

Фосфорилированные аллены: строение и взаимодействие с электрофильными реагентами

И.В.Алабугин, В.К.Брель

Институт физиологически активных веществ Российской академии наук
142432 Московская область, Черноголовка, факс (095)913–2113

Впервые обобщены данные о строении фосфорилированных алленов (ФА) и их реакциях с электрофилами. Показано, что влияние внутримолекулярных взаимодействий на реакционную способность непредельных центров отражается на селективности реакций ФА с электрофильными агентами. В зависимости от природы реагентов и строения ФА могут быть реализованы различные схемы взаимодействия. Библиография — 163 ссылки.

Оглавление

I. Введение	225
II. Особенности строения фосфорилированных алленов	225
III. Взаимодействие фосфорилированных алленов с электрофильными реагентами	230
IV. Заключение	242

I. Введение

Необычная система различающихся по свойствам и реакционной способности взаимосвязанных непредельных центров в молекулах фосфорилированных алленов (ФА), а также доступность этих соединений и разнообразие химических превращений на их основе уже давно привлекают внимание химиков (см., например, работы ^{1–4}). Интенсивные исследования ФА продолжаются и в настоящее время. Полученные в последние годы результаты значительно изменили и дополнили общие представления о соединениях этого класса. Во-первых, существенно расширился круг синтетических превращений на основе ФА и возникла необходимость в уточнении концепции их реакционной способности. Во-вторых, именно в последние годы структуры некоторых ФА впервые были исследованы методами РСА (в случае кристаллических веществ) и газовой электронографии (в газовой фазе). Помимо этого, проведенные квантовохимические расчеты (как полуэмпирическими методами, так и *ab initio*) наряду с данными фотоэлектронной спектроскопии позволили впервые достаточно достоверно охарактеризовать электронное строение ФА. В связи с усиливающимся интересом к синтезу перспективных физиологически активных веществ ^{5–17} на основе ФА потребовались систематизация и комплексный анализ накопленного экспериментального материала. В настоящем обзоре обобщены новые данные о строении ФА и их взаимодействии с электрофильными реагентами.

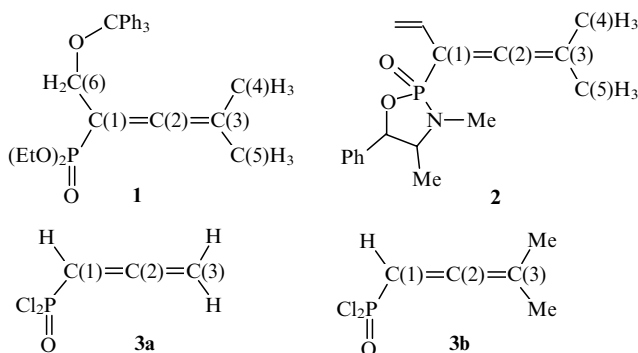
И.В.Алабугин. Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химии соединений фтора ИФВ РАН.

В.К.Брель. Доктор химических наук, заведующий той же лабораторией. Телефон (095) 524–5062, E-mail: brel@ipac1.sherna.msk.su
Область научных интересов: синтез и реакционная способность непредельных элементоорганических соединений, химия физиологически активных веществ.

II. Особенности строения фосфорилированных алленов

Взаимное влияние трех фрагментов — двух взаимноортогональных двойных связей и фосфорильной группы — в молекулах ФА может осуществляться как через связи, так и через пространство, ^{18–20} и приводить к изменению свойств и реакционной способности этих изолированных фрагментов.

До начала 90-х годов структуры ФА не были изучены, и только несколько лет назад появились работы ^{21,22} по РСА алленового фосфоната **1** и алленового 1,3,2-оксазафосфолидина **2**, а также сообщение ²³ об исследовании дихлорангидридов алленилфосфоновой и 3-метил-1,2-бутадиенилфосфоновой кислот (**3a,b** соответственно) методом газовой электронографии (ГЭ). Геометрические параметры основного фрагмента молекул **1–3a,b** приведены в табл. 1.



Алленовый фрагмент в молекулах ФА — линейный и имеет ортогональную конфигурацию заместителей при атомах C(1) и C(3). Связь C(1)=C(2) несколько удлинена по сравнению с удаленной от фосфора двойной связью. Длины обеих связей близки к значению 1.3129(9) Å, полученному ²⁴ для пропадиена CH₂=C=CH₂.

Таблица 1. Длины связей (d) и торсионный угол $O=P-C=C$ (φ) в молекулах ФА **1–3a,b**.

Соединение	Метод	$d, \text{\AA}$				φ , град
		$C(1)-C(2)$	$C(2)-C(3)$	$C(1)-P$	$P=O$	
1	PCA	1.316(3)	1.308(3)	1.787(2)	1.453(2)	0
2	PCA	1.311(3)	1.307(4)	1.812(2)	1.465(2)	130
3a	ГЭ	1.318(4)	1.318(4)	1.795(3)	1.461(3)	0 (72.1%) ^a 123 (27.9%) ^a
3b	ГЭ	1.307(7)	1.307(7)	1.804(9)	1.451(7)	0 (51.6%) ^a 109.1 (48.4%) ^a

^a Доля соответствующей конформации.

