk; R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,



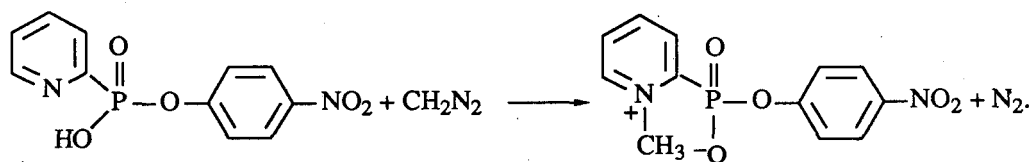
R = R<sup>1</sup> = H, Alk, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Z = CH<sub>3</sub>C(O), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(OH)C(O), CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COC(O), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OC(O).

Гидроксилзамещенные фосфоновые кислоты реагируют с дифенилдиазометаном с внедрением дифенилметиленовой группы только по кислотным OH-группам [18].

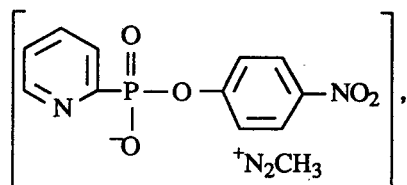


R = R<sup>1</sup> = Alk, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

В этой связи интересно отметить работу [19], где показано, что при взаимодействии 4-нитрофенил-2-пиридилфосфоновой кислоты с диазометаном реакция протекает селективно с образованием N-метильного производного.

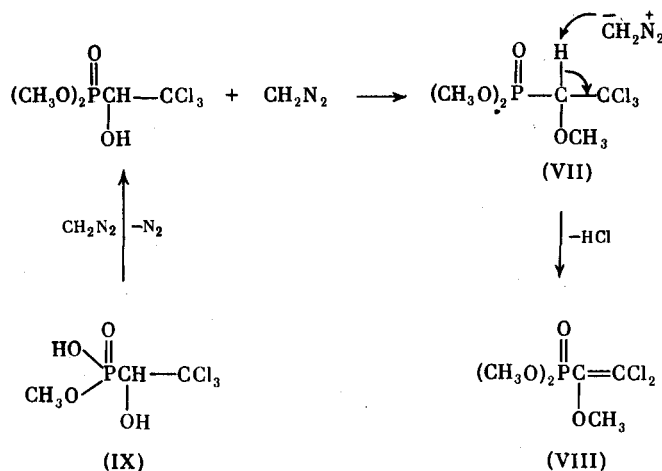


Образование такого продукта реакции авторы связывают с процессом алкилирования диазометаном по атому азота через промежуточное образование ионной пары



где фосфонатный анион является более слабым нуклеофилом, чем пиридиниевый азот, по отношению к метилдiazониевому катиону.

Диметилловый эфир (2,2,2-трихлор-1-гидроксиэтил)фосфоновой кислоты метилируется диазометаном по спиртовой OH-группе, что связывают с сильным электроноакцепторным влиянием трихлорметильной группы, с образованием диметилового эфира (2,2,2-трихлор-1-метоксиэтил)фосфоновой кислоты (VII), причем избыток диазометана выполняет роль дегидрохлорирующего реагента, что приводит к образованию эфира (VIII). Продукт (VIII) получен и при действии избытка диазометана на метилловый эфир (2,2,2-трихлор-1-гидроксиэтил)фосфоновой кислоты (IX) [20].



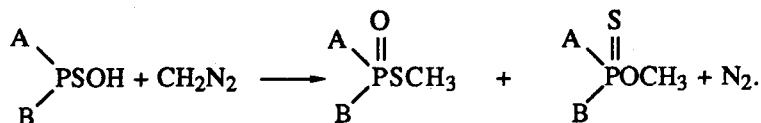
## 2. Монотио-, моноселено-, селенотиофосфорные кислоты в реакциях алкилирования диазосоединениями

Монотио-, моноселено- и селенотиокислоты фосфора, относящиеся к числу типичных триадно таутомерных веществ и в этой связи являющихся удобным объектом для исследования двойственной реакционной способности амбидентных анионов, изучены в реакциях с диазосоединениями в работах Мاستрюковой и Кабачника [21—35] и подробно представлены в обзоре [1].

Здесь же мы ограничимся рассмотрением общих сведений о результатах проведенных исследований.

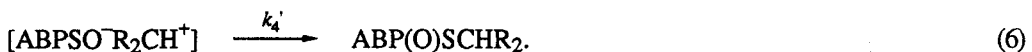
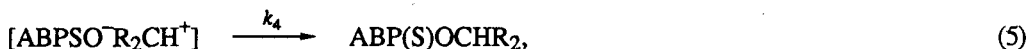
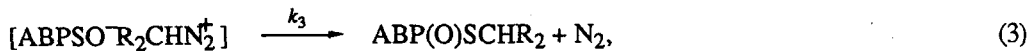
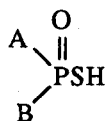
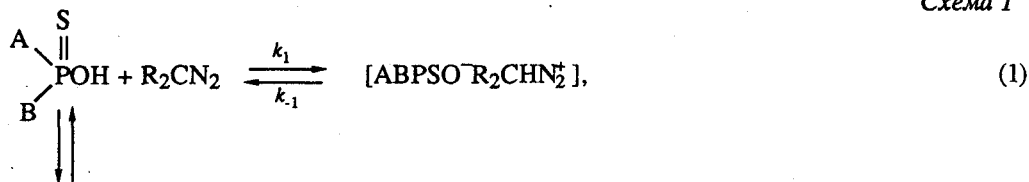
При изучении реакций монотиокислот фосфора с диазометаном оказалось, что

алкилирование преимущественно протекает в сторону образования S-метильных эфиров тиокислот фосфора с выходом 81—95% [22].



Механизм реакции представлен на схеме 1 [1, 21, 22]

Схема 1

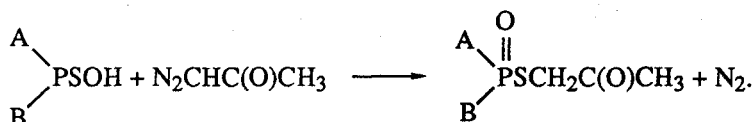


В равновесной реакции монотиокислоты фосфора с диазометаном (уравнение (1)) в образующейся ионной паре, метилдiazониевый катион, являясь противоионом, реагирует с амбидентным анионом как атакующий электрофил по реакции типа  $S_N2$  — (3), (4), либо генерируется метилакцион по реакции типа  $S_N1$  — (2), который быстро рекомбинирует с анионом уравнения (5), (6) на схеме 1.

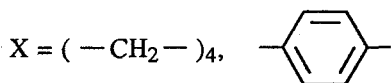
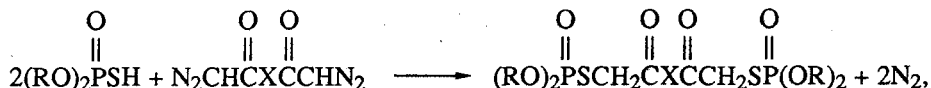
В соответствии с механизмом двойственного реагирования монотиокислот фосфора с диазометаном сделано предположение, что метилдiazониевый катион атакует только серу, как наиболее нуклеофильный атом триады ( $S_N2$ ), а метил-катион атакует кислород, этой триады ( $S_N1$ ). Очевидно, что выход S- и O-метильных производных зависит от нуклеофильности сернистого конца триады, определяемой электроноакцепторными свойствами заместителей у фосфора, и от относительной скорости распада diaзониевого катиона внутри ионной пары, зависящей как от полярности растворителя, так и от устойчивости образующегося карбокатиона [1, 21, 22].

Установленные закономерности двойственной реакционной способности монотиокислот фосфора получили подтверждение и дальнейшее развитие в реакциях монотиокислот фосфора, циклических монотиофосфорных кислот, селенокислот и селенотиокислот фосфора с другими diaзосоединениями [1, 21, 23—27].

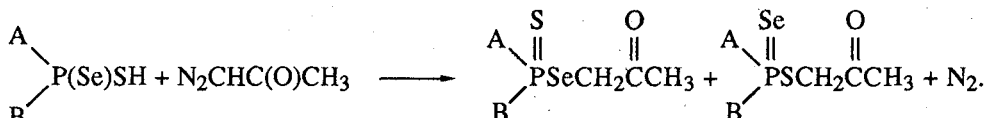
Так, первичные диазокетоны, в частности, диазоацетон, при взаимодействии с монотиокислотами фосфора образуют исключительно *S*-тиоловый эфир [30, 32], что связывают с высокой реакционной способностью диазониевого катиона



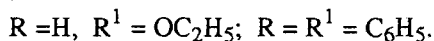
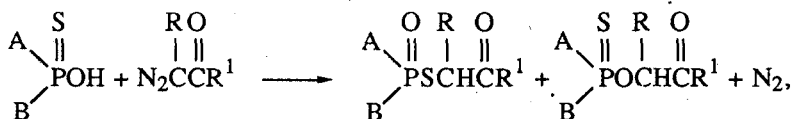
Недавно показано, что аналогично реакциям с диазоацетоном монотиокислоты фосфора легко взаимодействуют с *бис*-диазокетонами: 1,8-*бис*-диазооктандионом-2,7 и *n*-фенилен-*бис*-(2-диазоэтанолом), образуя тиольные производные *бис*-фосфорилированных продуктов внедрения в S—H-связи монотиокислот фосфора [39].



Селенотиокислоты фосфора с диазоацетоном образуют как *Se*-, так и *S*-изомеры, так как оба конца амбидентной триады обладают высокой нуклеофильностью [25].



Диазоуксусный эфир и вторичный диазокетон —  $\alpha$ -фенилбензоилдiazометан с монотиокислотами фосфора образуют оба изомера. Наличие в значительном количестве тионовых эфиров (X) авторы связывают с некоторым повышением устойчивости соответствующих карбокатионов [30, 33].



Результаты кинетических исследований реакционной способности пяти- и шестичленных циклических монотиофосфорных кислот в реакциях с дифенилдиазометаном, полученные Пудовиком с соавт. [36—38], соответствуют данным для реакций монотиофосфорных кислот с дифенилдиазометаном [26].

Таким образом, изучение алкилирования фосфорорганических кислот диазосоединениями внесло большой вклад в изучение вопросов двойственной реакционной способности как самих моно- и моноселенокислот фосфора, так и проблемы двойственной реакционной способности в целом.

### 3. Соли моно- и дитиофосфорных кислот в реакциях с диазосоединениями и дигалогенкарбенами

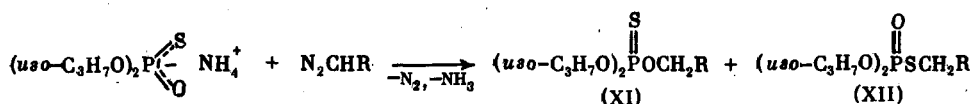
Среди различных факторов, влияющих на двойственную реакционную способность амбидентных анионов (поляризация, поляризуемость, природа атакующего агента, характер связи), вопрос о влиянии катиона металла и аммониевого катиона в

амбидентных фосфорных системах до последнего времени в литературе рассмотрен не был.

Впервые в работе [40] изучена двойственная реакционная способность солей монотиокислот фосфора в реакциях алкилирования и ацилирования диазометаном, диазоацетоном и диазоацетофеноном.

Установлено, что соли щелочных металлов монотиокислот фосфора и четвертичная аммониевая соль фосфорной кислоты не реагируют с диазосоединениями в полярных и неполярных растворителях.

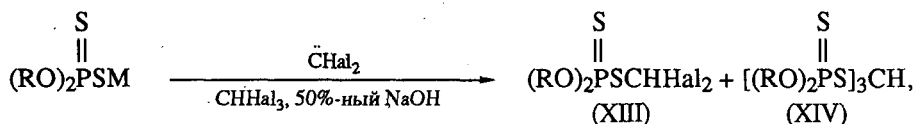
В противоположность им аммониевые соли монотиокислот фосфора с диазометаном образуют смесь тион-тиоловых эфиров (XI), (XII), с повышением диэлектрической проницаемости растворителя увеличивается выход О-изомера (XI), а с диазоацетоном и диазоацетофеноном, как в полярных, так и в малополярных растворителях, образуется исключительно S-изомер (XII), R = C(O)CH<sub>3</sub>, C(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, поскольку образование ацил- или арацилкарбокатиона энергетически невыгодно [30].



Обсуждаемая схема реакции [40] хорошо согласуется с механизмом, предложенным ранее Матрюковой и Кабачником для монотиофосфорных кислот (см. выше).

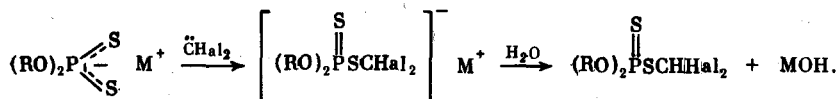
Иначе ведут себя с солями монотио- и дитиофосфорных кислот дигалогенкарбены, генерированные щелочным гидролизом галоформов.

Так, соли щелочных металлов дитиофосфорных кислот образуют в качестве основного продукта О,О-диалкил-S-дигалометилдитиофосфаты (XIII) с выходом 20—70% и побочного — *трис*-(О,О-диалкилтиофосфорилтио) метаны (XIV) с выходами 5—20% [41, 42].

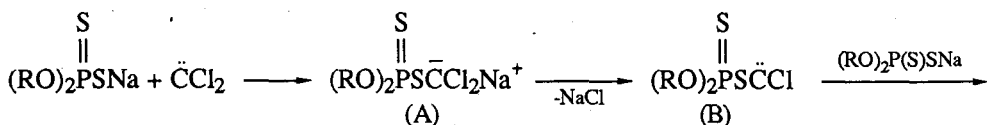


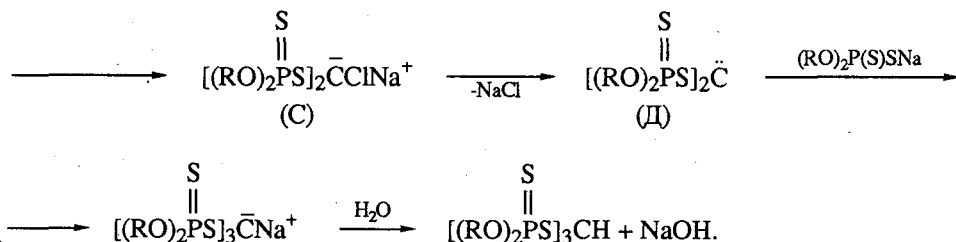
M = Na, K; Hal = Cl, Br.

Образование (XIII) представляют как результат электрофильной атаки образовавшимся на границе раздела фаз дигалогенкарбеном в синглетном состоянии [43—46] атома серы в молекуле соли дитиофосфорной кислоты с образованием ионной пары, которая далее реагирует с водой.



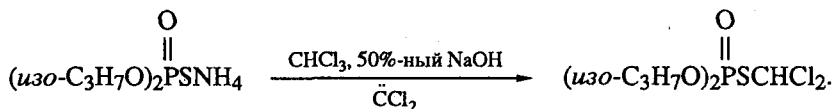
Поскольку О,О-диалкил-S-дигалометилдитиофосфаты (XIII) не реагируют с исходными солями дитиокислот фосфора, то образование (XIV) представляют как результат последовательного возникновения в процессе реакции нестабильных моно- и дитиофосфорсодержащих карбенов (B) и (Д) через промежуточное образование ионных пар (A) и (C).





Аналогичные продукты (XIII) и (XIV) получены из О,О-диалкилдитиофосфорных кислот и бис-(диалкокситиофосфорил)дисульфидов также в условиях щелочного гидролиза галоформов, где первоначально происходит образование соли дитиофосфорной кислоты.

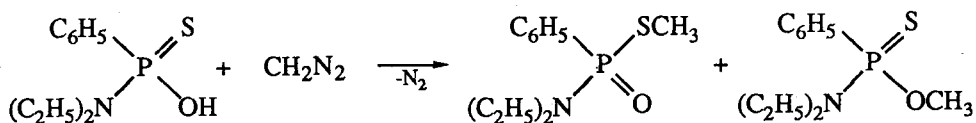
Попытка распространить эту реакцию на соли О,О-диалкилтиофосфорных кислот и бис-(диалкоксифосфорил)дисульфиды успехом не увенчалась, и этим способом удалось получить лишь О,О,-диизопропил-S-дихлорметилфосфат из аммониевой соли О,О-диизопропилтиофосфорной кислоты с выходом около 2% вследствие быстрого гидролиза конечных продуктов [42].



#### 4. Реакции амидов фосфорной, тиофосфорной, тиофосфоновой, тиофосфиновой кислот и сульфенамидов фосфорной кислоты с диазосоединениями

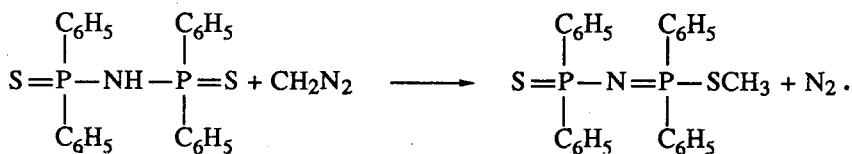
Двойственная реакционная способность также проявляется и у амидов тиокислот фосфора при их алкилировании диазосоединениями [47—54].

При взаимодействии диэтиламида фенилтиофосфоновой кислоты с диазометаном происходит образование как S-, так и О-метильных эфиров диэтиламида фенилтиофосфоновой кислоты [47].



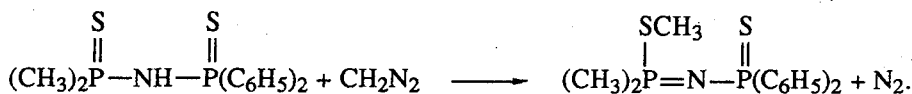
Аналогично реагируют диметиламида циклогексилтиофосфоновой и циклогексилморфолинотиофосфоновой кислот [47].

Изучая метилирование диазометаном тетрафенилдитиоамидодифосфиновой кислоты авторы [48] установили образование исключительно продукта алкилирования по атому серы — S-метилтетрафенилдитиоимидодифосфината.



В случае диметилдифенилдитиоамидодифосфиновой кислоты S-метилирование диазометаном протекает по тиофосфорильной группе, связанной с метильными заместителями [49].

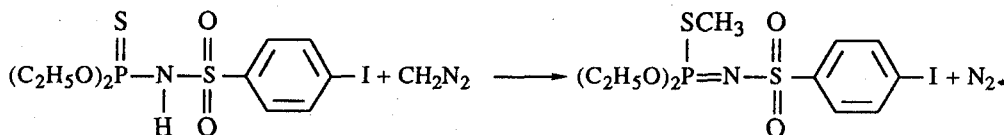




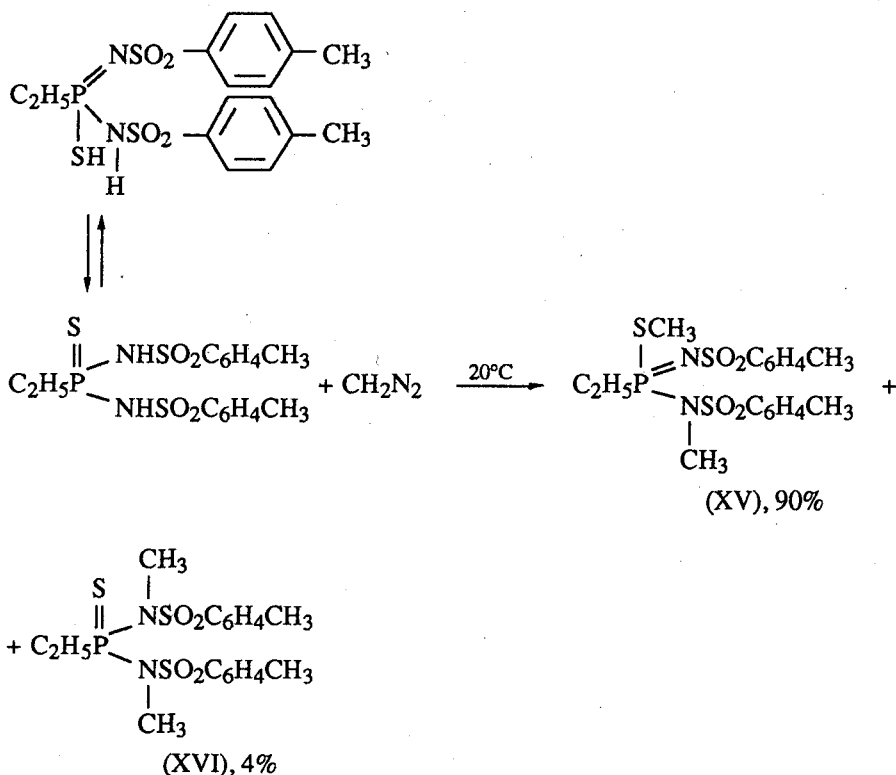
Аналогично образование тиоловых имидоэфиров было зарегистрировано по смещению полосы колебаний связи в ИК-спектрах в реакциях амидов тиофосфиновых кислот с диазометаном [50].



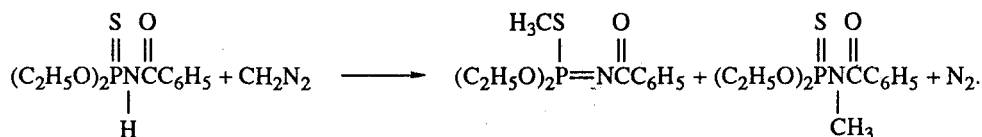
S-Метилловый эфир выделен также в качестве главного продукта при метилировании диазометаном О,О-диэтил-*n*-иодфенилсульфамидотиофосфата [51].



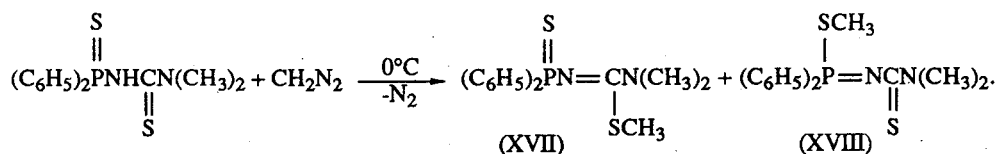
В отличие от представленных выше реакций амидов тиокислот фосфора при взаимодействии бис-(*n*-метилфенилсульфамида)этилтиофосфоновой кислоты с диазометаном протекает алкилирование как по атому серы, так и по атому азота. Большой выход S-метильного производного (XV) наряду с незначительным количеством N-метильного производного (XVI) связан с преимущественным существованием диамида тиофосфоновой кислоты в таутомерной имидотиольной форме [52].