Длины связей $P-C1$ в молекулах фосфонатов **3a,b** (2.011(1) и 2.024(2) $\text{\AA}$ соответственно) близки к значениям, найденным для винилдихлорфосфоната $CH_2=CH-P(O)Cl_2$ (2.016(4) $\text{\AA}$),²⁵ метилдихлорфосфоната $MeP(O)Cl_2$ (2.011–2.013 $\text{\AA}$),²⁶ и несколько увеличены по сравнению с аналогичными связями в молекуле $POCl_3$ (1.992(3) $\text{\AA}$). Связи $P=O$ (1.453 $\text{\AA}$), $P-O$ (1.566–1.574 $\text{\AA}$) в молекуле аллена **1** почти совпадают со среднестатистическими для фрагмента $(XO)_2P(O)-C$ величинами: $P=O$ — 1.457(9) $\text{\AA}$ и $P-O$ — 1.571(13) $\text{\AA}$.²⁷

В молекулах алленов **1** и **3a**, находящихся преимущественно (100% и 72% соответственно) в *s-цис*-конформации (торсионный угол $O=P-C=C$ (φ) равен 0°), связь $P-C(1)$ несколько укорочена по сравнению со среднестатистической длиной связи $P-C(sp^2)$ (1.81 $\text{\AA}$)^{26,28–30} (1.817–1.822 $\text{\AA}$ для дихлорангидрида винилфосфоновой кислоты); в случае аллена **3b** (51.6% *s-цис*-конформации) этот эффект выражен слабее; в молекуле **2**, где фрагмент $O(1)=P-C(1)=C(6)$ имеет антиклинальную конформацию, длина связи $P-C(1)$ близка к стандартному значению. Это позволяет предположить либо сравнительно большую степень сопряжения в молекулах *s-цис*-ФА, либо наличие иного, специфического для алленилфосфонатов, внутримолекулярного взаимодействия в случае *s-цис*-конформации. Данный вопрос будет рассмотрен ниже; отметим только, что упомянутое ранее взаимодействие через пространство свободных d -орбиталей атома P с π -системой аллильной двойной связи для ФА невозможно по соображениям геометрии молекулы.³¹

Конформационный состав ФА изучен с использованием колебательной спектроскопии (ИК и КР),^{32–35} метода дипольных моментов,^{36,37} эффекта Керра,³⁶ электронографии в газовой фазе.²³ Результаты всех исследований свидетельствуют о том, что основной конформацией относительно связи $C-P$ является цисоидная, характеризующаяся копланарным расположением фрагмента $O=P-C=C$ ($\varphi \approx 0^\circ$). Доля этой конформации меняется следующим образом: для аллена **3a** в газовой фазе²³ — 72% и в растворе³⁷ — 70%, для дихлорфосфоната **3b** в газовой фазе²³ — 51.6%, для соединений **1**, **3a,b** и ряда других алленов^{21,37} (за исключением соединения **2**)²² в кристаллическом состоянии — 100%. Проведенный нами расчет зависимости полной энергии молекулы аллена **3a** от величины угла $O=P-C(1)=C(2)$ методом РМЗ показал наличие двух минимумов — более глубокого, отвечающего *цис*-конформации ($\varphi = 0^\circ$), и небольшого, при 180° . Вращательный барьер составляет < 2 ккал·моль⁻¹. Эти результаты согласуются с литературными данными о конформационном равновесии производных алленилкарбоновых³⁸ и винилфосфоновых кислот,^{35,39–41} для которых наиболее стабильной является также заслоненная конформация.

В то же время необходимо отметить, что представления о геометрии второго конформера для ФА (так же как и для

винилфосфонатов) в последние годы изменились. Ранее предполагалось, что минорный конформер характеризуется плоским *s-транс*-расположением атомов фрагмента $O=P-C=C$ (по аналогии с производными акриловых кислот⁴²). Однако данные недавних исследований ФА методом газовой электронографии²³ свидетельствуют в пользу неплоского строения этого фрагмента. Так, в случае алленов **3a,b** эксперименту удовлетворяет смесь двух ротамеров с углами φ , равными 0° (72.1%) и 123.3° (27.9%); 0° (51.6%) и 109.1° (48.4%). Антиклинальная конформация (130°) реализуется и для аллена **2** в кристаллическом состоянии.

Анализ колебательных спектров³⁵ и расчеты *ab initio*^{43–45} привели к аналогичным результатам относительно конформационного равновесия в молекулах винил- и *транс*-пропенилфосфонатов: второй минимум соответствует антиклинальной конформации (плоская *s-транс*-конформация отвечает переходному состоянию) при вращательных барьерах ~ 3 ккал·моль⁻¹. Для конформеров *цис*-пропенилфосфонатов барьеры внутреннего вращения значительно выше. Доля *s-транс*-формы возрастает при увеличении стерических затруднений, вызванных взаимодействием фосфорильной группы и занимающего *цис*-положение заместителя, а также при повышении полярности растворителя.⁴⁶ Минимум полной энергии при $\varphi = 0^\circ$ обусловлен взаимодействием несвязанных атомов, дополнительный минимум — внутримолекулярным переносом заряда с винильного фрагмента на фосфорсодержащую группировку.⁴⁷