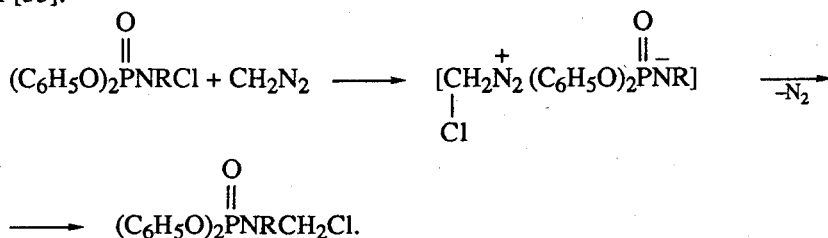
Реакция О,О,-диэтилбензоиламидотиофосфата с диазометаном протекает с соотношением выходов S- и N-метильных производных равным 5:1 [53].



Метилирование диазометаном N-диметилтиоуреида дифенилтиофосфиновой кислоты протекает на 74% по тиокарбонильной группе с образованием S-метилизотиоуреидодифенилтиофосфината (XVII) и на 26% по тиофосфорильной группе с образованием N-диметилтиокарбамоилимида-S-метилового эфира дифенилфосфиновой кислоты (XVIII) [54].

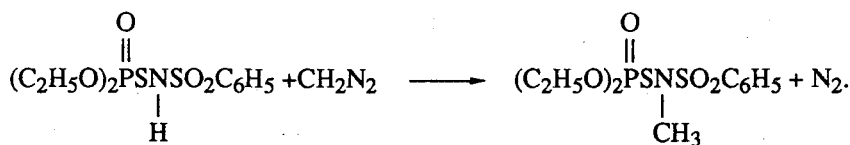


В отличие от амидов тиокислот фосфора амиды и сульфенамиды фосфорной кислоты не метилируются диазометаном по кислороду фосфорильной группы. Так, из N-хлорамидофосфата получают N-хлорметиламидофосфат, образование которого представлено как результат формального внедрения метиленовой группы в связь N—Cl [55].



R = Alk, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

По реакционной способности сульфенамидов кислот фосфора в литературе нам известна одна работа, в которой показано, что арилзамещенный сульфенамид диэтилфосфорной кислоты при взаимодействии с диазометаном образует продукт метилирования по азоту [56].



## 5. Взаимодействие фосфорсодержащих полисульфидов, сульфенилгалогенидов кислот фосфора и галогенидов фосфора с диазосоединениями и карбенами

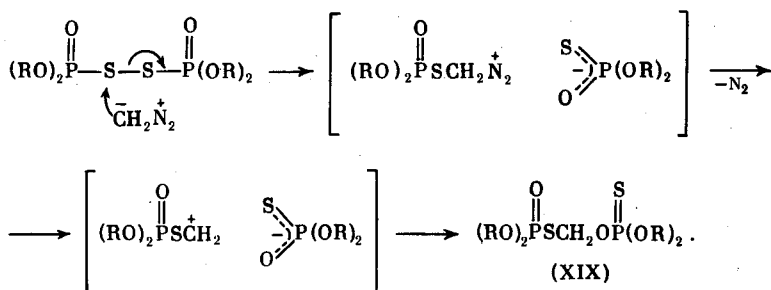
Взаимодействие фосфорсодержащих полисульфидов с диазосоединениями и карбенами изучено лишь в последние годы [57—69]. Опубликованный ранее обзор [2] дополнен здесь данными о новых экспериментальных результатах по реакционной способности фосфорсодержащих полисульфидов и сульфенилгалогенидов кислот фосфора.

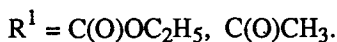
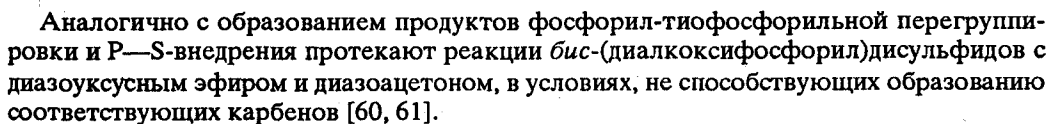
$$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}_2\text{PSSPR}_2 + \text{CH}_2\text{N}_2 \longrightarrow \text{R}_2\text{PSCH}_2\text{SPR}_2, \end{array}$$

Аналогичные продукты S—S-внедрения образуются из дисульфидов ароматического ряда с реактивом Симмонса-Смита ( $\text{ICH}_2\text{ZnI}$ ) и с эфирами диазосоединений кислот [70, 71].

$$\begin{array}{ccccc} \text{O} & & \text{O} & & \text{S} & & \text{O} \\ || & & || & & || & & || \\ (\text{RO})_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{P}(\text{OR})_2 & \xleftarrow[\text{-N}_2]{\text{CH}_2\text{N}_2} & (\text{RO})_2\text{P}-\text{S}-\text{S}-\text{P}(\text{OR})_2 & \xrightarrow[\text{-N}_2]{\text{CH}_2\text{N}_2} & (\text{RO})_2\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{P}(\text{OR})_2 \\ & & & & \text{(XIX)} \end{array}$$

### Схема 2

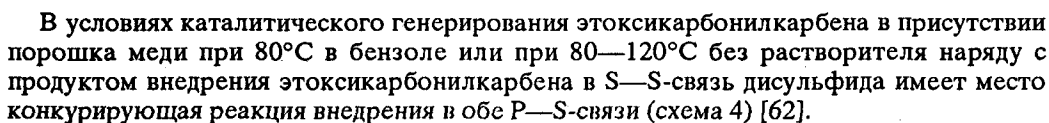

$$(RO)_2\overset{\overset{O}{\parallel}}{P}-S-S-\overset{\overset{O}{\parallel}}{P}(OR)_2 \xrightarrow{N_2CH_2^+} \left[ (RO)_2\overset{\overset{O^-}{\parallel}}{P}-S-S-\overset{\overset{O}{\parallel}}{P}(OR)_2 \right] \xrightarrow{-N_2}$$



Обе конкурирующие реакции проходят с различной скоростью, и поэтому в зависимости от условий процесса возможно получение каждого из продуктов реакции в отдельности либо их смесей в различном соотношении.

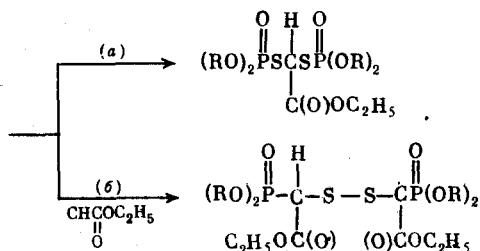
К иным результатам приводит реакция в условиях каталитического генерирования этоксикарбонилкарбена.

Так, при взаимодействии *бис*-(диалкоксифосфорил)дисульфидов с диазоуксусным эфиром в присутствии каталитических количеств эфирата трехфтористого бора уже при температуре  $-20 \pm 8^\circ\text{C}$  образуются *бис*-(диалкоксифосфорил)этоксикарбонилметаны — продукты внедрения этоксикарбонилкарбена в связь  $\text{S}—\text{S}$  [62].



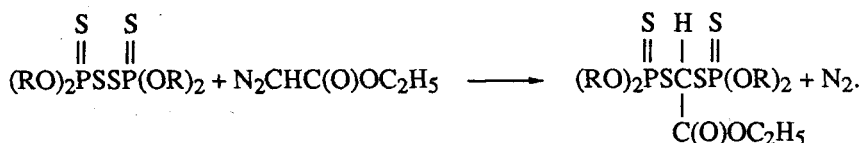
#### Схема 4





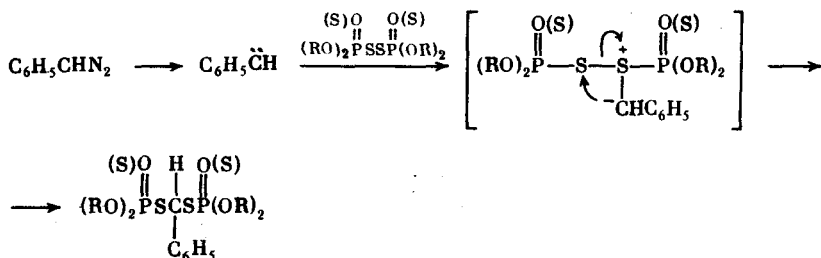
В отличие от диазоуксусного эфира диазоацетон в присутствии металлической меди при температуре 55—60°C образует с *бис*-(диалкоксифосфорил)дисульфидами только продукты внедрения ацетилметилена в P—S-связи [61].

Взаимодействие *бис*-(диалкокситиофосфорил)дисульфидов с диазоуксусным эфиром как при некаталитической реакции (80°C, бензол), так и в условиях термokatалитического разложения диазоуксусного эфира (Cu, 80°C) проходит избирательно, только с образованием *бис*-(диалкокситиофосфорилтио)этоксикарбонилметанов [58].

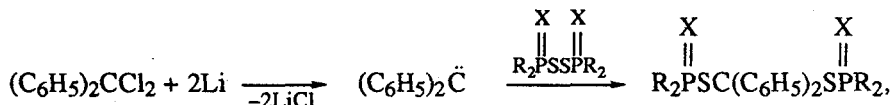


Реакция *бис*-(диалкокситиофосфорил)дисульфидов с диазоацетоном в условиях генерирования ацетилкарбена (Cu, 55—60°C) протекает с образованием как продуктов S—S-, так и P—S-внедрения [61], а с бензоилкарбеном получены только продукты S—S-внедрения [63].

Интересно, что взаимодействие фенилдиазометана с *бис*-(диалкоксифосфорил- и тиофосфорил)дисульфидами осуществляется уже при комнатной температуре и только с внедрением фенилметилена в S—S-связь дисульфида. Авторы полагают, что реакция имеет карбеновый характер и осуществляется через промежуточный сульфониевый илид, превращение которого в продукт реакции может осуществляться как согласованный процесс в результате 1,2-сигматропной перегруппировки [63].



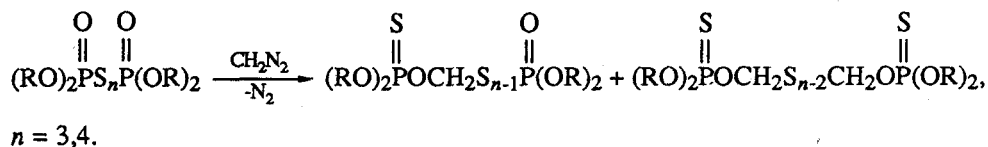
В отличие от фенилдиазометана дифенилдиазометан не реагирует с фосфорсодержащими дисульфидами ни при нагревании до 90°C, ни в условиях фотолитического генерирования дифенилкарбена. Взаимодействие *бис*-(диалкоксифосфорил- и дифенилтиофосфорил)дисульфидов удалось осуществить с дифенилкарбеном, генерированным металлическим литием из дифенилдихлорметана при 20°C, при этом получены продукты внедрения дифенилкарбена в S—S-связь дисульфида [63].



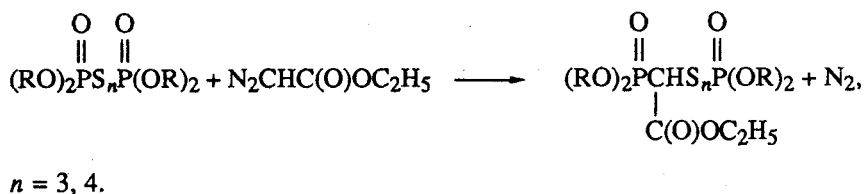
R = AlkO, X = O; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = S.

Аналогично дифенилкарбену с бис-(диэтокситиофосфорил)дисульфидом реагирует метилфенилкарбен, полученный из метилфенилдихлорметана и металлического лития [63].

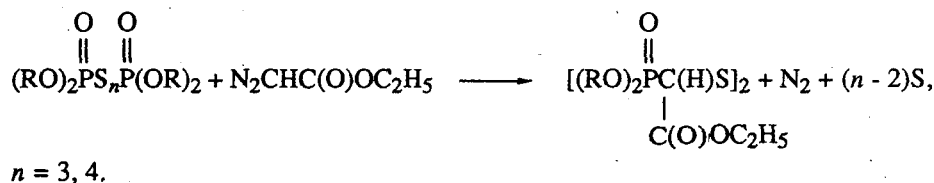
Фосфорсодержащие три- и тетрасульфиды при взаимодействии с диазометаном образуют продукты фосфорил-тиофосфорильной перегруппировки [64].



С диазоуксусным эфиром перегруппировки не происходит, а образуются с высоким выходом продукты внедрения этоксикарбонилметиленовой группы в одну из P—S-связей полисульфида [65].

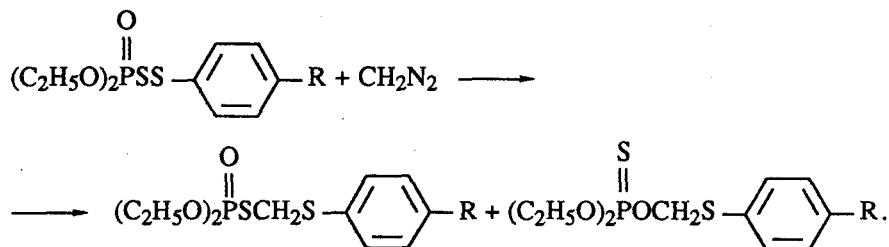


При избытке диазоуксусного эфира имеет место внедрение двух этоксикарбонилметиленовых групп в P—S-связи полисульфидов с частичной десульфуризацией [65].



Реакции, аналогичные описанным выше, рассмотрены также на примере тиофосфорилзамещенных три- и тетрасульфидов [66]. Получены продукты внедрения метиленовой группы как по одной, так и по двум ближайшим к атому фосфора дисульфидным связям.

Для фосфорсодержащих дисульфидов несимметричного строения — диэтоксифосфориларилдисульфидов сообщается о внедрении метиленовой группы в связь S—S, а продукты фосфорил-тиофосфорильной перегруппировки получены с незначительным выходом [72—74].



Авторы представленных работ полагают, что фосфорил-тиофосфорильная перегруппировка проходит с недиссоциированной молекулой диазосоединения, а S—S-внедрение является реакцией карбенового типа. Что касается P—S-внедрения, то эта реакция, по-видимому, может иметь как карбеновый, так и некарбеновый характер.

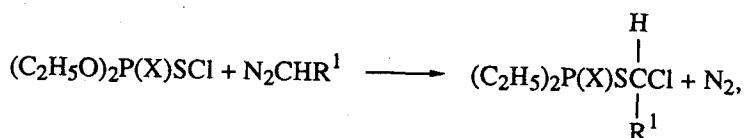
Таким образом, реакции фосфорсодержащих полисульфидов с диазосоединениями

позволяют получать труднодоступные или ранее неизвестные типы фосфорорганических соединений и открывают интересные возможности для изучения карбеновых реакций в химии органических соединений фосфора.



Дитио- и монотиофосфорильные группировки —  $(\text{RO})_2\text{PS}$  — в фосфорсодержащих полисульфидах в ряде реакций ведут себя как псевдогалоген [75, 76]. Подтверждением этого является аналогичное поведение тиофосфорилсульфенилгалогенидов и дисульфидов в реакциях с диазосоединениями и карбенами.

Первые сообщения о реакционной способности сульфенилгалогенидов кислот фосфора с диазоалканами появились в 60-х годах. В работах [77, 78] описано взаимодействие диэтокси(тио)фосфорилсульфенилхлоридов с диазометаном и диазоэтаном. Получены  $\alpha$ -хлорзамещенные эфиры моно- и дитиофосфорных кислот.



$\text{X} = \text{O}, \text{R} = \text{H}; \text{X} = \text{S}, \text{R} = \text{CH}_3.$

Позже другими авторами [79—81] было изучено взаимодействие диалкокси(тио)фосфорилсульфенилгалогенидов с различными диазосоединениями: диазометаном, арил- и диарилдиазоалканами, диазоуксусным эфиром, моно- и бис-диазокетонами.

Показано, что реакции диалкокси(тио)фосфорилсульфенилгалогенидов с указанными диазосоединениями протекают аналогично вышеизложенному, с образованием продуктов внедрения метиленовой или замещенной метиленовой группы в связь  $\text{S—Hal}$  сульфенилгалогенидов

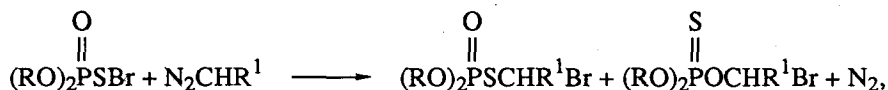


$\text{Hal} = \text{Cl}; \text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{C(O)OC}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C(O)(CH}_2)_4\text{C(O)CHN}_2, \text{C(O)CH}_3,$

$\text{C(O)C}_6\text{H}_5; \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5; \text{Hal} = \text{Br}; \text{R} = \text{Alk}; \text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{C(O)OC}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5;$

$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5.$

Однако в случае реакции диалкоксифосфорилсульфенилбромидов с диазоацетоном и диазоуксусным эфиром образуется смесь тиольных и тионовых эфиров тиофосфорных кислот, т.е. наряду с внедрением ацетил- и этоксикарбонилметиленовой группы в  $\text{S—Br}$ -связи сульфенилбромидов происходит образование продуктов фосфорил-тиофосфорильной перегруппировки.



$\text{R}^1 = \text{C(O)CH}_3, \text{C(O)OC}_2\text{H}_5.$

Условия проведения экспериментов ( $t = -50 \div -20^\circ\text{C}$ , отсутствие катализатора и УФ-облучения) позволили авторам этих работ отвергнуть карбеновый механизм реакции и рассматривать взаимодействие диалкокси(тио)фосфорилсульфенилгалогенидов с недиссоциированной молекулой диазосоединения через промежуточное образование диазониевого катиона либо в результате нуклеофильной атаки на атом серы (схема 5), либо на атом галогена (схема 6).

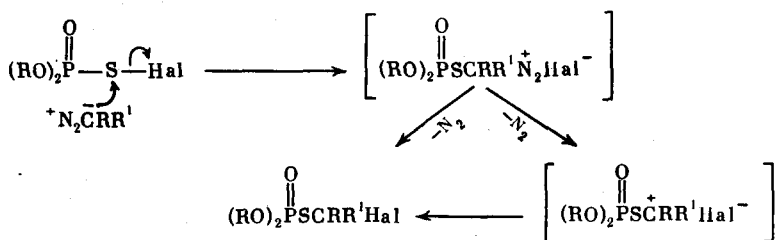
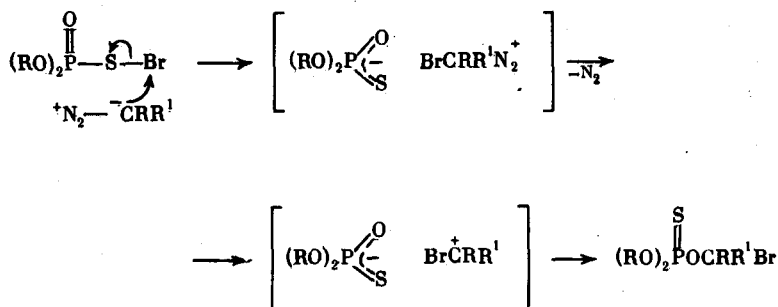


Схема 6

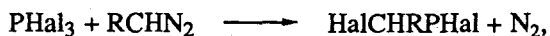


Образование исключительно продуктов внедрения замещенной метиленовой группы в связь S—Hal сульфенилгалогенидов свидетельствует в пользу схемы 5. Однако при реакции диазоацетона и диазоуксусного эфира с диалкоксифосфорилсульфенилбромидом реализуется схема 6 в результате нуклеофильной атаки на атом брома.

Как видно из изложенного выше, при взаимодействии фосфорил- и тиофосфорилсульфенилгалогенидов с диазосоединениями главным образом происходит внедрение метиленовой или замещенной метиленовой группы в связь S—Hal.

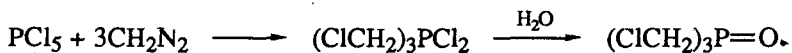
В связи с этим интересно рассмотрение реакционной способности галогенидов фосфора по отношению к диазосоединениям, так как в этом случае происходит внедрение метиленовой группы в связь P—Hal.

Так, в 1952 г. Якубович показал [82], что при определенных условиях ( $t = -60^\circ\text{C}$ ) взаимодействие треххлористого или трехбромистого фосфора с диазоалканами протекает гладко с образованием галогеналкилдигалогенфосфинов.

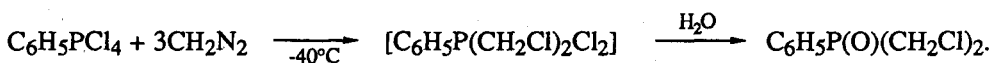


Hal = Cl, Br; R = H, CH<sub>3</sub>.

Пятихлористый фосфор с диазометаном образует *трис*-(хлорметил)-дихлорфосфин, который далее в присутствии следов влаги превращается в окись *трис*-(хлорметил)фосфина [82].



Аналогично ведет себя четыреххлористый фенилфосфор [83].



Хлорокись и бромокись фосфора не реагируют с диазоалканами даже в условиях генерирования соответствующих карбенов [82].

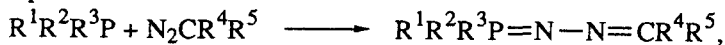


### III. ФОСФИНЫ И ФОСФИТЫ В РЕАКЦИЯХ С ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ И КАРБЕНАМИ

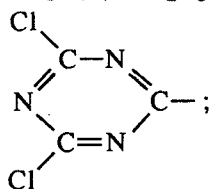
#### 1. Реакции ациклических триалкил-, триарилфосфинов, третичных циклических фосфинов и их оксидов с диазосоединениями

Реакции производных трехвалентного фосфора с диазосоединениями впервые были осуществлены Штаудингером с соавт. в 1919—1922 гг. на ациклических третичных фосфинах [84]. Позднее другими авторами область применения этой реакции была значительно расширена [85—91].

На примере ациклических третичных фосфинов авторы показали, что триалкил- и триарилфосфины с различными диазосоединениями ациклического строения образуют фосфазины.



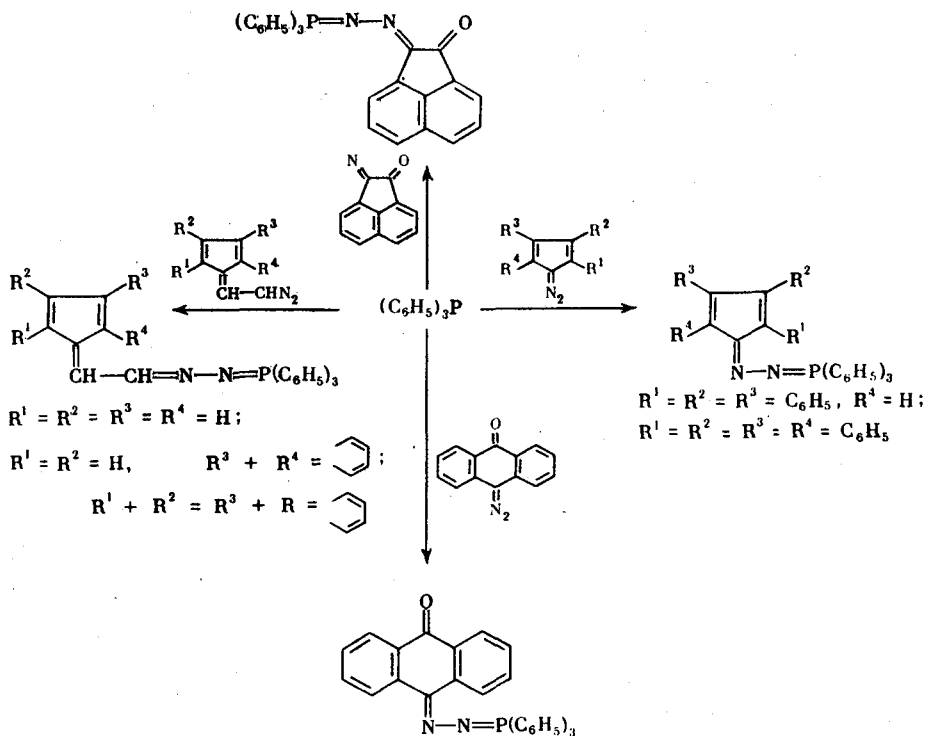
$R^1 = R^2 = R^3 = C_6H_5, C_2H_5, C_6H_5C_6H_4$ ;  $R^4 = H, C_6H_5, C_6H_5C(O), CH_3C(O), CH_3C(O)O, C_2H_5OC(O), CH_3OC(O), C_6H_5SO,$



$R^5 = C_6H_5, C_2H_5OC(O), C_6H_5C(O), CH_3C(O), CH_3OC(O),$

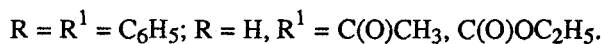
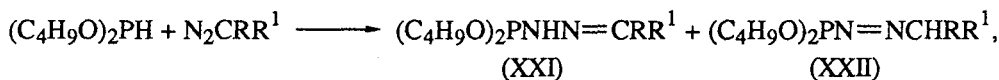
$C_6H_5CH=CHC(O), C_6H_5S(O)O.$

Аналогично протекают реакции трифенилфосфина с диазосоединениями циклического строения — диазоаценафтенем [92], диазоантроном [93], диазоэтилденовыми производными циклопентадиена, индена, флуорена [94], а также с диазоциклопентадиеном и его фенилзамещенными производными [95, 96], образуя фосфазины циклического строения.

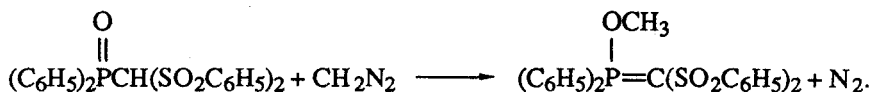


В работах [97, 98] проведено кинетическое исследование, подтверждающее второй порядок и необратимость реакций трифенилфосфинов и замещенных в ароматическом кольце трифенилфосфинов с диазоалканами и 9-дiazофлуореном.

Интересно, что на природу конечного продукта реакции ациклических фосфинов с диазосоединениями влияет характер заместителей у атома фосфора. При наличии подвижного атома водорода в молекуле фосфина образования фосфазинных не происходит. Так, дибутоксифосфин с дифенилдиазометаном образует смесь изомерных продуктов присоединения (XXI), (XXII), а с диазоацетоном и диазоуксусным эфиром получается только один продукт присоединения — гидразон (XXI) [99].

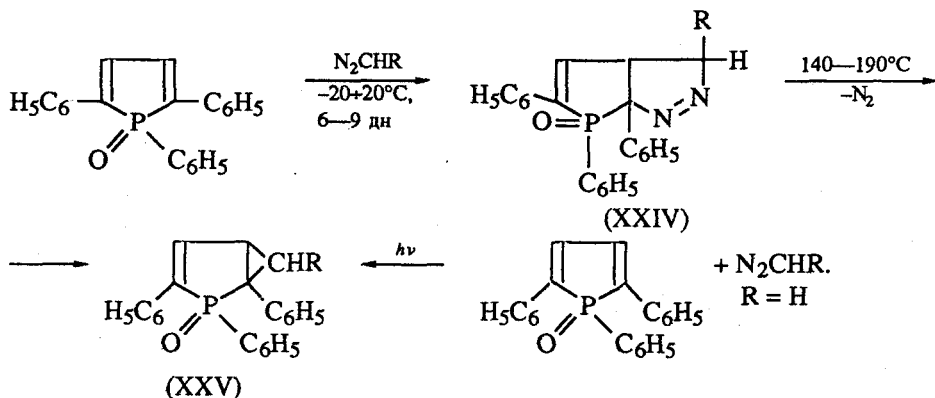
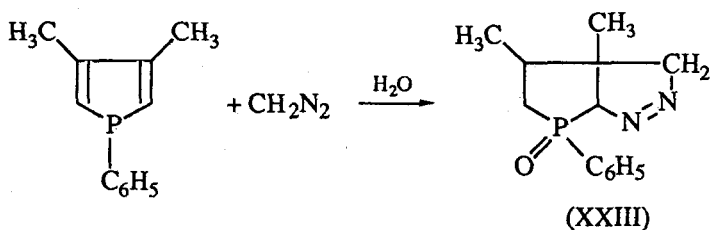


В отличие от реакций ациклических фосфинов взаимодействие оксида ациклического третичного фосфина, имеющего подвижный водород в  $\alpha$ -положении, с диазометаном протекает по фосфорильной группе с образованием фосфорана [100].



Совершенно иначе протекают реакции неперелых третичных циклических фосфинов и их оксидов.

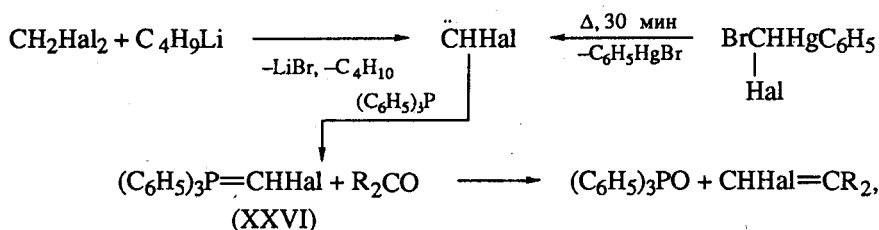
Так, взаимодействие 3,4-диметил-1-фенилфосфола с диазометаном, осуществляемое в присутствии воды [101] и 1,2,5-трифенилфосфиноксида с диазометаном и эфирами диазоуксусной кислоты [102], протекает как реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения по одной из кратных связей цикла с образованием пиразолиновых производных (XXIII) и (XXIV) соответственно. Термическим разложением (XXIV) получены циклопропановые производные (XXV), которые образуются и в результате фотохимической реакции 1,2,5-трифенилфосфиноксида с диазометаном.



## 2. Реакции триалкил-, триарилфосфитов с карбенами

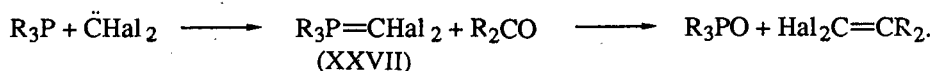
Реакционная способность фосфинов по отношению к карбенам изучена достаточно подробно, при этом было найдено, что триалкил и триарилфосфины являются мягкими ловушками карбенов и эта реакция служит одним из методов получения илидов фосфора, которые в синтетической органической химии используются в синтезе олефинов по реакции Виттига [93, 103—116].

Галогенметиленфосфораны (XXVI) образуются при взаимодействии трифенилфосфина с хлоркарбеном, генерированным из хлористого метилена бутиллитием [103—105] или термолизом фенилбромгалогенметилртути [106].



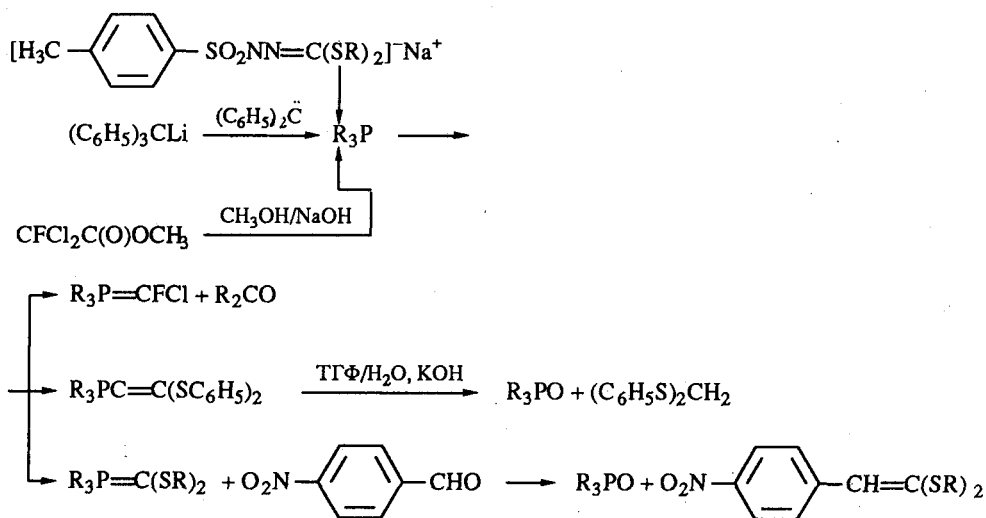
Hal = Cl, Br.

Дигалогенметилеифосфораны (XXVII), Hal = F, Cl, Br, получены из триалкил- и триарилфосфинов и дигалогенкарбенов, генерированных из галоформа *трет*-бутилатом калия [107—109], термолизом фенилбромдихлорметилртути [110] или Na-соли хлордифторуксусной кислоты [111], из дифтордибромметана бутилатом лития [112].

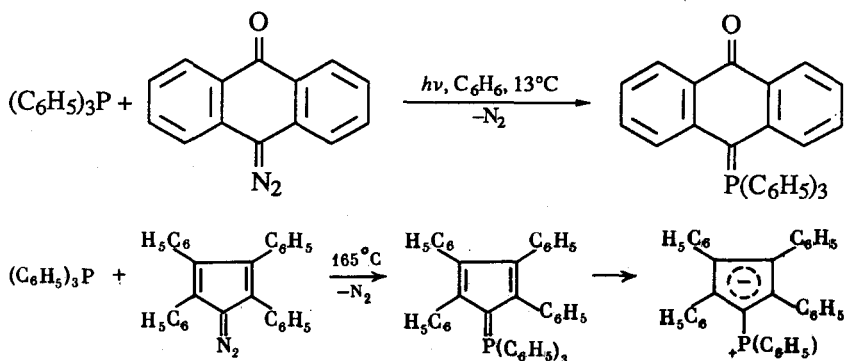


R = Alk, Ar; Hal = Cl, Br, F.

В аналогичные реакции с фосфинами вступают хлорфторметилен, полученный из метилдихлорфторацетата и гидрида натрия [109, 113], бис-(фенилмеркаптокарбен), генерированный из *трис*-(фенилмеркаптометиллития) [114], и бис-(алкилмеркапто)карбен, генерированный термическим разложением Na-соли тозилгидразона [115].

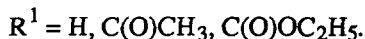

$$R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$$

Илиды фосфора образуются и в том случае, когда предшественником карбена является диазосоединение, например, при проведении реакции с трифенилфосфином в условиях каталитического, фотолитического или термического разложения соответствующего диазосоединения [93, 95, 96, 116].

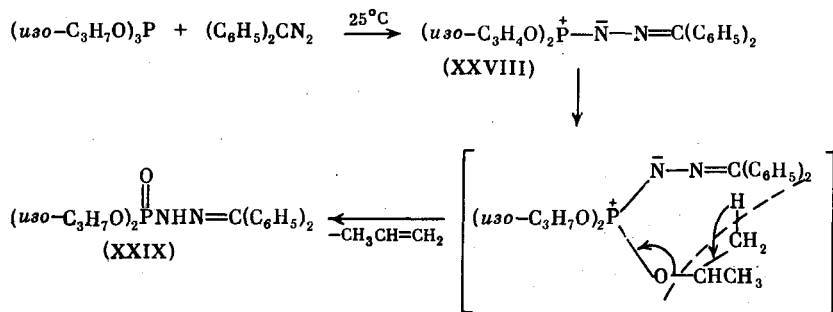


### 3. Фосфиты в реакциях с диазосоединениями и карбенами

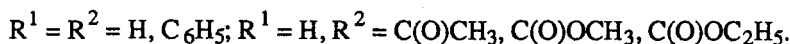
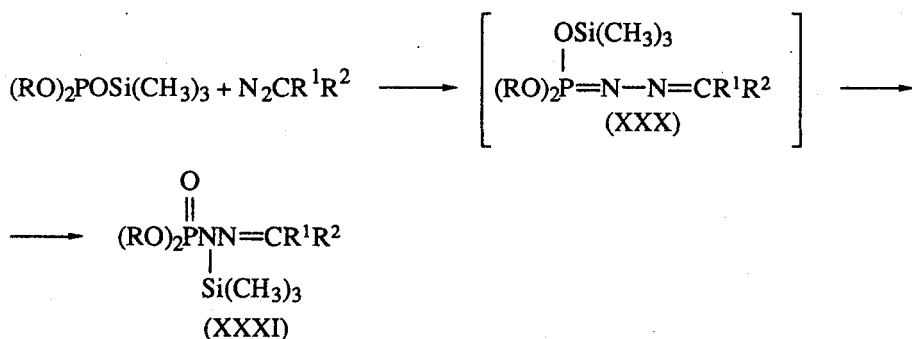
В работах Кабачника М.И. и Арбузова Б.А. [13, 117—119] было показано, что триалкилфосфиты ведут себя аналогично фосфинам в реакциях с диазометаном и эфирами диазоуксусной кислоты, образуя с выходами не менее 60% соответственно N-метил- и N-карбэтоксиметилтриалкилфосфатазины.



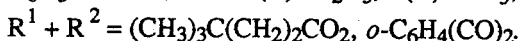
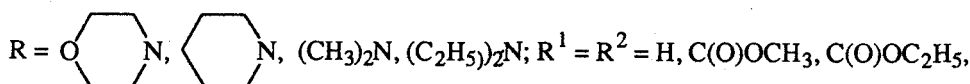
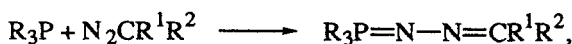
В работе [120] авторы обнаружили, что взаимодействие триизопропилфосфита с дифенилидiazометаном не останавливается на стадии образования N-дифенилметилентриизопропилфосфатазина (XXVIII), а с выходом 75% выделяется соединение гидразонной структуры — диизопропил-N-(дифенилметил)гидразидофосфат (XXIX), если реакцию проводят в жестких условиях.



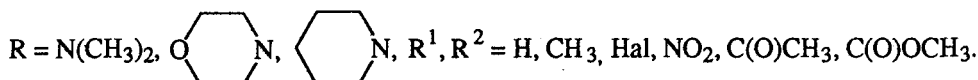
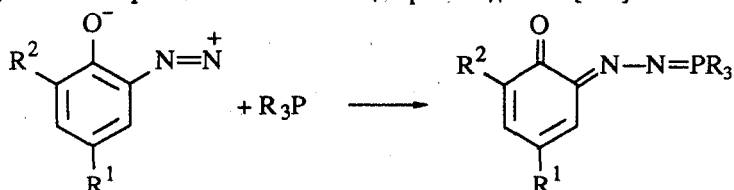
В случае диалкилтриметилсилилфосфитов промежуточно образующиеся фосфатазины (XXX) уже в условиях проведения опыта нацело изомеризуются с миграцией триметилсилильной группировки к фосфининному атому азота и образованием с количественными выходами диалкил-N-триметилсилилгидразидофосфатов (XXXI) [121, 122].



Аналогично триалкилфосфитам *трис*-(амидо)фосфиты энергично взаимодействуют с различными диазосоединениями ациклического и циклического строения. Получено около 60 соединений класса амидофосфатазинов [123—125].



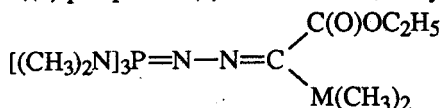
Аналогично протекает реакция с О-диазохиноном и его различными 4,6-замещенными в ароматическом кольце производными [126].



В конце 1970-х годов авторами работ [124, 127] были изучены реакции *трис*-(диметиламидо)фосфитов с целым рядом элементоорганических производных диазометана:  $(CH_3)_nMCN_2$  ( $M = Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi$ ;  $n = 2, 3$ ;  $R = H, C(O)OC_2H_5$ ).

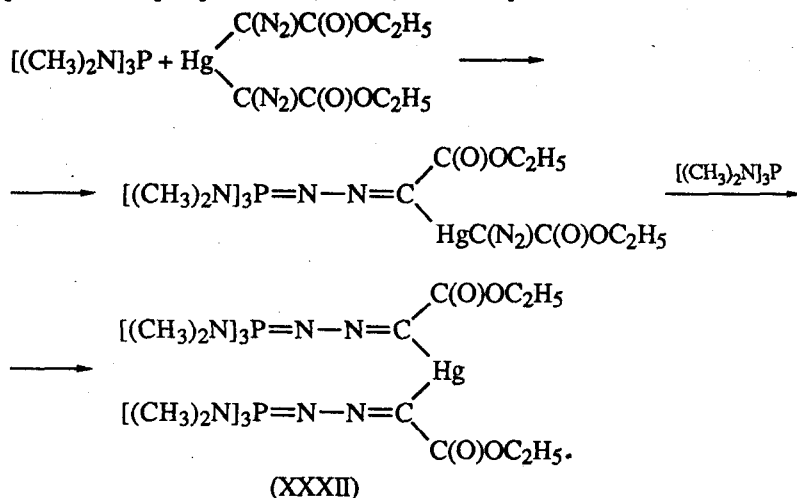


На основании имеющихся в литературе данных по химии элементоорганических диазоалканов [128] было сделано предположение, что введение в молекулу диазосоединения какого-либо элемента не приведет к изменению химического поведения элементоорганических производных диазометана в реакции с *трис*-(диметиламидо)фосфитом. Действительно, получены фосфатазины

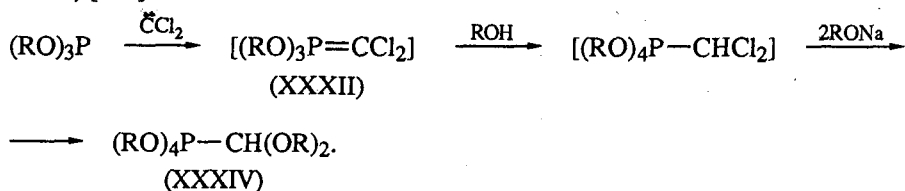


для  $M = As, Sb$ . В том случае, когда  $R = H$ ;  $M = Si, Ge, As$ ;  $n = 2$  или 3, образуется смесь *цис*-, *транс*-изомеров фосфатазинов.

Взаимодействие *трис*-(диметиламидо)фосфита с *бис*-(этилдиазоацетатом) ртути и образованием фосфатазина (XXXII) можно провести постадийно:



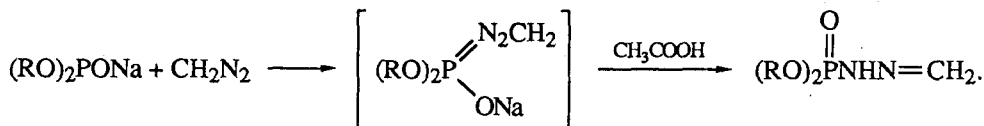
Что касается взаимодействия триалкилфосфитов с карбенами, то в отличие от фосфинов, триалкилфосфиты в присутствии которых генерируется дихлоркарбен из хлороформа и алкоголята натрия, образуют аддукты (XXXIII), которые претерпевают дальнейшие изменения и превращаются в тетраалкоксидиалкоксиметиленфосфораны (XXXIV) [129].



Таким образом, общим для реакций фосфинов и фосфитов с диазосоединениями является образование новой связи фосфор—азот. Очевидно, в основе этих реакций лежит присоединение по неподеленной паре электронов атома фосфора, по-видимому, в результате электрофильной атаки терминальным атомом азота и превращения производного трехвалентного фосфора в соответствующее производное пятивалентного фосфора.

#### 4. Диалкилфосфиты в реакциях с диазосоединениями

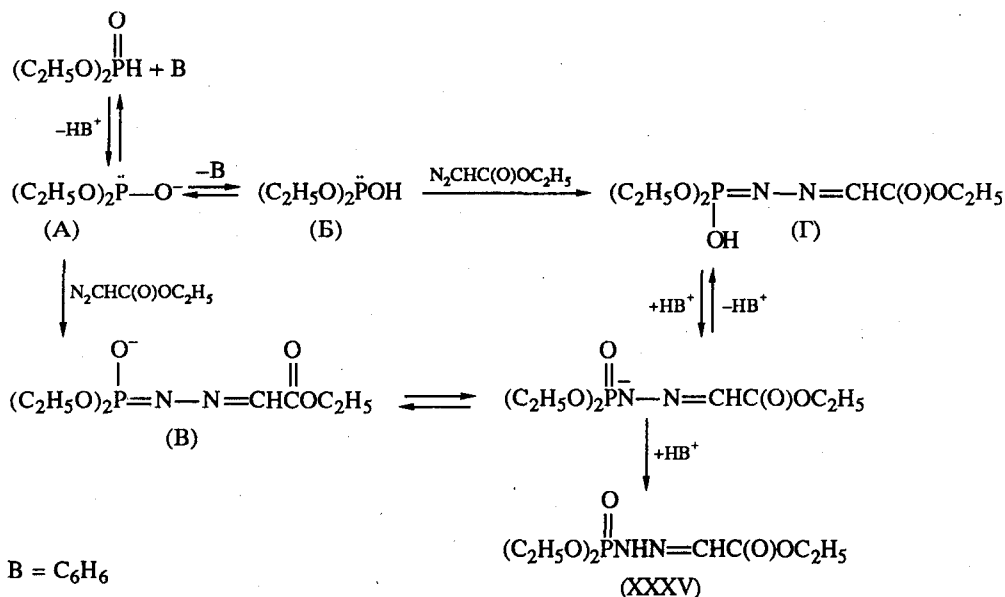
В отличие от триалкил-, триарилфосфинов, триалкилфосфитов и *трис*-(амидо)фосфитов диалкилфосфиты в обычных условиях не вступают в реакцию с алифатическими диазосоединениями, а энергично реагируют лишь их натриевые соли, образуя диалкил-N-метиленгидразидофосфаты [130].