В связи с неплоским строением минорных конформеров возникает вопрос о наличии и степени сопряжения в молекулах ФА. Поскольку сведений об этом в литературе практически не имеется, кратко рассмотрим данные о сопряжении в производных винилфосфоновой кислоты, полагая, что общие закономерности справедливы и для ФА. В работе³⁵ отмечается, что коэффициенты экстинкции у винилфосфонатов больше, чем у гомологичных аллилфосфонатов. Это свидетельствует о наличии π -сопряжения между винильным и фосфорсодержащим фрагментами, однако оно намного слабее, чем, например, в случае производных акриловой кислоты. Поглощение пропенилфосфонатов сильнее, чем винилфосфонатов, что может быть объяснено гиперконъюгационным эффектом метильной группы. Отрицательный заряд на атоме $C(1)$ винилфосфоновой кислоты больше, чем на атоме $C(2)$ (табл. 2). Первоначально этот факт рассматривался как аргумент в пользу сопряжения двойной связи и группы $P=O$,⁴³ но позднее^{44,45} было показано, что в данной системе сопряжение проявляется слабо и для объяснения электронного строения винилфосфонатов необходимо привлечь индукционный эффект и сверхсопряжение с участием фрагмента PO_3 . Сильный π -акцепторный эффект фрагмента $O=PCl_2$ авторы работы⁴⁸ относят на счет групповых π^* -орбиталей, сформированных из σ^* -орбиталей связей $P-C1$.

Строение ФА **3a–f** было изучено с использованием фотоэлектронной (ФЭ) спектроскопии и квантовохимических неэмпирических расчетов.⁴⁹ При этом показано, что базис 4-31 G является минимальным для установления пропорциональности между вычисленными энергиями молекулярных орбиталей (МО) и экспериментальными величинами потенциалов ионизации (ПИ).

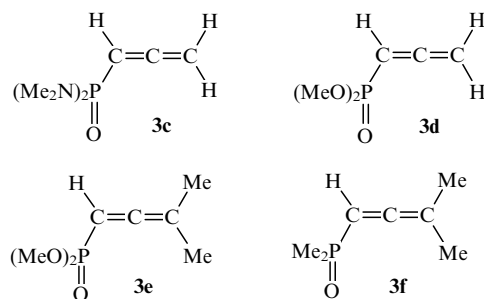


Таблица 2. Эффективные заряды (q) на атомах углерода производных аллена и этилена (рассчитаны *ab initio* в базисе 4-31G).

Соединение	q, e		
	C(1)	C(2)	C(3)
$H_2C(1)=C(2)=C(3)H_2$ (8)	-0.380	-0.008	-0.380
$H_2C(1)=C(2)=C(3)Me_2$ (7)	-0.360	-0.042	-0.008
$H_2PC(1)H=C(2)=C(3)H_2$ O (9)	-0.663	0.135	-0.337
$H_2PC(1)H=C(2)=C(3)Me$ O (10)	-0.653	0.103	-0.008
$Cl_2PC(1)H=C(2)=C(3)H_2$ O (3a)	-0.585	0.156	-0.332
$Cl_2PC(1)H=C(2)H_2$ O (4)	-0.496	-0.214	—
$Cl_2PC(1)H=C(2)H_2$ S	-0.432	-0.225	—

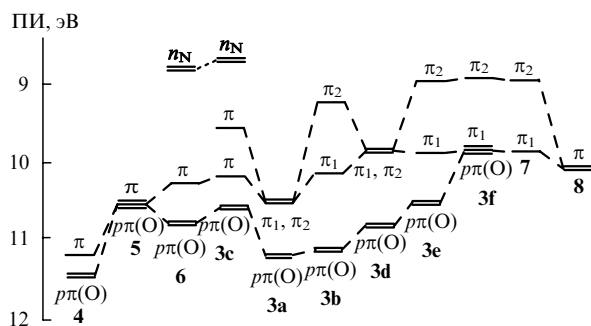
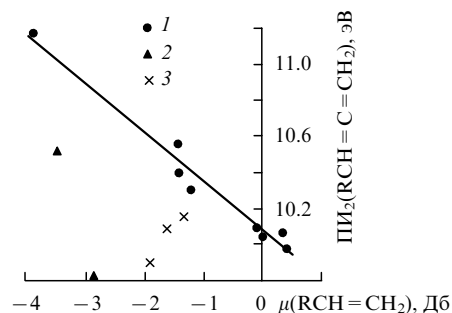
Согласно расчетам *ab initio*, основной вклад в высшие занятые МО вносят орбитали $p\pi(O)$, π_1 и π_2 ФА ($\pi_1(a'')$ — орбиталь атома С, ближайшего к атому Р; $\pi_2(a')$ — орбиталь атома С, удаленного от атома Р; a' и a'' отвечают симметричности и антисимметричности этих орбиталей относительно плоскости отражения ОРСС соответственно), причем энергии ионизации близки и изменяются в зависимости от природы заместителей у атома Р. На рис. 1 представлена корреляционная диаграмма потенциалов ионизации ряда ФА, дихлорангидрида винилфосфоновой кислоты (4),⁴⁹ ее диэтилового эфира (5)⁴⁷ и бис(диметиламида) (6),⁵⁰ а также 3-метил-1,2-бутадиена (7) и пропандиена (8).⁵¹ Форма и интенсивность полос в ФЭ-спектрах ФА позволяют интерпретировать в первом приближении экспериментальные значения ПИ как энергии ионизации отдельных фрагментов молекулы. Рассмотрим, как взаимное влияние этих фрагментов сказывается на потенциалах ионизации ФА.

Замена двух атомов Н в дихлорангидриде винилфосфоновой кислоты на метиленовый фрагмент приводит к повышению энергии связи $C(1)=C(2)$ на 0.7 эВ, полностью компенсируя понижение энергии соответствующей π -орбитали, обусловленное наличием электроноакцепторного фрагмента $O=PCl_2$ (ПИ₁ этилена равен 10.51 эВ⁵²), а введение фрагмента $=CMe_2$ увеличивает энергию связи $C(1)=C(2)$ на 1 эВ. При переходе от этилена к аллену энергия π -орбитали повышается только на 0.5 эВ. Сравнение данных для ФА с аналогичными величинами для ряда других алленов⁵³ свидетельствует о том, что влияние фосфорсодержащего фраг-

мента на π_1 -связь значительно и в основном определяется индуктивным эффектом заместителя. Перенос электронной плотности с алленовой системы на фосфорильную группу объясняет уменьшение энергии ионизации орбитали $p\pi(O)$ при переходе от дихлорангидрида винилфосфоновой кислоты 4 (11.5 эВ) к дихлорангидриду алленилфосфоновой кислоты 3a (11.25 эВ); энергия ионизации $p\pi(O)$ -орбитали дизамещенного по атому С(3) аллена 3b (11.14 эВ) еще ниже. Для сравнения приведем известные значения энергий ионизации $p\pi(O)$ -орбиталей для $(EtO)_2P(O)H$ — 11.35 эВ, $(EtO)_2P(O)NEt_2$ — 11.41 эВ⁵⁴ и $Cl_2P(O)Me$ — 11.49 эВ.⁵⁵ В то же время энергии ионизации орбиталей $p\pi(O)$ диэтилового эфира винилфосфоновой кислоты 5 и алленилфосфонатов 3c,d оказываются близки, причем ПИ аллена 3d выше, чем ПИ фосфоната 5 (10.7 и 10.6 эВ соответственно).

Замена двух атомов Н в молекуле этилена на фрагмент $Cl_2(O)P-C=$ практически не влияет на энергию ионизации двойной связи (10.5 эВ), а ПИ₂ аллена 3b выше, чем энергия ионизации π -орбитали изобутилена (9.24 эВ),⁵² всего на 0.17 эВ. Более того, энергия ионизации π -орбиталей фосфоната 3d оказывается меньше, чем для незамещенного аллена $H_2C=C=CH_2$ (10.04 эВ). Ранее было показано, что влияние заместителя на удаленную от него связь алленовой системы лучше всего описывается в рамках дальнего действующего полевого эффекта, при этом существует корреляция между ПИ монозамещенных алленов и дипольными моментами соответствующих олефинов.⁵³ Можно ожидать, что введение фосфорсодержащего фрагмента будет заметно понижать энергию π_2 -орбитали, и, следовательно, соответствующий ПИ аллена 3a окажется на 0.5 эВ больше наблюдаемого (рис. 2). Для аллена 3d разница между действительным и ожидаемым на основании индуктивного эффекта потенциалами ионизации приближается к 1 эВ. Корректность использования данной корреляции для ФА основана на сходном конформационном поведении ФА и винилфосфонатов, а также соблюдении указанной выше корреляции для π_1 -орбиталей. В ряду алкоксиалленов $(RO)HC=C=CH_2$ был обнаружен аналогичный, хотя и более слабый эффект (см. рис. 2),⁵⁶ который может быть объяснен орбитальным взаимодействием несвязанных фрагментов через пространство.

Квантовохимические расчеты энергий молекулярных орбиталей ряда ФА методами AM1 и PM3 позволяют предположить возможность орбитального взаимодействия, специфического для алленовых производных фосфоновых кислот, находящихся в *s-цис*-конформации, а именно взаимодействия через пространство $p(O)$ -орбитали атома кислорода $O=P$ -группы с близкой по энергии и симметрии орбиталью π_2 -алленовой системы (рис. 3). Эффективность этого взаимодействия должна увеличиваться при уменьшении разницы в энергиях между π_2 - и $p(O)$ -орбиталями и, следовательно, проявляться наиболее сильно в молекулах амидов алленилфосфоновых кислот и алленилфосфиноксидов. В результате

**Рис. 1.** Корреляционная диаграмма потенциалов ионизации фосфорилированных алленов (3a–f) и алкенов (4–6), 3-метил-1,2-бутадиена (7) и пропандиена (8).**Рис. 2.** Корреляция групповых дипольных моментов (μ) заместителей и вторых потенциалов ионизации алленов (1), ФА (2) и алкоксиалленов (3).