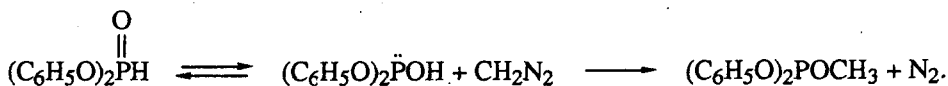
Неспособность диалкилфосфитов вступать в реакцию с диазоалканами связывают с низкой кислотностью диалкилфосфитов, поскольку таутомерное равновесие их сильно смещено в сторону формы с пятивалентным фосфором [131], а внедрения метиленовой

группы в связь Р—Н не наблюдалось, что было специально исследовано на эфирах фосфорноватистой кислоты [10].

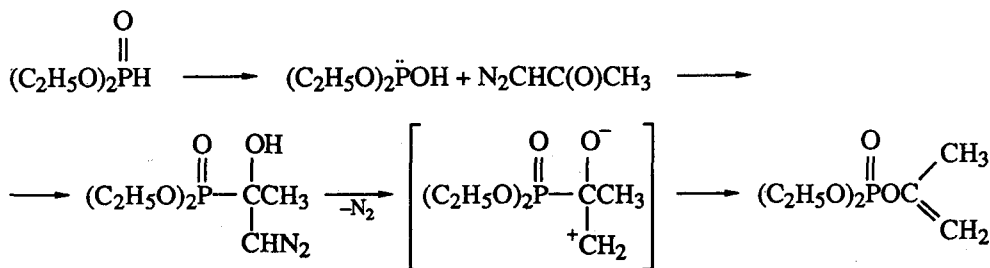
Однако использование в качестве растворителя бензола, способствующего, по мнению авторов работы [119], смещению таутомерного равновесия диэтилфосфита в сторону образования трехвалентной формы (Б), приводит к взаимодействию между диэтилфосфитом и диазоуксусным эфиром с образованием диэтил-N-карбэтоксиметиленидразидофосфата (XXXV). В работе предложена схема образования продукта реакции через промежуточные фосфазинные системы (В) и (Г), стабилизирующиеся посредством межмолекулярного переноса протона.



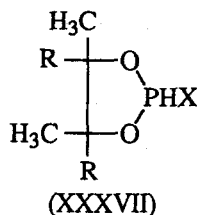
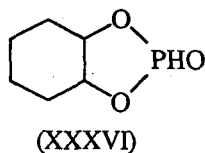
Дифенилфосфит, обладая более кислыми свойствами, чем диэтилфосфит, реагирует с диазометаном с образованием дифенилметилфосфита благодаря наличию в равновесной системе таутомерной формы с трехвалентным атомом фосфора [132].



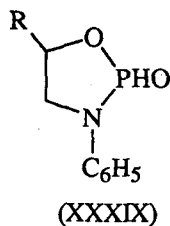
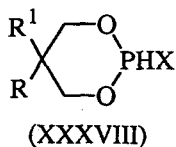
Необычность поведения диазоацетона в реакции с диэтилфосфитом и образование диэтилизопропенилфосфата отмечалась в работах [87, 133].



В отличие от ациклических диалкилфосфитов высокая реакционная способность циклофосфористых кислот, их сернистых и азотистых аналогов (XXXVI)—(XXXIX) в реакциях с диазометаном свидетельствует о большем смещении таутомерного равновесия кислот в сторону трехвалентной формы, что и определяет их кислотные свойства [134, 135].



R = H, CH<sub>3</sub>, X = O, S

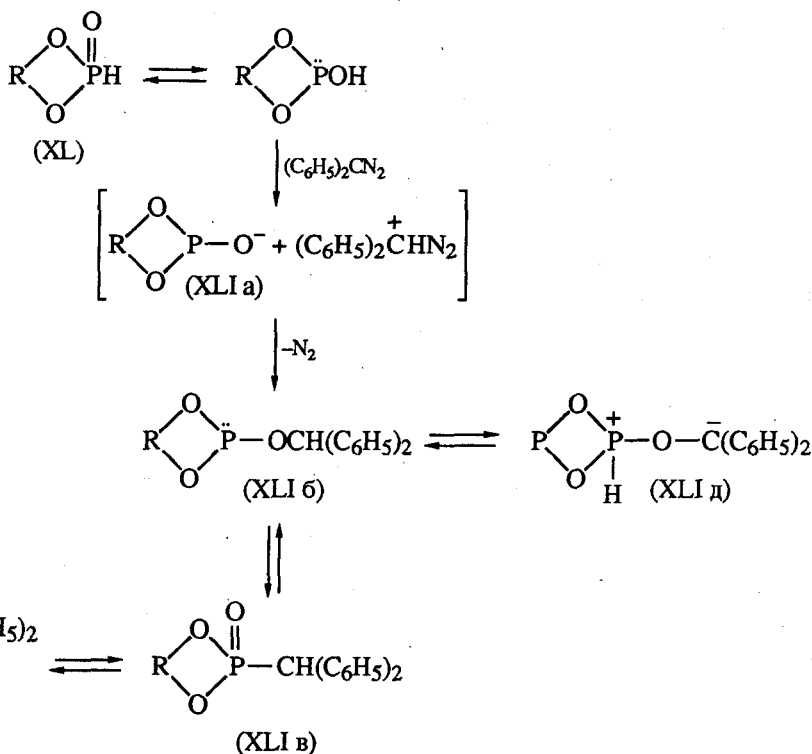


R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = H, X = O;

R = H, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, X = S

R = H, CH<sub>3</sub>

Так, при сливании эквимолекулярных количеств 2,3-бутилен-, пирокатехин- и неопентилфосфористых кислот (XL) с дифенилдиазометаном при 20—25°C происходит образование равновесной смеси продуктов (XLI б—д).



На основании совокупности всех экспериментальных данных и кинетических исследований реакции циклофосфористых кислот с дифенилдиазометаном установлено, что реакция осуществляется по двухстадийному механизму. На первой стадии происходит протонирование дифенилдиазометана с образованием ионной пары (XLI a),



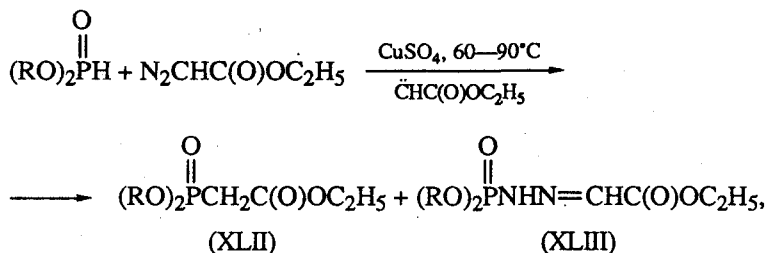
а на второй стадии — переход образующейся ионной пары в конечные продукты реакции (XLI б—д).

Таким образом, проведенные кинетические исследования свидетельствуют об общности механизмов реагирования циклических фосфористых кислот, циклических моно- и дитиофосфорных кислот [36, 37] и ациклических монотиокислот фосфора [22, 26] с диазосоединениями.

## 5. Реакции диалкил(тио)фосфитов с карбенами

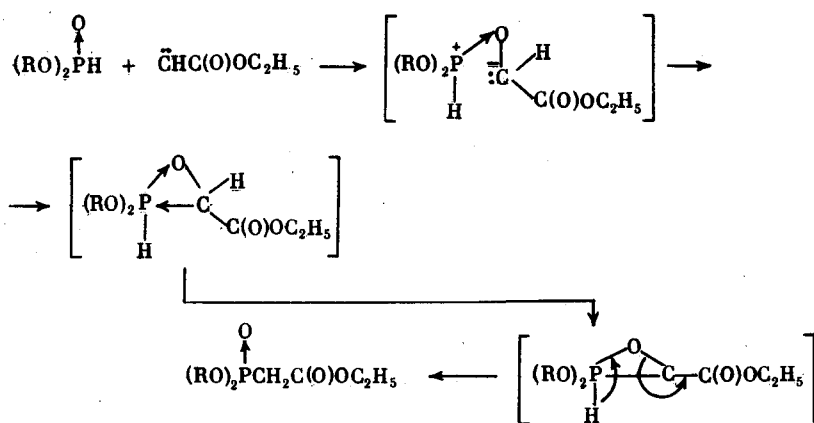
До начала 1960-х г. в литературе не было сведений о реакциях фосфорорганических соединений, имеющих в молекуле связь P—H с диазосоединениями в условиях генерирования карбенов.

Впервые в работах [12, 13] при катализируемом  $\text{CuSO}_4$  разложении диазоуксусного эфира в диалкилфосфитах получены с выходами 37—44% соответствующие диалкиловые эфиры фосфонукусных кислот (XLII) и небольшие количества (5—6%) диалкил-N-карбэтоксиметиленгидразидофосфатов (XLIII),  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ . Образование последних авторы представляют как результат взаимодействия диалкилфосфитов с еще не разложившимся диазоуксусным эфиром.



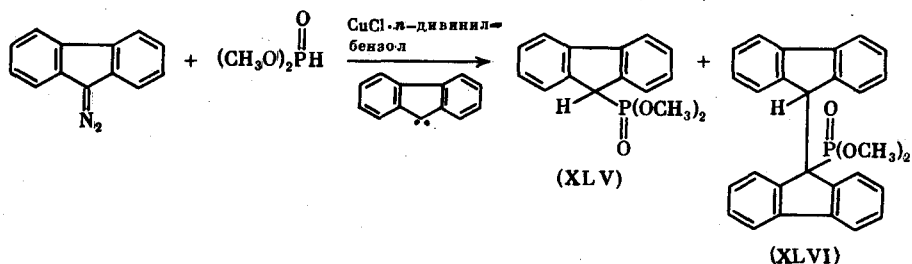
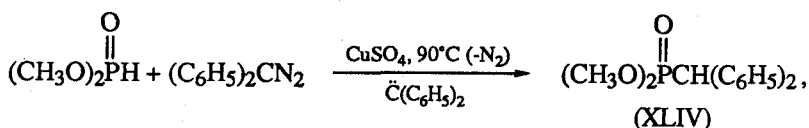
$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ .

Предложенная схема образования (XLII) включает в себя электрофильную атаку карбэтоксикарбена на кислород диалкилфосфита с последующим перераспределением связей в образовавшемся промежуточном комплексе [13].



Не менее вероятным, по мнению авторов, является предположение о возможности непосредственного внедрения карбэтоксикарбена по связи P—H.

Аналогично при термokatалитическом разложении дифенилдиазометана в диметилфосфите получен продукт P—H-внедрения — O,O-диметил(дифенилметил)фосфонат (XXIV) [136], а в случае диазофлуорена — аддукты (XLV) и (XLVI) [137].



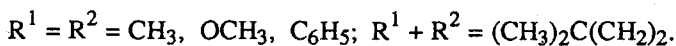
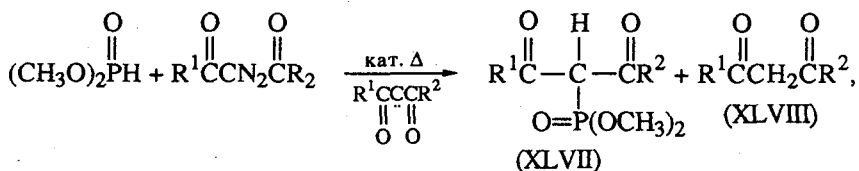
Аналогично протекает реакция с диазоинденом и 7-диазо-8-нафтенном [137].

Что касается диазодикарбонильных соединений, особенно диазодикетонов, которые, как известно, в процессе разложения способны к специфической перегруппировке Вольфа [138], то подавляя этот процесс или напротив, создавая условия для осуществления перегруппировки Вольфа, можно тем самым изменять направление реакций диазокетонов с ФОС.

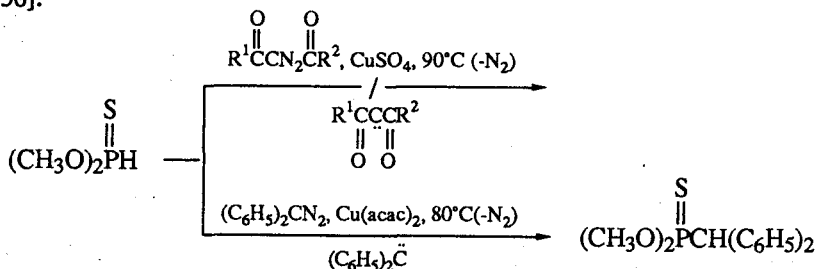
Установлено, что в условиях, способствующих протеканию перегруппировки Вольфа, выделить фосфорсодержащие продукты не удастся. Единственным продуктом реакции явился алкил(2-оксо-1,2-дифенил)пропионат [139].

С целью подавления перегруппировки Вольфа и возможности получения продуктов Р—Н-внедрения в работах [139—146] исследовано термokatалитическое разложение [139—142], прямой фотолиз [142] и фотосенсибилизированное разложение [142, 144—146] целого ряда 2-диазо-1,3-дикетонов в диалкил(тио)фосфитах.

Так, при термokatалитическом разложении 2-диазо-1,3-дикетонов ( $\text{CuSO}_4$  или ацетилацетонат меди;  $80\text{--}90^\circ\text{C}$ ) в диметилфосфите с выходами 16,5—46% были выделены 2-фосфонзамещенные 1,3-дикетоны (XLVII) — продукты внедрения соответствующего дикетокарбена в Р—Н-связь диметилфосфита и продукты восстановления дикетокарбенов (XLVIII). Реакция является общим способом С-фосфорилирования 1,3-дикарбонильных соединений.

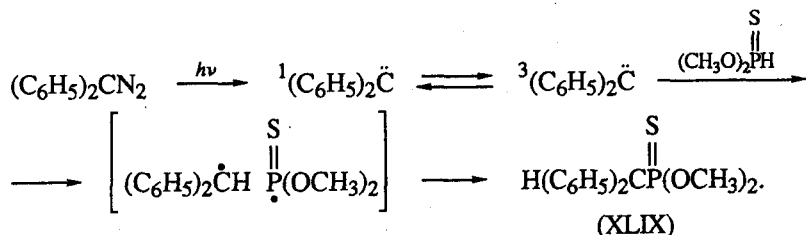


В случае диалкилтиофосфитов осуществить Р—Н-внедрение дикетокарбенов, полученных в аналогичных условиях, не удалось [142], в отличие от дифенилкарбена [136].

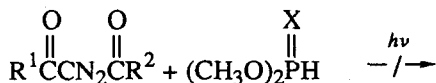


До недавнего времени в литературе не было сведений о внедрении фотохимически генерируемых карбенов в связь Р—Н.

Лишь в 1989 г. [136] прямым фотолизом дифенилдиазометана в диметилтиофосфите был получен продукт внедрения дифенилкарбена в Р—Н-связь — О,О-диметил(дифенилметил)тиофосфонат (XLIX), образование которого представлено по механизму рекомбинации радикальных пар, возникающих из триплетной формы дифенилкарбена [147].

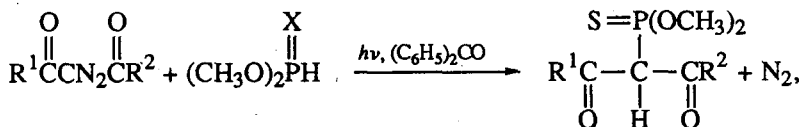


Для дикетокарбенов, полученных прямым фотолизом диазодикарбонильных соединений, в литературе отсутствуют данные о существовании их преимущественно в триплетной форме. Видимо, поэтому предпринятая в 1986 г. попытка получения продуктов Р—Н-внедрения оказалась неудачной [142].



$\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ;  $\text{R}^1 + \text{R}^2 = (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2$ ;  $\text{X} = \text{O}$ ,  $\text{S}$ .

Однако фотосенсибилизированным в присутствии бензофенона разложением 2-диазо-1,3-дикарбонильных соединений в диметил(тио)фосфите с выходами 6,5—3,9% были получены 2-(тио)фосфонзамещенные 1,3-дикарбонильные соединения — продукты Р—Н-внедрения [142, 144, 145].



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{OCH}_3$ ,  $\text{X} = \text{S}$ ;  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{OCH}_3$ ,  $\text{X} = \text{S}$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{X} = \text{O}$ ,  $\text{S}$ ;  
 $\text{R}^1 + \text{R}^2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2$ ,  $\text{X} = \text{S}$ .

Таким образом, на основании полученных результатов по реакциям фотохимически генерируемых дикетокарбенов в диалкил(тио)фосфитах авторами работ [142, 144] было сделано предположение, что при Р—Н-внедрении главным интермедиатом является триплетный карбен, что было подтверждено при изучении механизма Р—Н-внедрения карбенов методом химической поляризации ядер (ХПЯ  $^{31}\text{P}$ ) [145, 146].

Итак, на основании литературного материала по реакциям ФОС, имеющих в молекуле связь Р—Н, очевидно, что образование продуктов Р—Н-внедрения при взаимодействии диалкил(тио)фосфитов с диазосоединениями происходит в двух случаях: а) в условиях термokatалитического генерирования карбенов; б) при фотосенсибилизированном разложении диазодикарбонильных соединений, а с дифенилдиазометаном — в условиях прямого фотолиза из-за специфических свойств генерируемого дифенилкарбена.

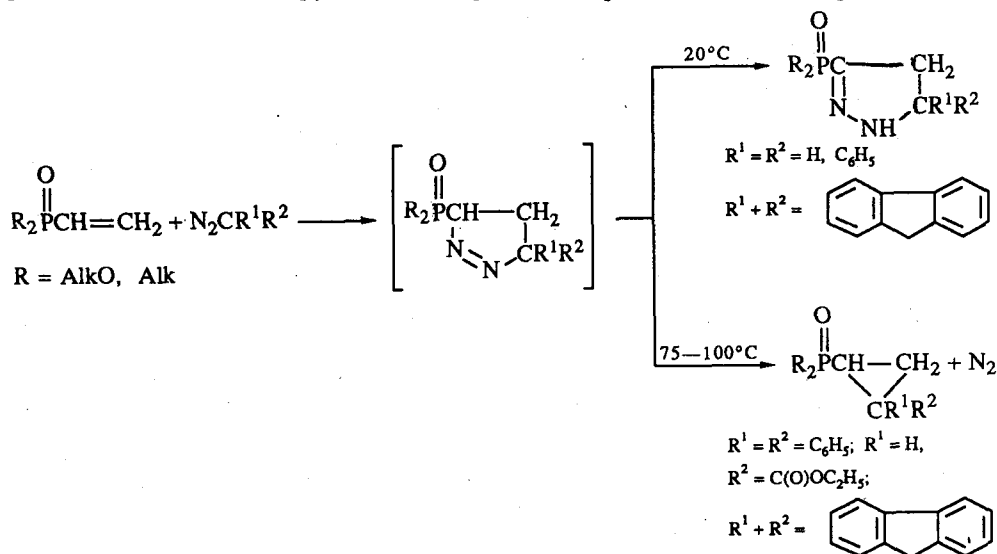
#### IV. РЕАКЦИИ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ И КАРБЕНОВ С ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ СИСТЕМАМИ, ИМЕЮЩИМИ КРАТНЫЕ СВЯЗИ

##### 1. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения диазосоединений и циклоприсоединения карбалкоксикарбенов к фосфорсодержащим системам с кратными связями

Цикл работ, посвященный всестороннему изучению реакций алифатических диазосоединений и карбенов с непредельными фосфорорганическими соединениями, с начала 1960-х гг. проводился казанской школой химиков-фосфороргаников [148—157, 159—161, 169—180] и представлен в обзоре [3]. Имеются работы и обзоры зарубежных авторов [4, 5, 158, 162—168, 181—193].

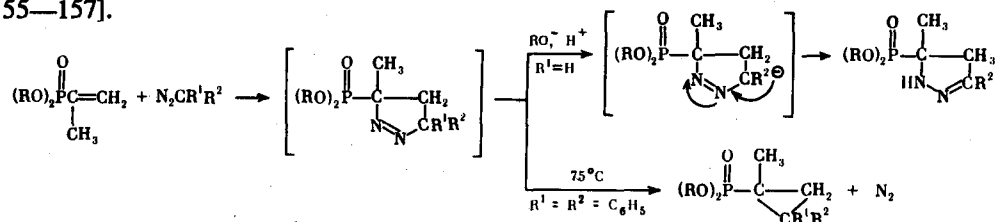
Исследование реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения диазосоединений представляло значительный интерес не только для выяснения реакционной способности непредельных ФОС, с чем связано направление реакций и характер образующихся продуктов, но и как возможный путь синтеза пятичленных гетероциклов.

Показано, что 1,3-диполярное циклоприсоединение диазометана, диазоуксусного эфира, дифенилдиазометана и диазофлуорена к диалкоксивинилфосфонатам [148—153] и дифенилдиазометана к окисям третичных винилфосфинов [154] протекает через промежуточное образование фосфорилированных 3- $\Delta^1$ -пиразолинов, которые в зависимости от условий эксперимента либо изомеризируются в фосфорилированные 3- $\Delta^2$ -пиразолины, либо элиминируют азот и переходят в производные циклопропана.

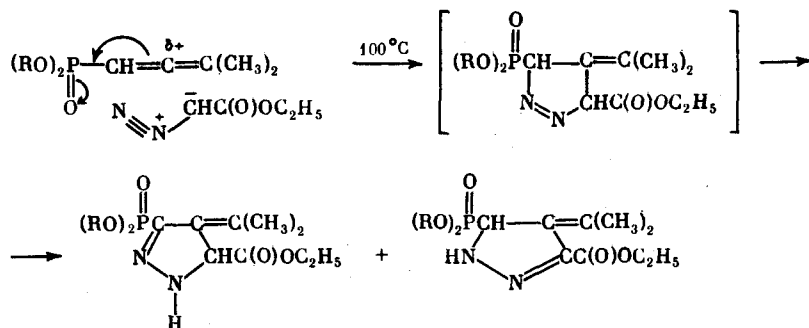


Аналогично по схеме 1,3-диполярного циклоприсоединения протекает взаимодействие диэтоксалилфосфоната и окиси диэтилаллилфосфина с диазоуксусным эфиром [148, 154].