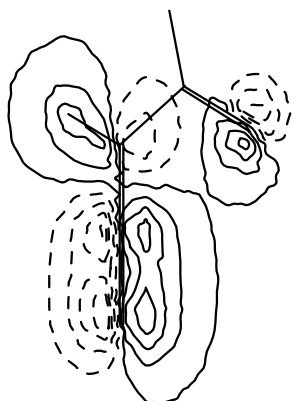


Рис. 3. Верхняя занятая МО аллена 3 (расчет методом РМЗ; сплошные и штриховые линии соответствуют разным знакам волновой функции).

s-цис-конформер последних должен быть дополнительно дестабилизирован. Две взаимноортогональные π -системы, составляющие остов ФА (группа $O=P$ может рассматриваться как сильно поляризованная тройная связь⁵⁷), аналогичны системе двух тройных связей.¹⁹ Для конформаций ФА, отличных от *s-цис*-формы, надо учитывать возможность сходных орбитальных взаимодействий через пространство с участием, например, неподеленных пар атома О фрагмента РОС и т.д.

Таким образом, взаимное влияние фосфорсодержащего фрагмента и удаленной от атома Р двойной связи проявляется в виде двух взаимнокомпенсирующих эффектов, что определяет уникальное положение ФА как в ряду других ненасыщенных фосфорильных соединений, так и в ряду замещенных алленов.

Рассмотрим подробнее изменения в алленовой системе, происходящие при варьировании заместителей у атома Р. Наличие группы $X_2P=O$ ($X=Me, OMe, Cl$) мало влияет на относительные энергии π_1 - и π_2 -орбиталей: энергии последних в молекулах **3a** и **3d** близки, а для алленов **3b,e,f** разность их значений равна разности энергий этих орбиталей в молекуле 3-метил-1,2-бутадиена (**7**). Абсолютные энергии π_1 - и π_2 -орбиталей в молекулах **3e,f** и **7** близки; при наличии более электроноакцепторной группы $Cl_2P=O$ они уменьшаются примерно на 0.5 эВ. В то же время в молекуле диметиламида **3c** энергии π -орбиталей значительно различаются, при этом существует качественное указание в пользу отнесения ПИ₂ (9.56 эВ) к орбитали π_1 . Наличие двух метильных групп у атома Р в фосфиноксиде **3f** значительно понижает энергию ионизации $O=P$ -группы.

В табл. 2 представлены эффективные заряды на атомах алленового фрагмента, рассчитанные *ab initio* в базисе 4-31G,⁴⁹ а в табл. 3 — данные об энергии и составе π -орбиталей двух модельных ФА **9**, **10**, хлорангидрида **3a** и диенов **7**, **8**. В работах^{1,58} аналогичные данные получены с использованием полуэмпирического метода CNDO/2 (*spd*-базис). Вырожденные граничные орбитали незамещенного аллена локализованы преимущественно на терминальных атомах С. Присутствие в молекуле аллена групп $H_2P=O$ или $Cl_2P=O$ мало влияет на относительные энергии π -орбиталей, но приводит к незначительной делокализации этих орбиталей, а также к изменению поляризации π_1 -связи. Ситуация резко меняется в случае алленов **3b,e,f**, в которых вырождение π -орбиталей снимается вследствие сверхсопряжения с метильными группами; при этом π_2 -орбиталь изменяет свою поляризацию, а общая электронная плотность на атоме С(3) значительно понижается.

Таблица 3. Энергии (E_m) и заселенности π -орбиталей (q_m) ряда ФА.

Соединение	МО	E_m	$\pi_2(C(1)=C(2))$		$\pi_2(C(2)=C(3))$	
			$q_m^{x,1}$	$q_m^{x,2}$	$q_m^{x,2}$	$q_m^{x,3}$
8	ψ_1^*	4.92	0.507	0.462	—	—
	ψ_1	−10.04	0.212	0.163	—	—
	ψ_2^*	4.92	—	—	0.462	0.507
	ψ_2	−10.04	—	—	0.163	0.212
7	ψ_2^*	5.17	0.506	0.478	—	—
	ψ_2	−9.89	0.262	0.205	—	—
	ψ_1^*	4.98	—	—	0.403	0.373
	ψ_1	−9.25	—	—	0.216	0.218
9	ψ_1^*	3.42	0.359	0.504	—	—
	ψ_2	−10.72	0.186	0.120	—	—
	ψ_2^*	3.56	—	—	0.339	0.432
	ψ_1	−10.46	—	—	0.174	0.193
10	ψ_1^*	3.84	0.323	0.504	—	—
	ψ_2	−10.42	0.211	0.130	—	—
	ψ_2^*	3.97	—	—	0.269	0.390
	ψ_1	−9.61	—	—	0.231	0.186
3a	ψ_2^*	2.53	0.208	0.421	—	—
	ψ_2	−11.65	0.267	0.152	—	—
	ψ_1^*	2.27	—	—	0.108	0.193
	ψ_1	−11.24	—	—	0.231	0.186

Рассчитанные заряды на атомах хорошо коррелируют с данными спектроскопии ЯМР ^{13}C (табл. 4) и иллюстрируют влияние заместителей на распределение электронной плотности в молекулах ФА. Изменение поляризации π_1 -связи при переходе от 3-метил-1,2-бутадиена к ФА проявляется в слабом сдвиге сигнала С(1). Присутствие алкильных заместителей у атома С(3) приводит к сдвигу его сигнала в спектре ЯМР ^{13}C на 10–15 м.д. в слабое поле.⁵⁹ Величины химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{31}P и 1H ФА находятся в обычном диапазоне для непредельных производных фосфоновых кислот и достаточно подробно обсуждаются в работе¹.