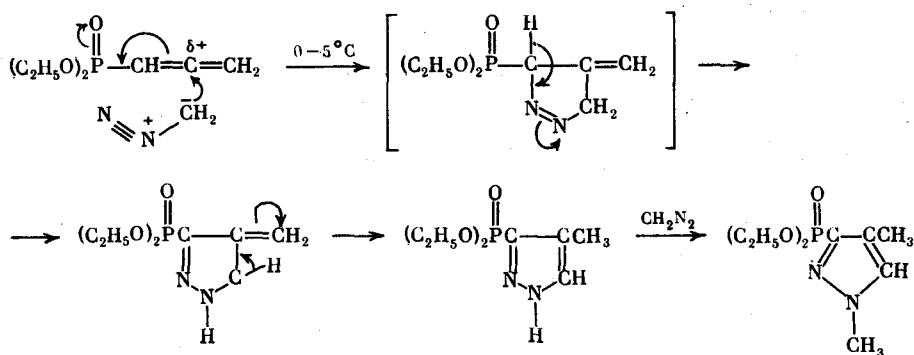
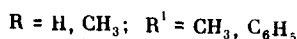
Диалкоксиизопропенилфосфонаты в результате 1,3-диполярного циклоприсоединения диазосоединений в зависимости от условий проведения эксперимента образуют либо фосфорилированные 5- $\Delta^2$ -пиразолины, либо производные циклопропана [155—157].



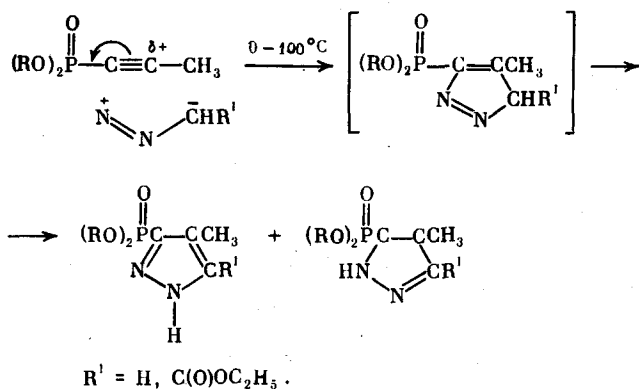
Взаимодействие диазоалканов с ФОС, имеющими кумулированные или сопряженные двойные связи, протекает также по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения по  $\alpha,\beta$ -двойной связи. Причем  $\gamma,\gamma$ -диметилалленилфосфонат с диазоуксусным эфиром образует смесь фосфорилированных 3(5)- $\Delta^2$ -пиразолинов с экзотическими изопропенильными группами [159].



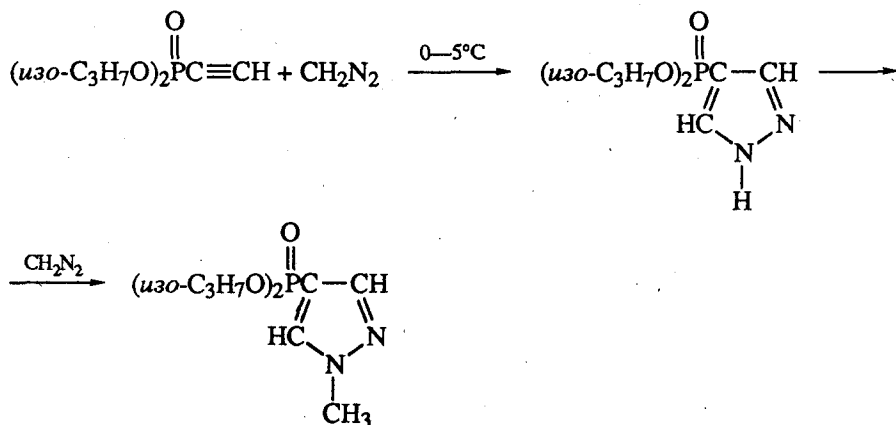
В случае реакции с диазометаном аналогичный продукт реакции — фосфорилированный 3- $\Delta^2$ -пиразолин в процессе разгонки полностью изомеризуется в 3-диэтоксифосфоно-4-метилпиразол, после N-метилирования диазометаном выделен 1,4-диметил-3-диэтоксифосфонопиразол [161].


$$\begin{array}{c}
 \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \\
 \parallel \quad | \quad | \\
 (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CRR}^1 \\
 | \\
 \text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5
 \end{array}
 + \text{CH}_2\text{N}
 \xrightarrow{0^\circ\text{C}, 12 \text{ h}}
 \begin{array}{c}
 \text{O} \\
 \parallel \\
 (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P} \cdots \text{N} \\
 \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO} \quad \text{CH}=\text{CRR}^1
 \end{array}
 + 
 \begin{array}{c}
 \text{N} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{O})\text{C} \cdots \text{C} \\
 \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\
 (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P} \quad \text{CH}=\text{CRR}^1 \\
 \parallel \\
 \text{O}
 \end{array}$$


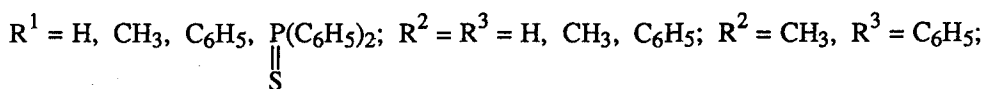
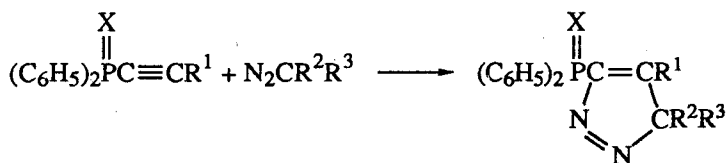
В работах [159, 161] описано 1,3-диполярное циклоприсоединение диазоуксусного эфира и диазометана по тройной связи диалкоксипропинилфосфонатов. В результате реакции получена смесь изомерных 3(5)-диалкоксифосфоно-4-метил-5(3)-(карбэтокси)пиразолов.



Диизопропоксиэтинилфосфонат с избытком диазометана образует только 3-диизопропоксифосфоно-1-метилпиразол [163].

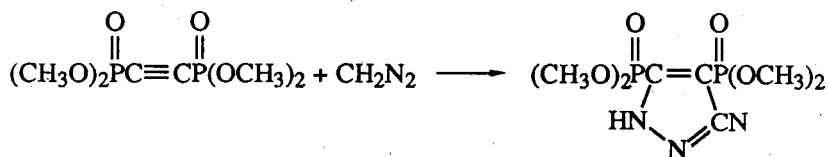


Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения диазометана, диазопропана, дифенилдиазометана, метилфенилдиазометана к алкинилдифенил(тио)фосфиноксидам и алкинил-бис-(дифенилтиофосфин)оксидам протекают также по тройной связи с образованием 5-[дифенил(тио)фосфинил]-3Н-пиразолов [4, 164].

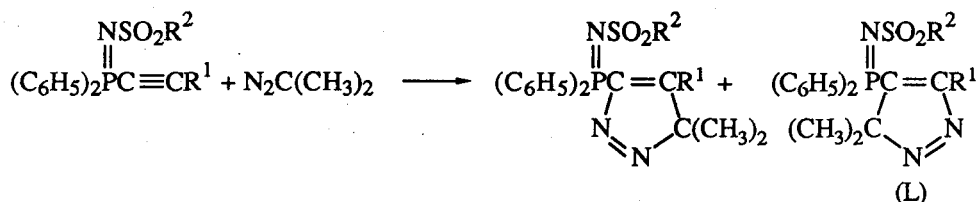


X = O, S.

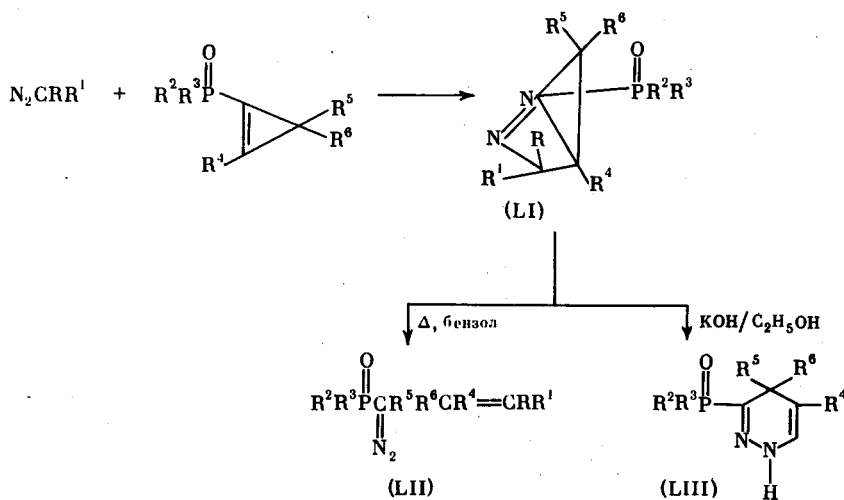
Аналогично протекает реакция тетраметилацетилендифосфоната с диазометаном [165].



Алкинилсульфимидодифенилфосфинат с диазопропаном образует либо смесь изомерных 3Н-пиразолов (если  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ), либо циклоприсоединение протекает региоспецифично, только с образованием циклоаддукта (L) (если  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$ ;  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $n\text{-FC}_6\text{H}_4$ ,  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  [164]. Фосфининная связь остается нереакционноспособной.



В работах Регитца с соавт. [166, 167] изучены реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения диазосоединений к фосфорилированным циклопропенилфосфонатам и циклопропенилфосфиноксидам. Показано, что реакции протекают региоспецифично с образованием гомопиразолфосфонатов (LI), причем образовавшийся циклоаддукт изомеризуется при нагревании либо в аллилфосфорилдiazометан (LII), либо в 3-фосфорилированный 1,4-дигидропиридазин (LIII) в присутствии в качестве катализатора сильного основания.



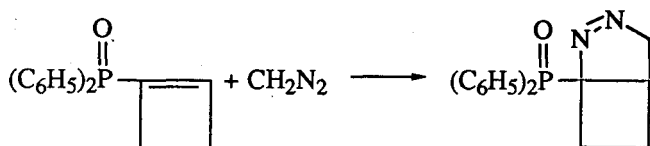
$\text{R} = \text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R} = \text{H}, \text{R}^1 = \text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ ;

$\text{R} + \text{R}^1 =$   $; \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3\text{O}, \text{C}_6\text{H}_5$ ;

$\text{R}^4 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ;  $\text{R}^5 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;

$\text{R}^6 = \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3$

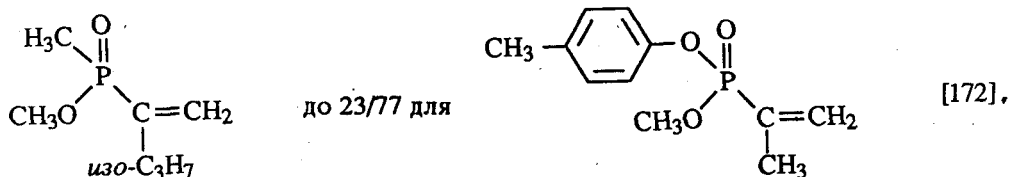
1-Циклобутенилдифенилфосфиноксид с diazometаном образует  $\Delta^1$ -пиразолин-фосфиноксид [168]



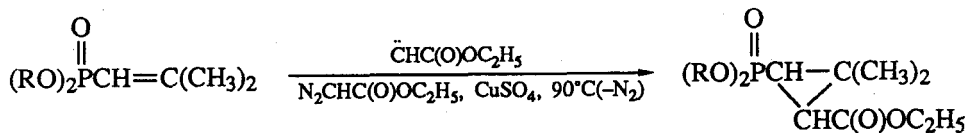
Подтверждение механизма 1,3-дипольного циклоприсоединения как одностадийного многоцентрового процесса с циклическим переносом электронов получено при изучении кинетики реакции циклоприсоединения диазоуксусного эфира к алленилфосфонатам и алленилфосфиноксидам [169], а дифенилдиазометана к винилфосфонатам и винилфосфиноксидам [170, 171].

Для реакций 1,3-дипольного циклоприсоединения диазоалканов к фосфорсодержащим диполярофилам с хиральным атомом фосфора, протекающих по многоцентровому синхронному механизму, важным условием является взаимная ориентация 1,3-диполя и диполярофила в переходном состоянии. Стереохимическая направленность таких реакций изучена на винилфосфонатах и -фосфинатах, их  $\alpha,\beta$ -замещенных производных [172—176], а также алленил- и ацетинилфосфонатах [177].

Показано, что стереоспецифичность реакций, определяемая диастереомерным составом изомеров 3-фосфорилированных  $\Delta^1$ -пиразолинов (%*трео*/*эритро*-форм) зависит как от ближайшего пространственного окружения хирального центра, так и от эффективного объема заместителей при двойной связи. Подход молекулы диазоалкана с менее экранированной стороны будет определять преимущественное образование *трео*-диастереомера, а с противоположной стороны — *эритро*-диастереомера. Например, отношение *трео*/*эритро*-диастереомеров варьируется от 90/10 для



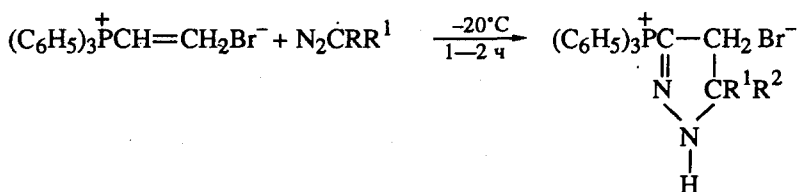
Реакции циклоприсоединения карбалоксикарбенов к эфирам винил- и аллилфосфоновой и винилфосфорной кислот протекают по карбеновому механизму с образованием циклопропановых производных. Установлена прямая зависимость реакционной способности от нуклеофильности двойной связи [148, 151, 178, 179, 180].



Реакции фосфониевых солей, содержащих кратные связи с диазосоединениями, также являются реакциями 1,3-дипольного циклоприсоединения. В работах [5, 168, 181—183] показано, что конечный результат реакции зависит от строения фосфониевой соли и диазосоединения.

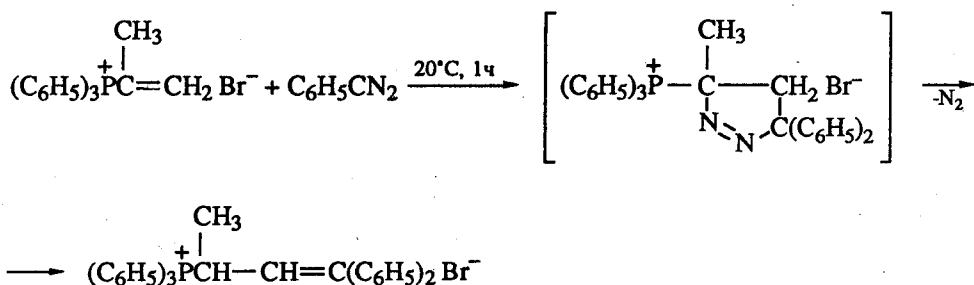
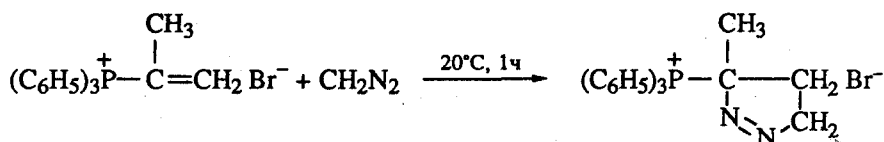
Бромистый винилтрифенилфосфоний образует с количественным выходом 3-трифенилфосфоний- $\Delta^2$ -пиразолин бромид [181, 182].





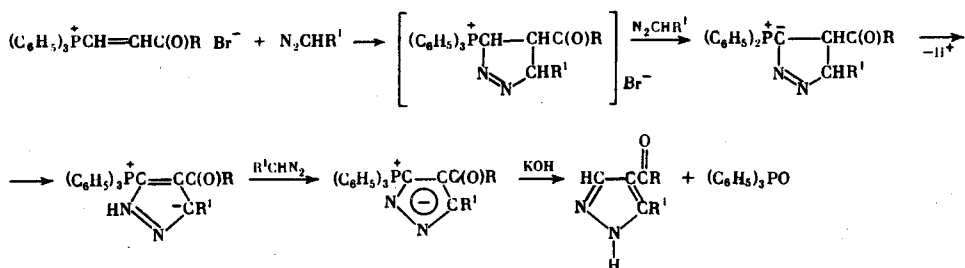
$\text{R} = \text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R} = \text{H}, \text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ .

Изопропенилтрифенилфосфоний бромид с диазометаном образует 5-трифенилфосфоний- $\Delta^1$ -пиразолин бромид, а в случае реакции с дифенилдиазометаном в тех же условиях аналогичный продукт реакции оказался нестабильным и после выделения азота образует замещенный бромистый аллилтрифенилфосфоний [182].



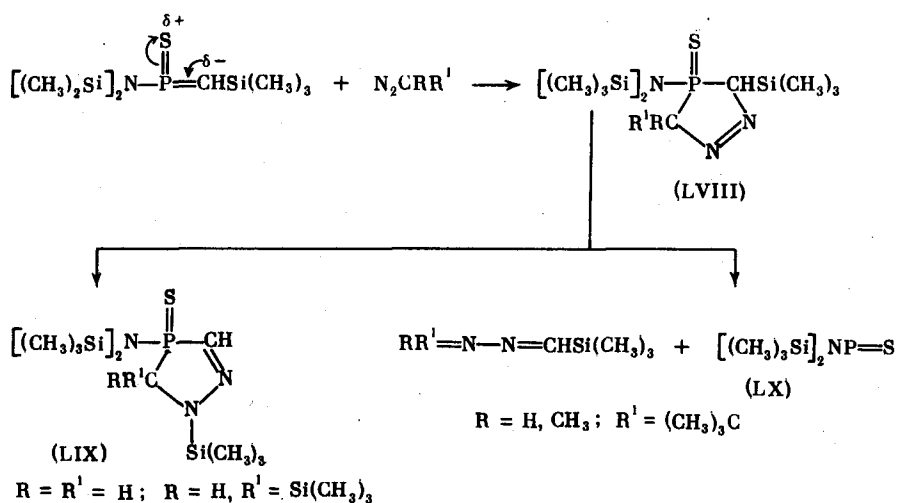
Интересно, что  $\beta$ -замещенные винил- и аллилтрифенилфосфоний бромиды не вступают в реакции с диазоалканами [182]. В то же время введение ацильной группы в молекулу бромистого винилтрифенилфосфония приводит к изменению реакционной способности.

Хотя циклоприсоединение диазометана и диазоуксусного эфира к бромистому  $\beta$ -ацилвинилтрифенилфосфонию и протекает через стадию образования промежуточного 5-трифенилфосфоний- $\Delta^1$ -пиразолина, но в качестве продукта реакции выделен фосфорсодержащий илд (LIV), который при щелочном гидролизе превращается в 4-ацилпиразол [183].

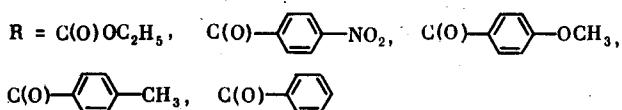
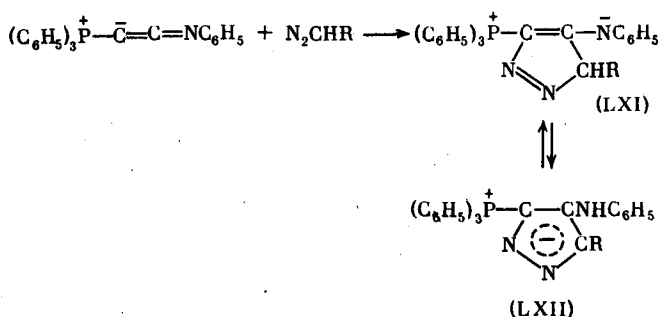


При взаимодействии бромистого  $\beta$ -ацилвинилтрифенилфосфония с диазоацетофеноном выделен 3,5-диацилпиразол [183].

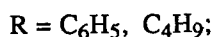
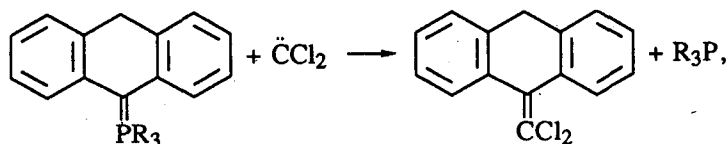


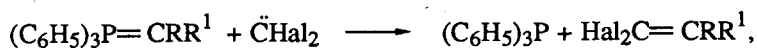


Реакция N-фенилиминокетенилидентрифенилфосфорана с диазосоединениями протекает как 1,3-диполярное циклоприсоединение с образованием фосфорилированного пиразолинового производного (LXI), находящегося в таутомерном равновесии с фосфорилированным имидопиразолом (LXII) [189].



Взаимодействие фосфорсодержащих илидов с дигалогенкарбенами протекает в большинстве случаев с образованием соответствующих олефинов и фосфинов и осуществляется, как предполагают, в результате электрофильной атаки дигалогенкарбеном отрицательно заряженного атома углерода илида фосфора [190—192]. По этой схеме протекают реакции флуоренилидентрифенил(бутил)фосфорана и фосфорсодержащих илидов, имеющих различные электроноакцепторные группы [190—192].



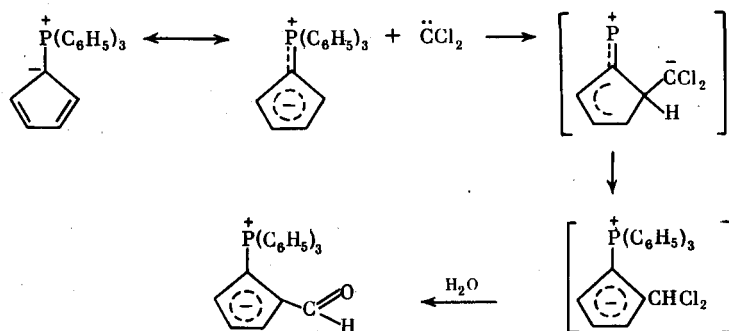

$$\text{Hal} = \text{Cl}; \text{R} = \text{H}, \text{R}^1 = \text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5; \text{R} = \text{CH}_3, \text{R}^1 = \text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5;$$
$$R = R^1 = C(O)OC_2H_5; R = C(O)OC_2H_5, R^1 = C_6H_5; 4-ClC_6H_4, 4-CH_3C_6H_4,$$

4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;

Hal = F; R = H, R<sup>1</sup> = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>; R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R = R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>;

$$R + R^1 = (CH_2)_4, (CH_2)_5.$$

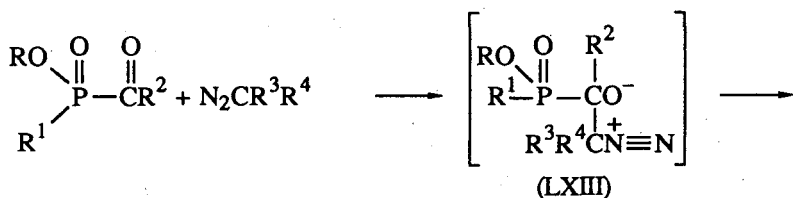
Иначе реагирует циклопентадисилидентрифенилфосфоран, образуя с дихлоркарбеном, генерированным из хлороформа и *трет*-бутилата калия при 0°C, моноформильное производное — трифенилфосфоний-2-формилциклопентадисилид [193].

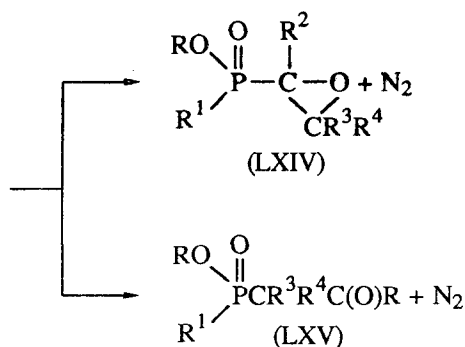


### 3. Реакции диазоалкапов с кетофосфорильными соединениями и фосфорилизотиоцианатами

Имеющиеся в литературе сведения по реакционной способности фосфорорганических соединений, имеющих карбонильную группу, по отношению к алифатическим диазосоединениям ограничиваются в основном работами Пудовика и соавт. [194, 197—199, 202—204]. Поскольку в обзоре [6] и обзорном докладе [200] детально представлены результаты исследований, мы ограничились лишь их кратким рассмотрением.

Авторы показали, что взаимодействие  $\alpha$ -кетофосфонатов и  $\alpha$ -кетофосфинатов с диазосоединениями в зависимости от характера заместителя у карбонильной группы и природы диазосоединения протекает с образованием или фосфорилированных оксирановых производных (LXIV), или  $\beta$ -кетофосфонатов и  $\beta$ -кетофосфинатов — продуктов внедрения в Р—С-связь исходного ФОС (LXV) [194—200].



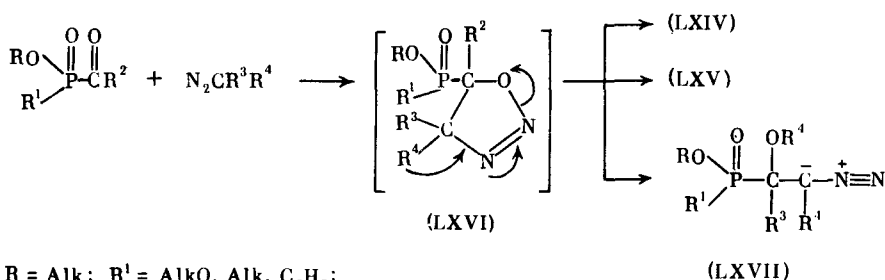


$\text{R} = \text{Alk}$ ;  $\text{R}^1 = \text{AlkO}, \text{Alk}, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_4$ ;

$\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}^3 = \text{H}, \text{R}^4 = \text{CH}_3$ .

Образование продуктов реакции (LXIV) и (LXV) объясняют согласно общепринятому механизму для реакций диазоалканов с карбонилсодержащими соединениями [201] через стабилизацию промежуточного биполярного иона (LXIII).

Однако авторы [194] не исключают и механизм 1,3-диполярного циклоприсоединения с образованием промежуточного 1,2,3-оксидиазолинового производного (LXVI), которое в зависимости от замещения у атома C(4) кольца либо распадается с выделением азота и образованием продуктов (LXIV) и (LXV), либо изомеризуется с образованием фосфорсодержащего диазосоединения (LXVII)

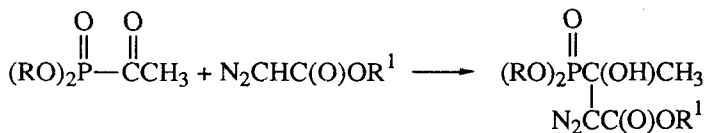


$\text{R} = \text{Alk}$ ;  $\text{R}^1 = \text{AlkO}, \text{Alk}, \text{C}_6\text{H}_5$ ;

$\text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{X} = \text{C}_6\text{H}_4$ ;

$\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}^3 = \text{H}, \text{R}^4 = \text{CH}_3$ .

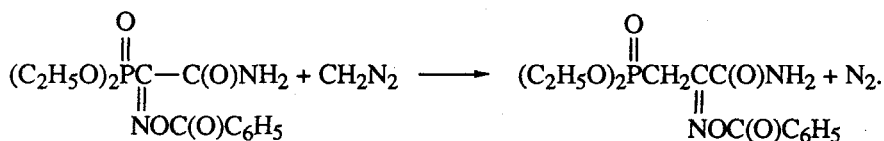
Интересно, что аддукт, подобный (LXVII) был получен при взаимодействии эфиров диазоуксусной кислоты с ацетилфосфонатами.



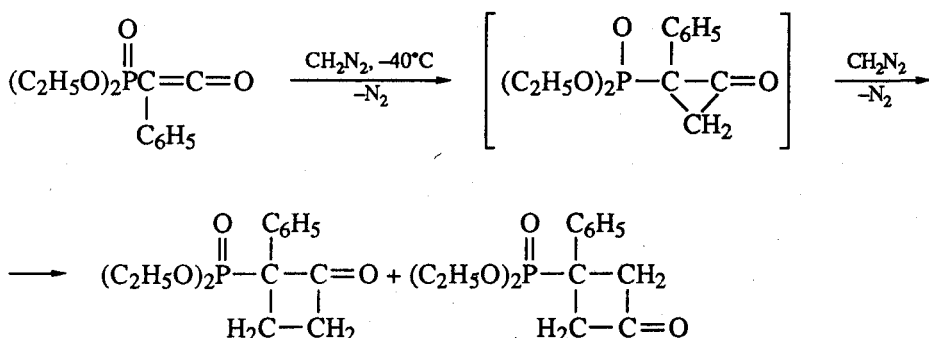
$\text{R} = \text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ .

Ни продукта оксирановой структуры (LXIV), ни продукта P—C-внедрения (LXV) в реакционной смеси обнаружено не было [202—204].

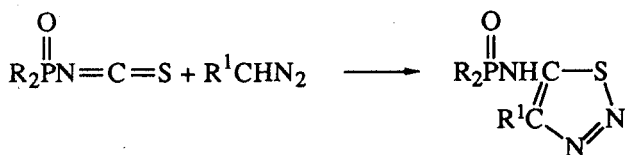
Аналогично α-кетопосфорилным соединениям реакция ацилоксиминофосфоната с диазометаном приводит к продукту P—C-внедрения метиленовой группы [205].



Взаимодействие диэтилфосфонофенилкетена, являющегося весьма реакционно-способным соединением, с избытком диазометана протекает не по карбонильной, а по кратной С=С-связи, через стадию образования реакционноспособного фосфорилированного циклопропанона с образованием смеси изомерных фосфорилированных циклобутанов [206].



В литературе имеется одна работа [207], где показано, что фосфорилированные изотиоцианаты вступают в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения диазометана и фенилдиазометана с образованием соответствующих 5-[N-фосфорил]-амино-1,2,3-тиадиазолов.



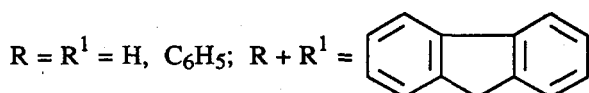
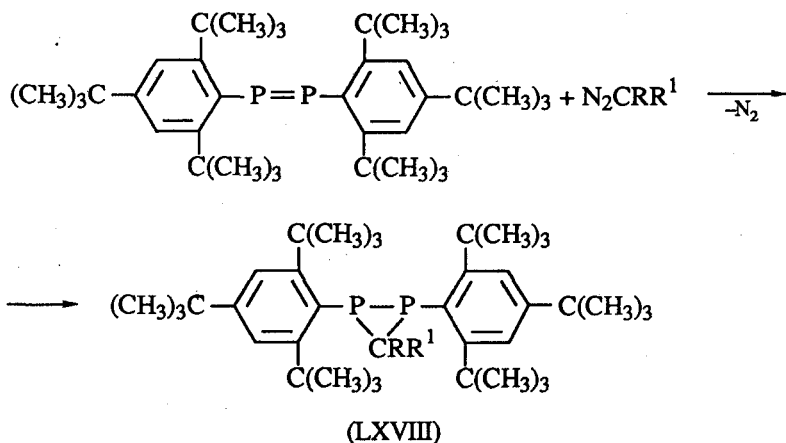
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3; \text{R}^1 = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5.$

## **V. ПРОИЗВОДНЫЕ ДВУХ- И ОДНОКООРДИНИРОВАННОГО АТОМА ФОСФОРА В РЕАКЦИЯХ С ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ И КАРБЕНАМИ**

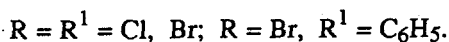
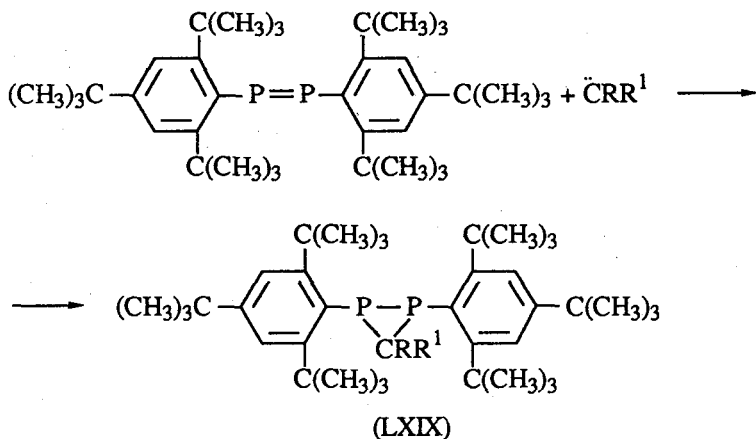
### **1. Взаимодействие диазосоединений и карбенов с ациклическими производными двух- и однокоординированного атома фосфора**

В реакциях с диазосоединениями и карбенами изучены ациклические производные двухкоординированного атома фосфора, имеющие связи:  $-\text{P}=\text{P}-$ ,  $-\text{P}=\text{C}-$ ,  $-\text{P}=\text{N}-$ .

Стабильные дифосфираны (LXVIII) получены циклизацией производного двухкоординированного атома фосфора — дифосфена с диазометаном при  $0^\circ\text{C}$  [208], а с дифенилдиазометаном и диазофлуореном при нагревании и УФ-облучении [209].

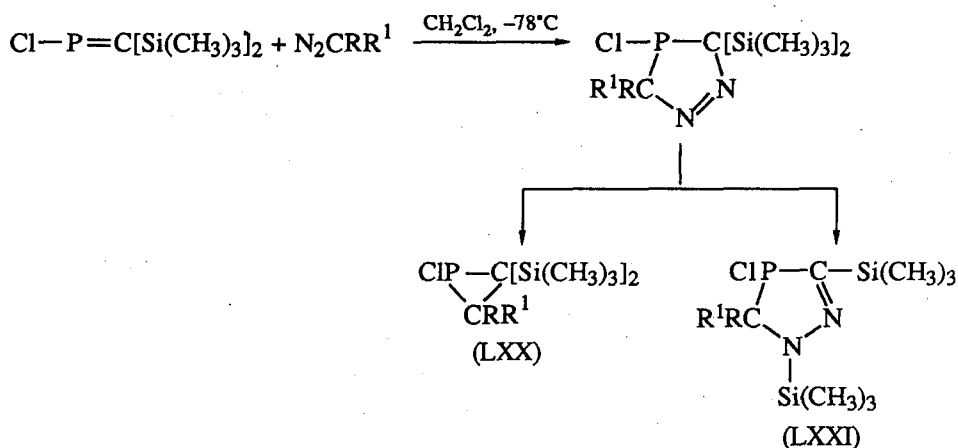


Предположение о карбеновом механизме образования (LXVIII) в условиях генерирования дифенил- и флуоренилиденкарбенов (УФ-облучение) подтвердилось тем, что дифосфираны (LXIX) образуются из дифосфена и дихлор-, дибром-, фенилбромкарбенов [209].

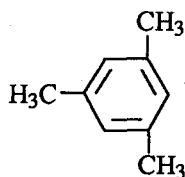


Взаимодействие Р-хлорфосфаалкенов с диазосоединениями, за исключением металлоорганических производных диазометана, протекает как реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения по кратной  $\text{P}=\text{C}$ -связи Р-хлорфосфаалкена [210—212]. Показано, что природа образующегося продукта реакции зависит от структуры диазосоединения и Р-хлорфосфаалкена.

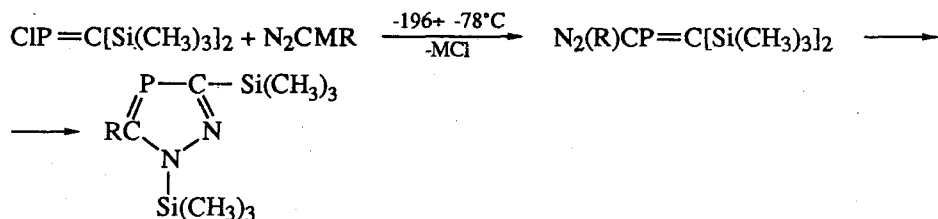
Так, реакция 1-хлор-2-бис-(триметилсилил)-1-фосфаалкенов как с моно-, так и с дизамещенными производными диазометана протекает уже при очень низкой температуре с образованием нестабильных  $\text{3H-1,2,4-}$ диазафосфоленов, которые при комнатной температуре или разлагаются с отщеплением азота и образованием 1-хлорфосфиранов (LXX), или в результате миграции триметилсилильной группы переходят в 4,5-дигидро-1,2,4-диазафосфолены (LXXI) [212].



$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3; \text{R}^1 = \textit{mpem}\text{-C}_4\text{H}_9; \text{R} = \text{H}, \text{R}^1 = \text{Si}(\text{CH}_3)_3,$

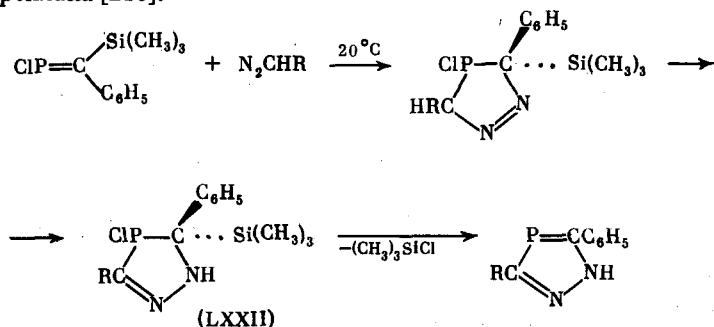


Совершенно иначе реагируют металлоорганические производные диазометана. Реакция протекает с сохранением  $\text{P}=\text{C}$ -связи исходного 1-хлор-2-бис-(триметилсилил)-1-фосфаалкена и образованием фосфавинилдизоалкана, который при последующем нагревании циклизуется в 1,2,4-диазафосфол [213].



$\text{M} = \text{Li}, \text{HgC}(\text{N}_2)\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3; \text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3, 2, 4, 6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2, \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}.$

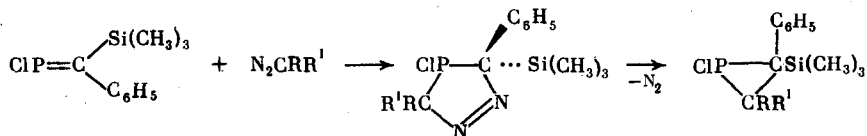
Монозамещенные производные диазометана с 1-хлор-2-фенил-2-триметилсилил-1-фосфаалкеном при комнатной температуре образуют 1-Н-1,2,4-диазафосфолы через промежуточный циклоаддукт (LXXII) с последующим элиминированием триметилхлорсилана [210].



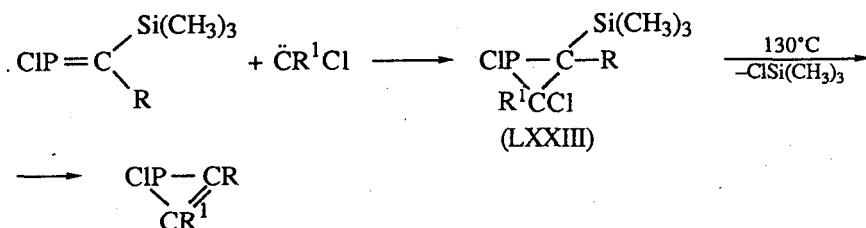
$\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5, \text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5.$



Однако реакция с дизамещенными производными диазометана протекает с образованием только 1-хлорфосфиранов [211].

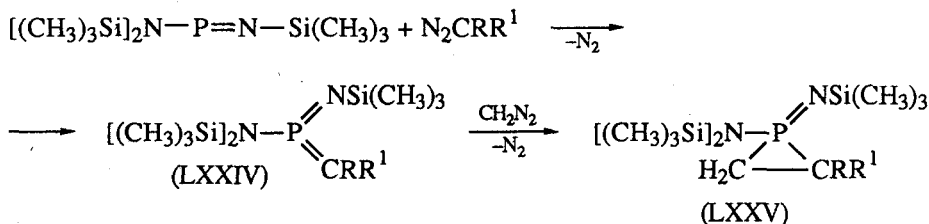


Недавно описано взаимодействие Р-хлорфосфаалкенов с фенол- и феноксихлоркарбенами [214]. Получены аналогичные 1-хлорфосфираны (LXXIII), при термическом разложении которых происходит элиминирование триметилхлорсилана и образование 1-хлор-1Н-фосфиранов.



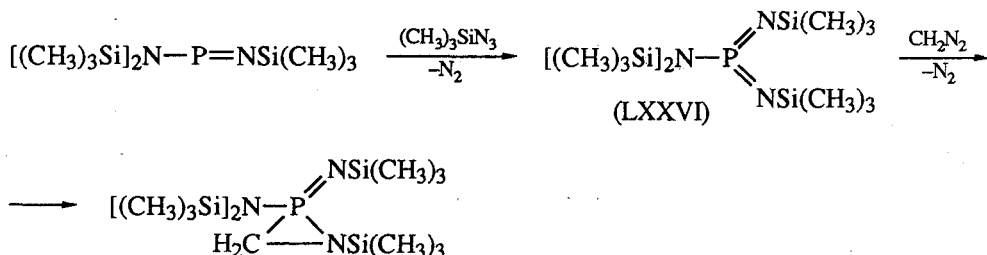
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{Si(CH}_3)_3; \text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}.$

В отличие от Р-хлорфосфаалкенов силилированные amino-иминофосфаны реагируют с диазосоединениями не по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения, а с сохранением  $\text{P}=\text{N}$ -связи и образованием стабильных диалидных структур. Так, взаимодействие бис-(триметилсилил)аминотриметилсилилиминофосфана с диазоалканами приводит к образованию бис-(триметилсилил)аминотриметилсилилиминофосфоранов (LXXIV), при последующей реакции которых с диазометаном, протекающей как 1,2-циклоприсоединение, образуются бис-(триметилсилил) триметилсилилимино- $\lambda^5$ -фосфираны (LXXV) [215—217].

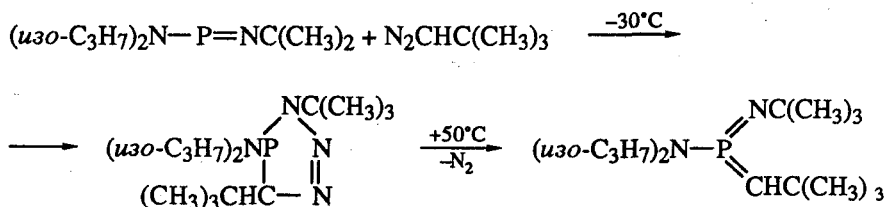


$\text{R} = \text{CH}_3, \text{H}; \text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}(\text{CH}_3)_3.$

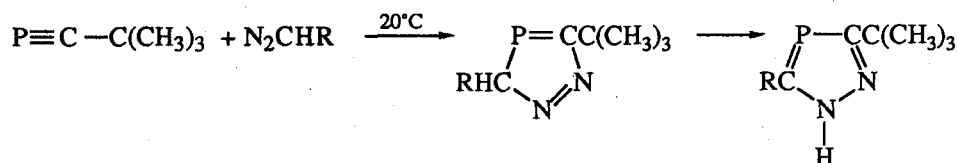
1,2-Циклоприсоединение диазометана по одной из  $\text{P}=\text{N}$ -связей amino-дииминофосфорина (LXXVI) приводит к образованию 1,2- $\lambda^5$ -азафосфоридина [215].



Амино-иминофосфоран образуется также и при взаимодействии диизопропиламино-*трет*-бутилиминофосфана с *трет*-бутилдиазопропаном. Предполагают, что реакция осуществляется как 1,3-диполярное циклоприсоединение по P=N-связи с образованием циклоаддукта и последующим элиминированием азота при повышении температуры [218].



Имеется сообщение о взаимодействии диазосоединений с производными однокординированного атома фосфора [219]. В результате 1,3-диполярного циклоприсоединения к фосфаалкину образуются 1Н-1,2,4-диазафосфолы.



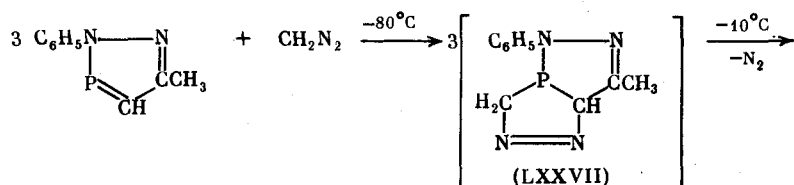
R = H, CH<sub>3</sub>, *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C(O)OCH<sub>3</sub>.

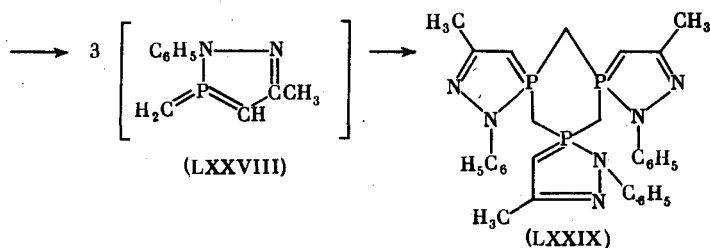
## 2. Взаимодействие диазосоединений и карбенов с циклическими производными двухкоординированного атома фосфора

Реакции пятичленных циклических производных двухкоординированного атома фосфора с диазосоединениями изучены Арбузовым Б.А. с сотр. на примере замещенных 1,2,3-диазафосфолов, и показано, что конечный результат реакции в значительной степени зависит от строения обоих исходных реагентов и условий проведения эксперимента [220—241].