Дипольные моменты ФА несколько увеличены по сравнению с дипольными моментами соответствующих производных алкенфосфоновых и алкадиенфосфоновых кислот³⁶ (табл. 5), причем экспериментальные величины превышают вычисленные по аддитивной схеме. Это связывают³⁶ с повышенной поляризуемостью алленовой системы под влиянием заместителей, что подтверждает перенос электронной плотности с алленовой системы на фосфорсодержащий фрагмент. Дипольные моменты ФА с одинаковым строением алленового скелета возрастают в следующем ряду: эфиры < дихлорангидриды < диметилфосфиноксиды. Дипольные моменты моно- и дизамещенных по атому С(3) алленов несколько увеличены.

Для определения энергии взаимодействия на начальных стадиях реакции и направления атаки субстрата заряженными частицами широко используют молекулярный электростатический потенциал (ЭП).⁶⁰ Эта величина малочувствительна к точности волновых функций, и результаты расчетов полуэмпирическими методами соизмеримы с результатами расчетов *ab initio*.⁶¹

Метод фотоэлектронной спектроскопии позволяет получить объективную информацию о занятых МО.⁶² В настоящее время экспериментальные данные об этом отсутствуют. Поэтому в дальнейшем будем оперировать исключительно результатами квантовохимических расчетов⁴⁹ (см. табл. 2). Первая и вторая вакантные молекулярные орбитали ФА локализованы на одной из двойных связей алленовой системы. Согласно расчетам *ab initio* в базисе 4-31G, в

Таблица 4. Химические сдвиги (δ) в спектрах ЯМР ^{13}C ФА и родственных соединений.

Соединение	δ , м.д.			Ссыл-ки		Соединение	δ , м.д.			Ссыл-ки
	C(1)	C(2)	C(3)				C(1)	C(2)	C(3)	
$\text{H}_2\text{C}(1)=\text{C}(2)=\text{C}(3)\text{Me}_2$	72.1	207.5	93.1	58		$\text{HOPHC}(1)\text{H}=\text{C}(2)=\text{C}(3)\text{H}_2$	92.4	217.5	85.9	58
$\text{Cl}_2\text{PC}(1)\text{H}=\text{C}(2)=\text{C}(3)\text{H}_2$	89.7 (90.0)	212.1 (212.9)	79.3 (80.5)	58 59		$\text{HOPHC}(1)\text{H}=\text{C}(2)=\text{C}(3)\text{Me}_2$	80.8	211.3	99.8	58
$\text{F}_2\text{PC}(1)\text{H}=\text{C}(2)=\text{C}(3)\text{H}_2$	80.9	217.3	78.3	58		$(\text{HO})_2\text{PC}(1)\text{H}=\text{C}(2)\text{H}_2$	129.59	136.67	—	35
$(\text{EtO})_2\text{PC}(1)\text{H}=\text{C}(2)=\text{C}(3)\text{H}_2$	79.8	218.6	75.8	58		$(\text{MeO})_2\text{PC}(1)\text{H}=\text{C}(2)=\text{C}(3)\text{Me}_2$	75.1	209.9	96.0	59
$(\text{EtO})_2\text{P}-\text{C}(1)=\text{C}(2)=\text{C}(3)\text{H}_2$	88.7	216.0	75.7	58		$(\text{HO})_2\text{PC}(1)\text{H}=\text{C}(2)=\text{C}(3)\text{Me}_2$	80.8	211.3	99.8	59
$(\text{MeO})_2\text{PC}(1)\text{H}=\text{C}(2)=\text{C}(3)\text{H}_2$	77.4	215.5	96.8	58		$(\text{MeO})_2\text{PC}(1)\text{H}=\text{C}(2)=\text{C}(3)(\text{CH}_2)_5$	73.7	205.6	101.2	59
$\text{Cl}_2\text{PC}(1)\text{H}=\text{C}(2)=\text{C}(3)\text{Me}_2$	89.4	209.3	103.8	58		$(\text{MeO})_2\text{P}-\text{C}(1)=\text{C}(2)=\text{C}(3)\text{Me}_2$	100.1	206.1	97.1	59
$\text{Me}_2\text{PC}(1)\text{H}=\text{C}(2)=\text{C}(3)\text{Me}_2$	85.4	207.5	96.5	58		$(\text{MeO})_2\text{P}-\text{C}(1)=\text{C}(2)=\text{C}(3)\text{HNBu}^t$	104.4	205.4	104.4	59

Таблица 5. Дипольные моменты (μ) ряда ФА.