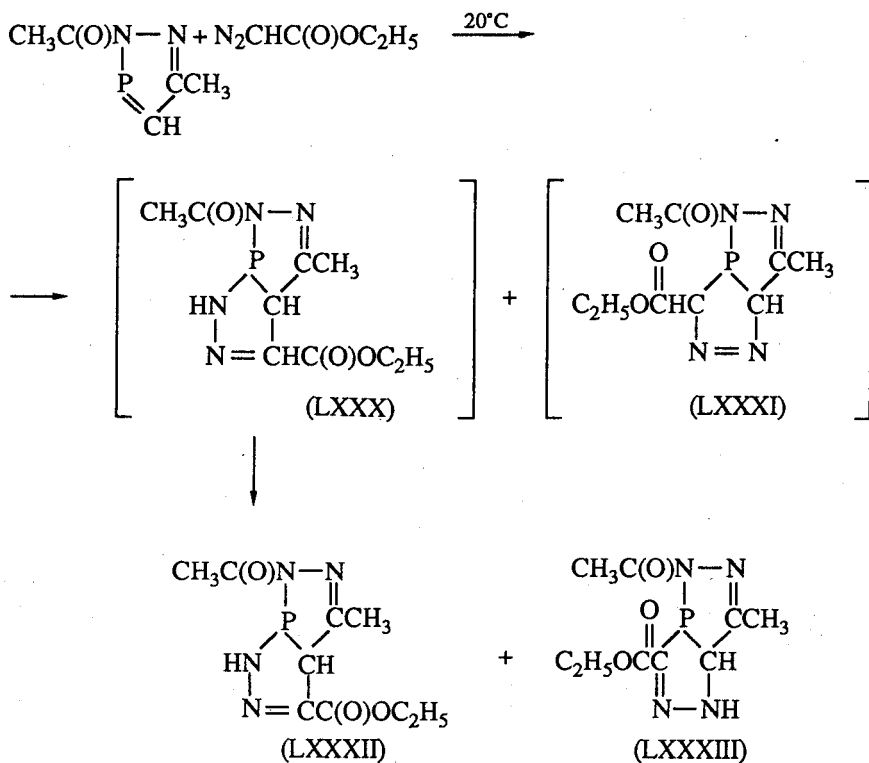
Так, диазометан при комнатной температуре легко реагирует с 2-фенил-5-метилдиазафосфолом с выделением азота и образованием аддукта, имеющего строение тримера (LXXIX) [220].

Как было установлено позже [221], эта реакция протекает через образование неустойчивого (2+3)-циклоаддукта (LXXVII), имеющего пиразолиновую структуру, с последующим элиминированием азота, образованием реакционноспособного фосфорного дилида (LXXVIII) и последующей его тримеризацией.





В отличие от реакции с диазометаном взаимодействие 2-ацетил-5-метил-1,2,3-диазафосфола с диазоуксусным эфиром протекает без выделения азота по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения, и независимо от природы растворителя образуется смесь соединений (LXXX) и (LXXXI), изомеризирующихся в производные  $\Delta^2$ -фосфapiразолина (LXXXII) и (LXXXIII) соответственно [222].



2-Ацетил-5-метил-1,2,3-диазафосфол по-разному реагирует с диазоацетоном в зависимости от температурных условий проведения эксперимента [221]. При комнатной температуре реакция идет с выделением азота и образованием тримера, аналогичного по структуре (LXXIX). При 10°C реакция протекает без выделения азота и аналогично реакции с диазоуксусным эфиром образуется смесь изомерных производных  $\Delta^2$ -фосфapiразолина.

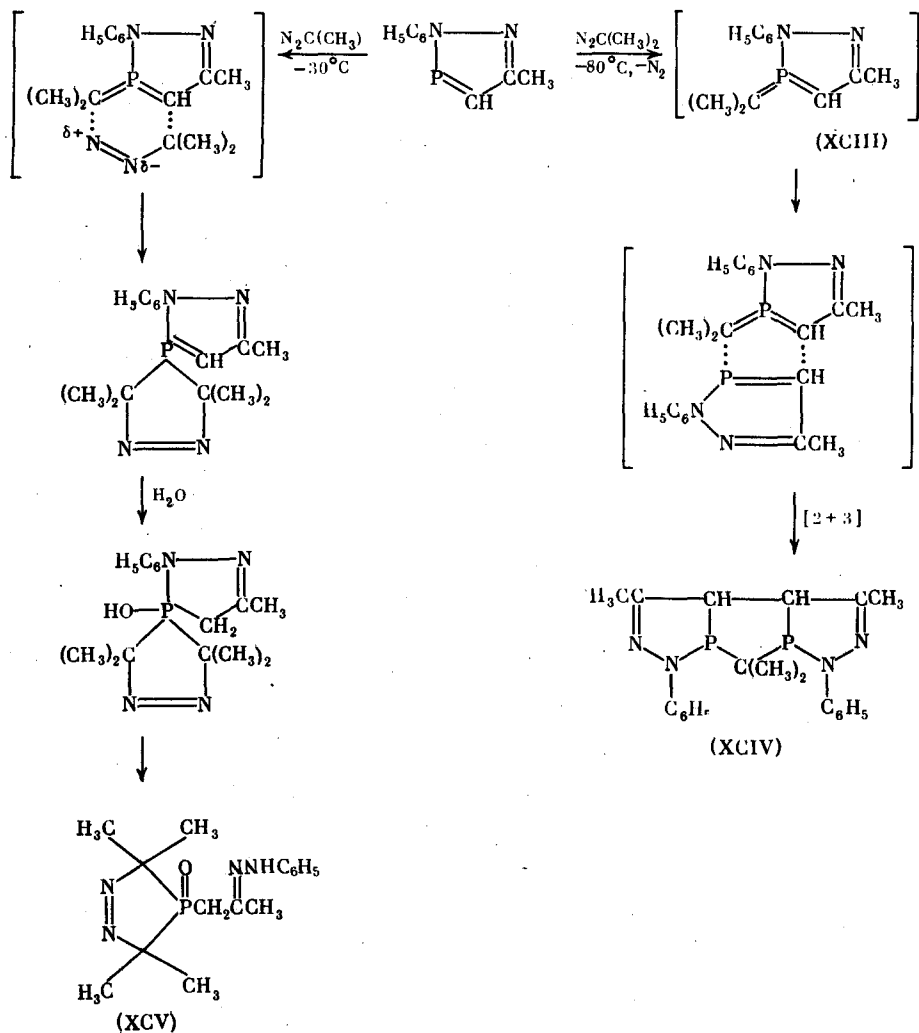
Интересными оказались реакции 2-ацетил-5-метилдиазафосфола с 9-диазофлуореном, протекающие по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения [220, 223]. Так, при комнатной температуре в пентане и гексане происходит образование  $\Delta^1$ -фосфapiразолинового производного (LXXXIV), которое в хлороформе при комнатной температуре превращается в бициклический фосфиран (LXXXV), а при 30—40°C через стадию образования дилидной структуры (LXXXVI) — в тример илида диазафосфола (LXXXVII).



$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3\text{C(O)N}-\text{N} \\
 \quad \quad \quad | \quad \quad \quad || \\
 \quad \quad \quad \text{P} \quad \quad \quad \text{CCH}_3 \\
 \quad \quad \quad // \quad \quad \quad / \\
 \quad \quad \quad \text{CH}
 \end{array}
 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHN}_2 \xrightarrow{-15^\circ\text{C}}
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_3\text{C(O)N}-\text{N} \\
 \quad \quad \quad | \quad \quad \quad || \\
 \quad \quad \quad \text{P} \quad \quad \quad \text{CCH}_3 \\
 \quad \quad \quad / \quad \quad \quad | \\
 \text{H(C}_6\text{H}_5\text{)C} \quad \quad \quad \text{CH} \\
 \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\
 \quad \quad \quad \text{N}=\text{N}
 \end{array}
 \xrightarrow{\quad}
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_3\text{C(O)N}-\text{N} \\
 \quad \quad \quad | \quad \quad \quad || \\
 \quad \quad \quad \text{P} \quad \quad \quad \text{CCH}_3 \\
 \quad \quad \quad / \quad \quad \quad | \\
 \text{H}_5\text{C}_6\text{C} \quad \quad \quad \text{CH} \\
 \quad \quad \quad || \quad \quad \quad | \\
 \quad \quad \quad \text{N}-\text{NH}
 \end{array}
 \quad \text{(LXXXIX)}$$
$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3\text{C(O)N}-\text{N} \\
 \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\
 \quad \quad \quad \text{P} \quad \quad \text{C}=\text{CH}_3 \\
 \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\
 \quad \quad \quad \text{CH}
 \end{array}
 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHN}_2 \xrightarrow[\text{-N}_2]{0^\circ\text{C}} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C(O)N}-\text{N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{P} \quad \quad \text{C}=\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{H(C}_6\text{H}_5\text{)C} \quad \text{CH} \end{array} \right] \quad (\text{XCI})$$
  

$$\longrightarrow \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C(O)N}-\text{N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{P} \quad \quad \text{C}=\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{H(C}_6\text{H}_5\text{)C} \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C(O)CN} \quad \text{P} = \text{CH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{N} = \text{C}=\text{CH}_3 \end{array} \right] \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H}_3\text{CC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CCH}_3 \\ \quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{N} \quad \text{P} \quad \text{P} \quad \text{N} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{N} \quad \text{CH} \quad \text{N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{CC(O)} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C(O)CH}_3 \end{array} \quad (\text{XCII})$$

Рентгеноструктурным анализом установлено, что в результате реакции 2-фенил-5-метил-1,2,3-диазафосфола с диазпропаном, протекающей с выделением азота при глубоком охлаждении, образуется бифосфорный трицикл (XCIV), аналогичный по строению (XCII) [235—238]. Образование (XCIV), очевидно, происходит в результате 1,3-дипольного циклоприсоединения промежуточно образующегося реакционно-способного фосфорного дицикла (XCIII), выступающего в качестве диполя.

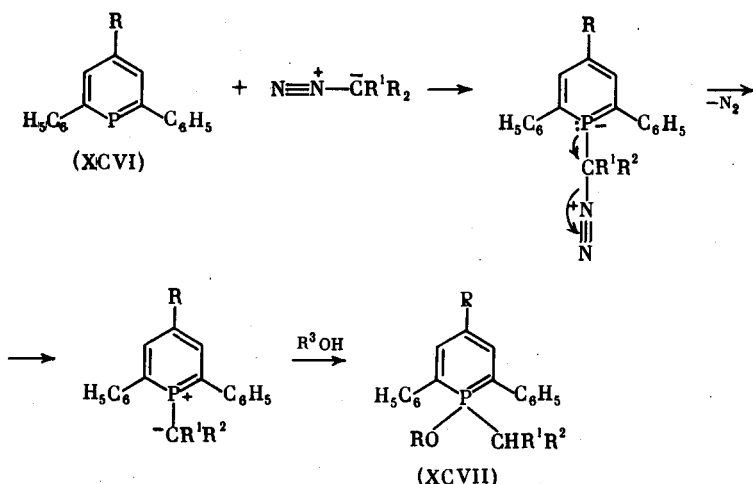


Реакция 2-фенил-5-метил-1,2,3-дизафосфола с избытком диазопропана при  $-30^\circ\text{C}$  протекает иначе и приводит к образованию фосфорилированного производного фенилгидразона (XCV), очевидно, в результате 1,3-диполярного циклоприсоединения промежуточного фосфорного дилида, выступающего в качестве дипольофила, к молекуле диазопропана [237].

2-Фенил-5-метил-1,2,3-дизафосфол с 1-диазо-2-метилпропаном и 1-диазо-2,2-диметилпропаном образует только бифосфорный трицикл, аналогичный по структуре (XCIV) [240].

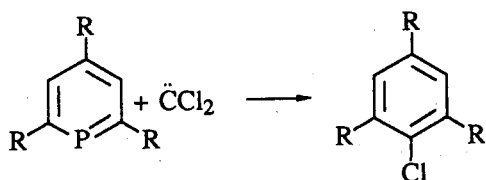
Реакции диазосоединений и карбенов изучены и с шестичленным циклическим производным двухкоординированного атома фосфора, каким является трехзамещенный фосфабензол (XCVI) [242—244].

Так, действием спиртовых или фенольных растворов диазосоединения на 2,4,6-трехзамещенные  $\lambda^3$ -фосфорины получено 39 различных производных  $\lambda^5$ -фосфоринов (XCVII) [242, 243]. Допускают, что образование (XCVII) происходит в результате нуклеофильной атаки диазосоединением на атом фосфора фосфабензола с последующим элиминированием азота и образованием биполярного иона, далее реагирующего со спиртом или фенолом.



$R = C_6H_5, C_6H_5CH_2$ ;  $R^1 = R^2 = H, C_6H_5$ ;  $R^1 = H, R^2 = C(O)OC_2H_5$ ;  $R^3 = CH_3, C_2H_5, CH(CH_3)_2, C_6H_5, C_6H_5CH_2, CH_2=CH=CH_2, CH_2CH_2Cl, CH_2CCl_3$ .

Необычно протекают реакции трехзамещенных фосфабензолов — 2,4,6-трифенил- и 2,4,6-трибутилфосфабензолов с дихлоркарбеном, генерированным термолизом  $Cl_3CC(O)ONa$  и  $C_6H_5HgCCl_2Br$  или полученным из  $CH_2Cl_2, CHCl_3$  в присутствии *трет*- $C_4H_9OK$ . В результате реакций образуются трехзамещенные бензолы.



$R = C_6H_5, \text{трет-}C_4H_9$ .

Аналогично протекает реакция с фенилхлоркарбеном, генерированным из фенилдихлорметана и *трет*-бутилата калия. Обсуждается механизм реакций [244].

Таким образом, исследование реакционной способности различных фосфорсодержащих систем по отношению к диазосоединениям и карбенам раскрывает интересные возможности как в синтетической органической химии фосфора, так и в развитии теоретических представлений химии фосфорорганических соединений и карбенов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мاستрюкова Т.А., Кабачник М.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 9. С. 2040—2061.
2. Хаскин Б.А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 8. С. 1325—1351.
3. Хусаинова Н.Г., Пудовик А.Н. // Там же. 1978. Т. 47. № 9. С. 1507—1527.
4. Guillermin G., Honore A.L., Veniard L. et al. // Bull. Soc. chim. France. 1973. № 10. P. 2739—2746.
5. Zbiral E. // Synthesis. 1974. № 10. P. 775—797.
6. Жданов Ю.А., Узлова Л.А., Глебова З.И. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 9. С. 1730—1750.
7. Reichstein S. // Helv. chim. acta. 1940. V. 23. P. 669.
8. Atherton F.R., Howard H.T., Todd A.R. // J. Chem. Soc. 1948. № 8. P. 1106—1111.
9. March D.A., Turcotte J.G. // ACS Symp. Ser. 1981. V. 171. P. 195—198.
10. Кабачник М.И., Шипов А.Э., Мастрюкова Т.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1960. № 1. С. 146.
11. Anin L.D., Dysart M.R. // J. Org. Chem. 1962. V. 27. № 3. P. 1012—1014.
12. Пудовик А.Н., Гареев Р.Д. // Журн. общ. химии. 1964. Т. 34. № 12. С. 3942—3946.
13. Арбузов Б.А., Визель А.О. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. № 4. С. 749—750.

14. Steinberg G.M., Lieske C.N., Ash A.B., Blumbergs P. Пат. 3729558 США, 1973.
15. Hoffman M. Пат 93173 ИНР. 1977.
16. Hoffman M., Wasielewski C. // Roczn. Chem. 1976. V. 50. № 1. P. 139—146.
17. Hoffman M. // Pol. J. Chem. 1979. V. 53. № 12. P. 2639—2641.
18. Hoffman M. // Ibid. 1982. V. 56. № 9. P. 1191—1194.
19. Loran J.S., Naylor R.A., Williams A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1976. № 12. P. 1444—1447.
20. Akhtar M.H. // J. Agr. and Food Chem. 1982. V. 30. № 6. P. 1048—1050.
21. Mastryukova T.A. // Phosphorus Sulfur. 1976. V. 1(2—3). P. 211—229.
22. Мастрюкова Т.А., Орлов М., Буторина Л.С. и др. // Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. № 5. С. 1001—1011.
23. Орлов М., Сахарова Т.Б., Буторина Л.С. и др. // Химия и применение фосфорорганических соединений. Тр. V конференции. М.: Наука, 1974. С. 358—363.
24. Мастрюкова Т.А., Калянова Р.М., Генкина Т.К. и др. // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. № 12. С. 2723—2730.
25. Мастрюкова Т.А., Михальский Я., Урюпин А.Б. и др. // Там же. 1978. Т. 48. № 2. С. 463.
26. Мастрюкова Т.А., Орлов М., Еремич Д., Кабачник М.И. // Там же. 1974. Т. 44. № 11. С. 2403—2408.
27. Мастрюкова Т.А., Урюпин А.Б., Кабачник М.И. // Там же. 1978. Т. 48. № 10. С. 2174—2179.
28. Mastryukova T.A., Uryupin A.B., Kabachnik M.I. et al. // Croat. Chem. Acta. 1982. V. 55. № 4. P. 413—427.
29. Мастрюкова Т.А., Михальский Я., Урюпин А.Б. и др. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 7. С. 1447—1455.
30. Мастрюкова Т.А., Буторина Л.С., Кушнир В.И., Кабачник М.И. // Там же. 1977. Т. 47. № 5. С. 981—989.
31. Мастрюкова Т.А., Буторина Л.С., Матросов Е.И., Кабачник М.И. // Там же. 1977. Т. 47. № 4. С. 748—756.
32. Мастрюкова Т.А., Буторина Л.С., Кабачник М.И. // Там же. 1973. Т. 43. № 9. С. 2083—2084.
33. Мастрюкова Т.А., Урюпин А.Б., Орлов М. и др. // Там же. 1981. Т. 51. № 7. С. 1475—1477.
34. Мастрюкова Т.А. // Изв. хим. Бълг. АН. 1978. Т. 10. № 4. С. 471—490.
35. Мастрюкова Т.А., Буторина Л.С., Урюпин А.Б. и др. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 2. С. 257—263.
36. Овчинников В.В., Галкин В.И., Черкасов Р.А., Пудовик А.И. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 6. С. 1386—1388.
37. Овчинникова В.В., Черкасов Р.А., Пудовик А.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 4. С. 934—935.
38. Овчинников В.В., Галкин В.И., Яркова Э.Г. и др. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. № 1. С. 118—120.
39. Ишмуратов А.С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ВНИИХСЗР. 1989. С. 56—67.
40. Хаскин Б.А., Ишмуратов А.С., Торгашева Н.А., Королева Т.И. // Совершенствование пестицидных препаратов. Сб. научн. тр. М.: ВНИИХСЗР, 1987. С. 35—40.
41. Хаскин Б.А., Шелученко О.Д., Торгашева Н.А. и др. // А.С. 944314 СССР // Б.И. 1991. № 7.
42. Хаскин Б.А., Торгашева Н.А., Молодова О.Д. // Журн. общ. химии. В печати.
43. Skell P.S., Carner A.Y. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 20. P. 5430—5433.
44. Hine J., Dowell A.M. // Ibid. 1954. V. 76. № 10. P. 2688—2692.
45. Doering W.E., Henderson W.A. // Ibid. 1958. V. 80. № 19. P. 5274—5277.
46. Doering W.E., Hoffmann K. // Ibid. 1954. V. 76. № 23. P. 6162—6165.
47. Almasi L., Fenesan I., Biro V. // J. Prakt. Chem. 1979. B. 321. № 6. S. 913—920.
48. Schmidpeter A., Groeger H. // Zeit. Allg. Anorg. Chem. 1966. B. 345. № 1. S. 106—118.
49. Schmidpeter A., Brecht H., Ebeling J. // Chem. Ber. 1968. B. 101. № 11. S. 3902—3912.
50. Bödeker J. // Organomet. Chem. 1973. V. 56. № 2. P. 255—260.
51. Almasi L., Hant A. // Rev. Roumaine Chim. 1964. V. 9. № 6—7. P. 433—440.
52. Almasi L., Popescu R. // Chem. Ber. 1975. B. 108. № 3. S. 856—861.
53. Almasi L., Paskucz L. // Ibid. 1966. B. 99. № 10. S. 3293—3297.
54. Schmidpeter A., Groeger H. // Ibid. 1967. B. 100. № 9. S. 3052—3062.
55. Orazi O.O., Corral R.A., Schuttensberg H. // J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I. 1974. № 18. P. 2087—2091.
56. Almasi L., Paskucz L. // Chem. Ber. 1970. B. 103. № 9. S. 2972—2975.
57. Хаскин Б.А., Толмачева Н.А., Шелученко О.Д., Промоненков В.К. А.С. 717059 СССР // Б.И. 1980. № 7.
58. Хаскин Б.А., Шелученко О.Д., Торгашева Н.А., Промоненков В.К. // Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. № 9. С. 1990—1994.
59. Хаскин Б.А., Шелученко О.Д., Торгашева Н.А. и др. // Там же. 1980. Т. 50. № 11. С. 2629—2630.
60. Хаскин Б.А., Шелученко О.Д., Торгашева Н.А. // Там же. 1982. Т. 52. № 3. С. 597—601.
61. Хаскин Б.А., Торгашева Н.А., Шелученко О.Д., Ишмуратов А.С. // Там же. 1988. Т. 58. № 5. С. 1041—1046.
62. Хаскин Б.А., Шелученко О.Д., Торгашева Н.А. // Там же. 1983. Т. 53. № 4. С. 780—784.
63. Торгашева Н.А., Хаскин Б.А., Ишмуратов А.С. // Там же. 1991. Т. 61. № 6. С. 1325—1328.
64. Хаскин Б.А., Толмачева Н.А., Королева Т.И., Негребецкий В.В. // Там же. 1980. Т. 50. № 11. С. 1781—1784.
65. Хаскин Б.А., Толмачева Н.А., Королева Т.И. // Там же. 1983. Т. 53. № 6. С. 1219—1222.