Соединение	μ , Дб	Ссылки
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHP}(\text{OMe})_2$	3.01	37
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHP}(\text{OEt})_2$	3.14	36
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHPCl}_2$	3.51	37
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{P}(\text{OMe})_2$	3.14	36
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{P}(\text{OEt})_2$	3.07	36
$\text{MeCH}=\text{C}=\text{CHP}(\text{OEt})_2$	3.32	36
$\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHP}(\text{OMe})_2$	3.46	36
$\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHP}(\text{OEt})_2$	3.38	36
$\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHPCl}_2$	4.20	37
$\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHPMe}_2$	4.70	37
$(\text{CH}_2)_5\text{C}=\text{C}=\text{CHP}(\text{OMe})_2$	3.54	37
$(\text{CH}_2)_5\text{C}=\text{C}=\text{CHP}(\text{OEt})_2$	3.36	37
$(\text{CH}_2)_5\text{C}=\text{C}=\text{CHPCl}_2$	4.59	37

молекулах алленов **9**, **10** энергия π_2^* -орбитали ниже, чем π_1^* -орбитали. Введение двух атомов Cl в фосфорсодержащий фрагмент уменьшает энергию обеих нижних вакантных орбиталей в молекуле **3a**, причем влияние на орбиталь π_2^* больше. Это приводит к инверсии свободных орбиталей, но разница в энергии π_1^* - и π_2^* -орбиталей остается незначительной. В то же время заселенность атомных орбиталей $2p\pi$ связи $\text{C}(1)=\text{C}(2)$ в 2 раза превышает степень локализованности π_2^* -орбитали связи $\text{C}(2)=\text{C}(3)$, и, по мнению авторов работы⁴⁹, именно эта орбиталь контролирует взаимодействие аллена **3a** с ариламидами. Метод AM1 дает качественно близкие к рассчитанным *ab initio* результаты, хотя приводит к инверсии свободных орбиталей для аллена **3a**.

Согласно расчету в базе 4-31 G, энергии свободных и занятых π - и π^* -орбиталей в молекулах ФА изменяются симбатно. Это позволило предположить,⁴⁹ что в зависимости от заместителей при атоме Р данные соединения могут выступать как доноры или акцепторы электронов либо взаимодействовать по нейтральному механизму, как, например, в реакции с ариламидами.¹ Особенности электронного строения ФА, обуславливающие их повышенную реакционную способность по отношению и к нуклеофилам, и к электрофилам, привлекают внимание к ФА как к субстратам для изучения бифильных реагентов.

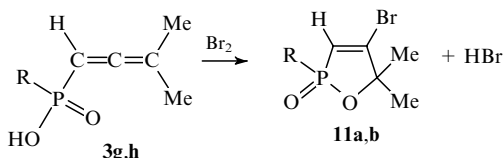
На основании совокупности рассмотренных выше данных можно предположить, что, в отличие от незамещенных по атому C(3) алленов, реакции 3,3-дизамещенных ФА с электрофильными агентами будут протекать более легко и в случае орбитального контроля⁶³ — селективно по связи $\text{C}(2)=\text{C}(3)$ (ВЗМО). В то же время в случае зарядового контроля электрофильная атака должна осуществляться по связи $\text{C}(1)=\text{C}(2)$, где сосредоточена наибольшая плотность отрицательного заряда (см. табл. 2).

Таким образом, варьирование заместителей при атоме Р и в алленовой системе позволяет изменять реакционную способность как атома О фосфорильной группы, так и обеих кратных связей и при необходимости избирательно активировать тот или иной реакционный центр.

III. Взаимодействие фосфорилированных алленов с электрофильными реагентами

1. Реакции фосфорилированных алленов с галогенами и сульфурилхлоридом

В 1977 г. Браверман и Рейсман⁶⁴ обнаружили, что алленилфосфиновая и алленилфосфоновая кислоты (**3g,h**) под действием брома циклизуются с образованием производных 1,2-оксафосфол-3-ена **11a,b** соответственно.



R = Ph (**3g**, **11a**), OH (**3h**, **11b**).

В дальнейшем было показано, что аналогичной циклизацией сопровождается бромирование и монозамещенных по атому C(3) ФА.⁶⁵