66. Хаскин Б.А., Толмачева Н.А., Королева Т.И., Промоленков В.К. // Там же. 1980. Т. 50. № 10. С. 2233—2235.
67. Хаскин Б.А., Шелученко О.Д., Торгашева Н.А., Толмачева Н.А. // Тр. VII Всесоюз. конф. по химии ФОС. М.: Наука, 1982. С. 56.
68. Хаскин Б.А., Шелученко О.Д., Торгашева Н.А. // Тр. IV Всесоюз. конф. по химии карбенов. М.: Наука, 1987. С. 76—77.
69. Khaskin B.A., Torgasheva N.A., Ishmurata A.S. // XI International Conference on Phosphorus Chemistry. Tallin. 1989. P. 39.
70. Field L., Banks C.J. // J. Org. Chem. 1975. V. 40. № 19. P. 2774—2779.
71. Ando W., Yagihara T., Tozune S. et al. // Ibid. 1972. V. 37. № 11. P. 1721—1727.
72. Miyamoto T., Yamamoto I. // Nippon Noyaku Gakkaishi. 1977. V. 2. P. 303.
73. Miyamoto T., Yamamoto I. // Agr. and Biol. Chem. 1980. V. 44. № 11. P. 2581—2586.
74. Toru M., Izuru Y. // J. Pesticide science. 1977. № 3. P. 303—310.
75. Michalski J., Wasiak J. // J. Chem. Soc. 1962. № 12. p. 5056—5061.
76. Хаскин Б.А., Мельников Н.Н., Торгашева Н.А. // Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. № 9. С. 1916—1918.
77. Петров К.А., Неймишева А.А. // Там же. 1959. Т. 29. № 9. С. 3030—3032.
78. Almasi L., Paskucz L. // Chem. Ber. 1965. B. 98. № 2. S. 613—616.
79. Торгашева Н.А., Ишмуратов А.С., Хаскин Б.А. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 4. С. 956—958.
80. Хаскин Б.А., Ишмуратов А.С., Торгашева Н.А. // Там же. 1991. Т. 61. № 5. С. 1095—1100.
81. Хаскин Б.А., Ишмуратов А.С., Торгашева Н.А. // Там же. 1991. Т. 61. № 5. С. 1090—1095.
82. Якубович А.Я., Гинзбург В.А. // Там же. 1952. Т. 22. № 9. С. 1534—1542.
83. Ягупольский Л.М., Юфа П.А. // Там же. 1958. Т. 28. № 10. С. 2853—2856.
84. Staudinger H., Meyer J. // Helv. chim. acta. 1919. V. 2. P. 619—635; Staudinger H., Hauser E. 1921. V. 4. P. 861—886; Staudinger H., Lüscher G. 1922. V. 5. P. 75—86.
85. Bestmann H., Buckschewski H., Leube H. // Chem. Ber. 1959. B. 92. № 6. S. 1345—1354.
86. Märke G. // Tetrahedron Lett. 1961. V. 22. P. 811—813.
87. Weygand F., Bestmann H. // Angew. Chem. 1960. B. 72. № 16. S. 535—554.
88. Regitz M. // Chem. Ber. 1966. B. 99. № 10. P. 3128—3147.
89. Schönberg A., Brosowski K. // Ibid. 1959. B. 92. № 10. P. 2602—2605.
90. Wittig G., Schwarzenbach K. // Ann. Chem. 1961. B. 650. S. 1—20.
91. Worrall D.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1930. V. 52. № 5. P. 2933—2937.
92. Cadogan I.G., Rowley A.G., Wilson N.H. // Ann. Chem. 1978. B. 1. S. 74—77.
93. Fleming J.C., Shechter H. // J. Org. Chem. 1969. V. 34. № 12. P. 3962—3969.
94. Severin T., Pehr H. // Chem. Ber. 1979. B. 112. № 11. S. 3559—3565.
95. Bestmann H., Gothlich L. // Ann. Chem. 1962. B. 655. S. 1—19.
96. Regitz M., Liedhegener A. // Tetrahedron. 1967. V. 23. № 6. P. 2701—2708.
97. Goetz H., Juds H. // Ann. Chem. 1964. B. 678. S. 1—9.
98. Bethell D., Dunn S.F., Khodaei M.M., Newall A.K. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1989. № 11. P. 1829—1834.
99. Луценко И.Ф., Проскурина М.В., Карлстэдт Н.Б. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 4. С. 765—767.
100. Колодяжный О.И. // Там же. 1976. Т. 46. № 9. С. 2386—2387.
101. Dick O., Gerrit K.F. // Tetrahedron Lett. 1989. V. 30. № 27. P. 3525—3528.
102. Campbell I.G.M., Cookson R.C., Hocking M.B., Hughes A.N. // J. Chem. Soc. 1965. № 3. P. 2184—2193.
103. Seyferth D., Grim S., Read T. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 6. P. 1510—1511.
104. Wittig G., Schlosser M. // Angew. Chem. 1960. B. 72. № 9. S. 324.
105. Seyferth D., Grim S., Read T. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 7. P. 1617—1620.
106. Seyferth D., Simmons H.D., Singh Jr.G. // J. Organomet. Chem. 1965. V. 3. № 4. P. 337—339.
107. Speziale A.J., Marco G.J., Ratts K.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 5. P. 1260.
108. Speziale A.J., Ratts K.W., Bissing D.E. // Org. Synth. Coll. 1973. V. 5. P. 361—364.
109. Speziale A.J., Ratts K.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. № 5. P. 854—859.
110. Seyferth D., Heeren J.K., Singh G. // J. Organomet. Chem. 1966. V. 5. № 3. P. 267—274.
111. Fugva S.A., Duncan W.g., Silverstein R.M. // J. Org. Chem. 1965. V. 30. № 4. P. 1027—1029.
112. Heidelberg V.F. // Angew. Chem. 1960. B. 72. № 16. S. 566.
113. Yamanaka H., Ando T., Funasaka W. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1986. V. 41. № 3. P. 756—759.
114. Seebach D. // Angew. Chem. 1967. V. 79. № 10. S. 469—470.
115. Lemal D.M., Baniit E.H. // Tetrahedron Lett. 1964. V. 5. P. 245—251.
116. Wittig G., Schlosser M. // Tetrahedron. 1962. V. 18. 1023—1028.
117. Кабачник М.И., Гуляров В.А. // Докл. АН СССР. 1956. Т. 106. № 3. С. 473—475.
118. Гуляров В.А. // Химия и применение фосфорорганических соединений. Тр. I конференции. М.: Наука, 1957. С. 275—282.
119. Пудовик А.Н., Гареев Р.Д. // Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. № 8. С. 1674—1685.
120. Poskhus A.C., Herweh J.E. // J. Org. Chem. 1962. V. 27. № 7. P. 2700—2702.
121. Пудовик А.Н., Гареев Р.Д. // Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. № 1. С. 235—236.
122. Гареев Р.Д., Пудовик А.Н. // Там же. 1976. Т. 46. № 8. С. 1717—1729.
123. Malz H., Roos E. // Пат. 1158971 ФРГ. 1963.
124. Krommes P., Lorberth J. // J. Organomet. Chem. 1977. V. 127. № 1. P. 19—31.

125. Арбузов Б.А., Полозов А.М., Полежаева Н.А. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 9. С. 1968—1970.
126. Reid W., Appel H. // Ann. Chem. 1964. В. 679. Р. 56—77.
127. Krommes P., Lorberth J. // J. Organomet. Chem. 1976. V. 110. № 2. Р. 195—200.
128. Lappert M.F., Poland J.S. // Adv. Organomet. Chem. 1970. V. 9. Р. 397—435.
129. Нестеров Л.В., Крепышева Н.Е. // Тр. Ш. Всесоюз. конференции по химии карбенов. М.: Наука, 1982. С. 60.
130. Гиларов В.А. // Химия и применение фосфорорганических соединений. Тр. II конференции. М.: Наука, 1962. С. 133—135.
131. Кабачник М.И. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 83. № 3. С. 407—410.
132. Кабачник М.И., Поликарпов Ю.М. // Докл. АН СССР. 1957. Т. 115. № 3. С. 512—515.
133. Kreutzkamp N., Kayser H. // Chem. Ber. 1956. В. 89. № 7. С. 1614—1619.
134. Овчинников В.В., Галкин В.И., Яркова Э.Г. и др. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. № 1. С. 118—120.
135. Овчинников В.В., Галкин В.И., Черкасов Р.А. // Там же. 1979. Т. 249. № 1. С. 128—132.
136. Арбузов Б.А., Полозов А.М., Полежаева Н.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 3. С. 726—727.
137. Арбузов Б.А., Фуженкова А.В. // Тр. IV Всесоюз. конференции по химии карбенов. М.: Наука, 1987. С. 148.
138. Кирмсе В. // Химия карбенов / Пер. с англ. М.: Мир, 1966. С. 141—150.
139. Арбузов Б.А., Полозов А.М., Полежаева Н.А. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 7. С. 1517—1520.
140. Арбузов Б.А., Полозов А.М., Полежаева Н.А. А.С. 1203095 СССР // Б.И. 1986. № 1.
141. Катаева О.Н., Литвинов И.А., Наумов В.А. и др. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. № 3. С. 555—563.
142. Арбузов Б.А., Полежаева Н.А., Полозов А.М. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 4. С. 849—852.
143. Meier H., Zeller K. // Angew. Chem. Ed. Engl. 1975. V. 14. № 1. Р. 32—43.
144. Полозов А.М., Полежаева Н.А., Арбузов Б.А. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. № 10. С. 2200—2206.
145. Полозов А.М., Левин Я.А., Гольдфарб Э.И. и др. // Тр. IV Всесоюз. конф. по химии карбенов. М.: Наука, 1987. С. 138—139.
146. Полозов А.М., Левин Я.А., Гольдфарб Э.И. и др. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 6. С. 1262—1267.
147. Closs G.L., Rabinov B.E. // J. Am. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 25. Р. 8190—8198.
148. Пудовик А.Н., Гареев Р.Д. // Журн. общ. химии. 1964. Т. 34. № 12. С. 3942—3946.
149. Пудовик А.Н., Гареев Р.Д., Аганов А.В. // Там же. 1971. Т. 41. № 5. С. 1017—1022.
150. Пудовик А.Н., Гареев Р.Д., Стабровская Л.А. и др. // Там же. 1970. Т. 40. № 10. С. 2181—2186.
151. Пудовик А.Н., Гареев Р.Д., Кузнецова Л.И. // Там же. 1969. Т. 39. № 7. С. 1536—1543.
152. Пудовик А.Н., Гареев Р.Д., Раевская О.Е. // Там же. 1970. Т. 40. № 6. С. 1189—1195.
153. Пудовик А.Н., Гареев Р.Д., Стабровская Л.А., Аганов А.В. // Там же. 1973. Т. 43. № 6. С. 1236—1240.
154. Пудовик А.Н., Гареев Р.Д., Аганов А.В. и др. // Там же. 1971. Т. 41. № 5. С. 1008—1016.
155. Пудовик А.Н., Гареев Р.Д., Стабровская Л.А. и др. // Там же. 1972. Т. 42. № 1. С. 80—87.
156. Пудовик А.Н., Гареев Р.Д. // Там же. 1970. Т. 40. № 5. С. 1025—1030.
157. Пудовик А.Н., Гареев Р.Д., Аганов А.В., Стабровская Л.А. // Там же. 1971. Т. 41. № 5. С. 1173.
158. Danion D., Carrie R. // Bull. Soc. chim. France. 1972. № 3. Р. 1130—1135.
159. Пудовик А.Н., Хусаинова Н.Г., Тимошина Г.В. // Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. № 2. С. 272—276.
160. Пудовик А.Н., Хусаинова Н.Г., Тимошина Г.В. // Там же. 1972. Т. 42. № 10. С. 2159—2166.
161. Пудовик А.Н., Хусаинова Н.Г., Тимошина Г.В., Раевская О.Е. // Там же. 1971. Т. 41. № 7. С. 1476—1481.
162. Minato T., Tokumasi S., Mimasu R., Hirao I. // Chem. Lett. 1985. V. 8. Р. 1099—1102.
163. Saunders B.C., Simpson P. // J. Chem. Soc. 1963. V. 6. Р. 3351—3360.
164. Heydt H., Regitz M. // Ann. Chem. 1977. В. 10. S. 1766—1786.
165. Seyferth D., Paetsch J.D. // J. Org. Chem. 1969. V. 34. № 5. Р. 1483—1484.
166. Regitz M., Weller W., Hartmann A. // Chem. Ber. 1979. В. 112. № 7. S. 2509—2527.
167. Heydt H., Busch K.-H., Regitz M. // Ann. Chem. 1980. В. 4. S. 590—599.
168. Minami T., Hanamoto T., Hirao I. // J. Org. Chem. 1985. V. 50. № 8. Р. 1278—1281.
169. Хусаинова Н.Г., Тимошина Г.В., Пудовик А.Н. // Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. № 11. С. 2624.
170. Пудовик А.Н., Гареев Р.Д., Стабровская Л.А. и др. // Там же. 1973. Т. 43. № 8. С. 1674—1682.
171. Пудовик А.Н., Стабровская Г.И., Евстафьев А.Б. и др. // Там же. 1972. Т. 42. № 8. С. 1862—1863.
172. Гареев Р.Д., Логинова Г.М., Пудовик А.Н. // Там же. 1979. Т. 49. № 3. С. 493—503.
173. Гареев Р.Д., Самитов Ю.Ю., Пудовик А.Н. // Там же. 1977. Т. 47. № 2. С. 278—290.
174. Гареев Р.Д., Пудовик А.Н. // Там же. 1979. Т. 49. № 4. С. 728—738.
175. Гареев Р.Д., Пудовик А.Н. // Там же. 1982. Т. 52. № 11. С. 2637—2638.
176. Самитов Ю.Ю., Гареев Р.Д., Стабровская Л.А., Пудовик А.Н. // Там же. 1972. Т. 42. № 6. С. 1227—1235.
177. Хусаинова Н.Г., Галкин В.И., Черкасов Р.А. // Там же. 1990. Т. 60. № 5. С. 995—997.
178. Пудовик А.Н., Гареев Р.Д. // Там же. 1963. Т. 33. № 10. С. 3441—3442.
179. Пудовик А.Н., Гареев Р.Д. // Там же. 1968. Т. 38. № 6. С. 1291—1295.
180. Пудовик А.Н., Гареев Р.Д., Казикова Л.Е. // Там же. 1969. Т. 39. № 6. С. 1239—1243.
181. Schweizer E.E., Kim C.S., Jones R.A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970. V. 1. Р. 39—40.

182. Schweizer E.E., Kim C.G. // J. Org. Chem. 1971. V. 36. № 26. P. 4033—4041.
183. Zbiral E., Bauer E. // Tetrahedron. 1972. B. 28. № 15. S. 4189—4196.
184. Wittig G., Schlosser M. // Ibid. 1962. B. 18. № 9. P. 1023—1028.
185. Märkl G. // Tetrahedron Lett. 1961. № 22. P. 811—813.
186. Strzelecka H., Siemiatycki M.S., Prevost C. // Compt. rend. 1962. V. 254. № 4. P. 696—697.
187. Strzelecka H., Moureu M.H. // Ibid. 1962. V. 255. № 4. P. 731—733.
188. Niecke E., Boeske J., Krebs B., Dartmann M. // Chem. Ber. 1985. B. 118. № 8. S. 3227—3240.
189. Bestmann H., Schmid G. // Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. № 18. P. 1679—1680.
190. Oda R., Ito Y., Okano M. // Ibid. 1964. № 1. P. 7—9.
191. Ito Y., Okano M., Oda R. // Tetrahedron. 1966. V. 22. № 8. P. 2615—2619.
192. Wheaton G.A., Burton D.J. // Tetrahedron Lett. 1976. № 12. P. 895—898.
193. Yoshida Z., Yoneda S., Murato Y. // J. Org. Chem. 1973. V. 38. № 20. P. 3537—3541.
194. Пудовик А.Н., Гареев Р.Д., Аганов А.В., Стабровская Л.А. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. № 6. С. 1232—1239.
195. Арбузов Б.А., Виноградова В.С., Полежаева Н.А., Шамсутдинова А.К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. № 4. С. 675—683.
196. Kost D., Sprecher M.S. // Tetrahedron Lett. 1975. V. 49. P. 4483—4486.
197. Гареев Р.Д., Пудовик А.Н., Самитов Ю.Ю. // Химия элементарорганических соединений. Л.: Наука, 1976. С. 135—147.
198. Гареев Р.Д., Пудовик А.Н. // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. № 2. С. 475.
199. Пудовик А.Н., Гареев Р.Д., Стабровская Л.А. // Там же. 1970. Т. 40. № 3. С. 698.
200. Пудовик А.Н., Коновалова И.В., Гареев Р.Д. и др. // Химия и применение фосфорорганических соединений. Тр. V конференции. М.: Наука, 1974. С. 62—76.
201. Свиридов В.Д., Никифоров Г.А., Еришов В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 8. С. 1862—1863.
202. Пудовик А.Н., Гареев Р.Д., Штильман С.Е. // А.С. 396344 СССР // Б.И. 1973. № 36.
203. Пудовик А.Н., Ремизов А.Б., Стабровская Л.А. и др. // Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. № 6. С. 1421.
204. Пудовик А.Н., Гареев Р.Д., Ремизов А.Б., Аганов А.В. // Там же. 1973. Т. 43. № 3. С. 559—567.
205. Микитюк А.Д., Кашемиров Б.А., Червин И.И., Хохлов П.С. // Там же. 1985. Т. 55. № 12. С. 2798—2799.
206. Колодяжный О.И., Яковлев В.Н., Кухарь В.П. // Там же. 1980. Т. 50. № 6. С. 1418—1419.
207. Tomaschewski G., Zanke D. // Z. Chem. 1970. B. 10. № 4. S. 145—146.
208. Bellan J., Etemad-Moghadam G., Payard M., Koenig M. // Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. № 10. P. 1145—1146.
209. Etemad-Moghadam G., Bellan J., Tachon C., Koenig M. // Tetrahedron. 1987. B. 43. № 8. S. 1793—1797.
210. Märkl G., Trötsch I. // Angew. Chem. 1984. B. 96. № 11. S. 899—901.
211. Märkl G., Hölzl W., Trötsch-Schaller I. // Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. № 24. P. 2693—2696.
212. Schnurr W., Regitz M. // Z. Naturforsch. B. 1988. B. 43. № 10. S. 1258—1292.
213. Schnurr W., Regitz M. // Synthesis. 1989. № 7. P. 511—515.
214. Schnurr W., Regitz M. // Tetrahedron Lett. 1989. V. 30. № 30. P. 3951—3954.
215. Niecke E., Flick W. // Angew. Chem. 1975. B. 87. № 9. S. 355—356.
216. Niecke E., Wildbrecht D.-A. // Ibid. 1978. B. 90. № 3. S. 209—210.
217. Niecke E., Wildbrecht D.-A. // Chem. Ber. 1980. B. 113. № 4. S. 1549—1565.
218. Niecke E., Seyer A., Wildbrecht D.-A. // Angew. Chem. 1981. B. 93. № 8. S. 687—688.
219. Rösch W., Regitz M. // Ibid. 1984. B. 96. № 11. P. 898—899.
220. Арбузов Б.А., Дианова Э.Н., Шарипова С.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 5. С. 1113—1116.
221. Арбузов Б.А., Дианова Э.Н., Заботина Е.Я. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. № 8. С. 1699—1702.
222. Арбузов Б.А., Лисин А.Ф., Дианова Э.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 10. С. 2395—2397.
223. Арбузов Б.А., Дианова Э.Н., Галиаскарова Р.Т. и др. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. № 9. С. 1949—1955.
224. Арбузов Б.А., Дианова Э.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 6. С. 1453—1454.
225. Арбузов Б.А., Дианова Э.Н., Заботина Е.Я. // Там же. 1987. № 12. С. 2819—2821.
226. Арбузов Б.А., Дианова Э.Н., Самитов Ю.Ю. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 5. С. 1117—1121.
227. Arbuзов B.A., Dianova E.N., Galiaskarova R.T., Schmidpeter A. // Chem. Ber. 1987. B. 120. № 4. S. 597—599.
228. Арбузов Б.А., Дианова Э.Н., Заботина Е.Я. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 3. С. 613—616.
229. Литвинов И.А., Стручков Ю.Т., Арбузов Б.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 10. С. 2275—2279.
230. Арбузов Б.А., Черепинский-Малов В.Д., Дианова Э.Н. и др. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. № 2. С. 358—360.
231. Арбузов Б.А., Черепинский-Малов В.Д., Дианова Э.Н. и др. // Там же. 1979. Т. 247. № 5. С. 1150—1152.
232. Арбузов Б.А., Дианова Э.Н., Заботина Е.Я. и др. Всесоюз. совещание по дифракционным методам в химии. Тез. докл. Суздаль, 1988. С. 91.
233. Арбузов Б.А., Дианова Э.Н., Галиаскарова Р.Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 6. С. 1376—1380.
234. Арбузов Б.А., Дианова Э.Н., Галиаскарова Р.Т., Чернов П.П. // Там же. 1986. № 2. С. 412—418.
235. Арбузов Б.А., Дианова Э.Н., Галеева И.З. // Там же. 1982. № 5. С. 1196.

236. Ильясов А.В., Чернов А.Н., Нафикова А.А. и др. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 7. С. 1511—1517.
237. Арбузов Б.А., Дианова Э.Н., Галеева И.З. и др. // Там же. 1985. Т. 55. № 1. С. 3—11.
238. Литвинов И.А., Стручков Ю.Т., Арбузов Б.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 12. С. 2718—2723.
239. Литвинов И.А., Стручков Ю.Т., Арбузов Б.А. и др. // Там же. 1983. № 10. С. 2280—2284.
240. Арбузов Б.А., Дианова Э.Н., Заботина Е.Я. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 7. С. 1471—1475.
241. Арбузов Б.А., Дианова Э.Н., Лисин А.Ф. // Химия и применение фосфорорганических соединений. Тр. VII конференции. Л.: Наука, 1987. С. 347—352.
242. Kieselack P., Dimroth K. // Angew. Chem. 1974. B. 86. № 3. S. 129—130.
243. Kieselack P., Helland C., Dirmoth K. // Chem. Ber. 1975. B. 108. № 11. S. 3656—3670.
244. Märkl G., Merz A. // Tetrahedron Lett. 1971. № 17. P. 1269—1272.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт химических средств защиты растений,  
Москва

## REACTIONS OF PHOSPHOROUS CONTAINING COMPOUNDS WITH DIAZOCOMPOUNDS AND CARBENS

*Khaskin B.A., Molodova O.D., Torgashjova N.A.*

The reactions of various phosphorated systems with diazocompounds and carbens have been newly generally examined. The literature data on reactivity of phosphorated acids, salts, esters amides, sulfenamides, sulfonylhalogenides of phosphorous acids, phosphor halogenides, derivatives of one-, two- and three-coordinated phosphorous atom in the reactions with diazocompounds and carbens have been systemathized.

The distinctions in the reactivity of diazocompounds and carbens as related to the mentioned groups of organic phosphorous compounds have been shown.

The bibliography includes 244 references.