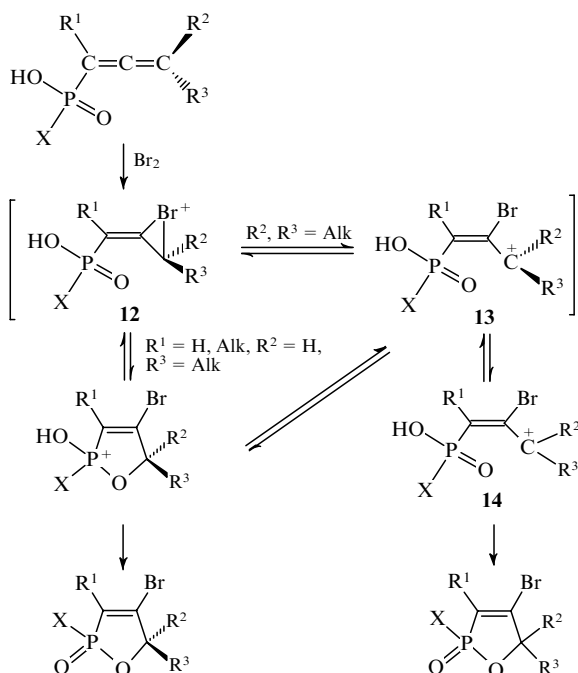
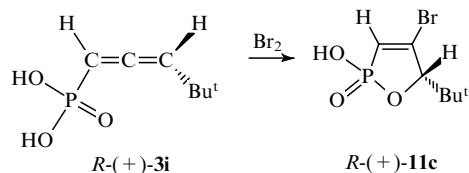
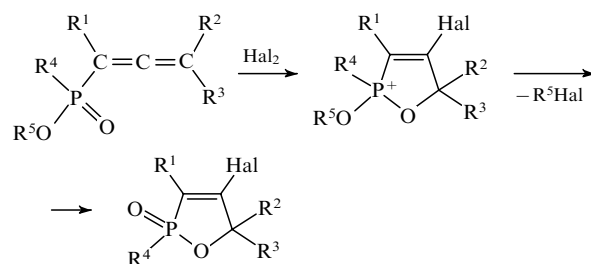


Схема 1

Авторы работы⁶⁴ предполагали промежуточное образование третичного карбокатиона **14**, находящегося в равновесии с квазифосфониевой солью (схема 1), отщепление от которой HBr и приводит к оксафосфоленам **11a,b**. Однако было показано,⁶⁵ что бромирование оптически чистой кислоты **3i** протекает с 41%-ной стереоселективностью. Это свидетельствует о том, что в случае монозамещенных по атому C(3) алленилфосфоновых кислот в качестве интермедиата образуется, скорее, бромониевый ион **12** или неплоский вторичный карбониевый ион **13**, а не плоский карбокатион **14**. Атом О фосфорсодержащей группы (особенно в случае *s*-*цис*-конформации) способен достаточно эффективно перехватывать ониевый ион **12**, что препятствует рацемизации. Образующаяся квазифосфониевая соль неустойчива и легко элиминирует молекулу HBr. Интересно отметить, что бромирование оптически активных алленилкарбоновых кислот протекает примерно с такой же стереоселективностью,⁶⁶ а в случае соответствующих алленовых спиртов наблюдается полная рацемизация.⁶⁷



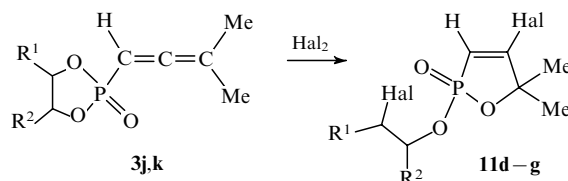
Сведения о реакциях свободных 1,2-алкадиенилфосфиновых и -фосфоновых кислот с галогенами исчерпываются двумя упомянутыми выше статьями. Более подробно изучено галогенирование эфиров этих кислот,^{64,68–78} которое для ди- и монозамещенных по атому C(3) субстратов, как правило, также сопровождается циклизацией (схема 2).



R⁴ = Ph, R⁵ = Alk; R⁴ = R⁵O, R⁵ = Alk.

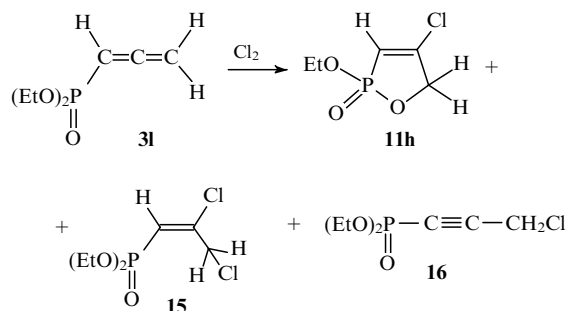
Схема 2

В данном случае реакция также протекает через стадию образования недостаточно устойчивых квазифосфониевых солей, которые быстро отщепляют алкилгалогенид. Скорость процесса зависит от природы галогена. При хлорировании и бромировании требуется охлаждение (причем реакция бромирования слабо экзотермична), в то время как при иодировании необходимо нагревание. Изучена реакционная способность эфиров замещенных алленилфосфоновых кислот по отношению к интергалогенидам⁷² и обнаружено, что скорость взаимодействия с ICl почти в 2 раза больше, чем с IBr (и на порядок больше, чем с I₂).



R¹ = R² = H (**3j**, **11d,f**), Me (**3k**, **11e,g**); Hal = Cl (**11d,e**), Br (**11f,g**).

Галогенирование 2-оксо-1,3,2-диоксафосфоланов **3j,k** сопровождается раскрытием диоксафосфоланового и образованием оксафосфоленового цикла.⁷⁷ Оксафосфолен **11h** был зафиксирован в небольшом количестве также при хлорировании диэтилового эфира пропандиенилфосфоновой кислоты (**3l**), хотя основными продуктами реакции являлись 2,3-аддукт **15** и диэтиловый эфир пропинилфосфиновой кислоты (**16**).⁷¹

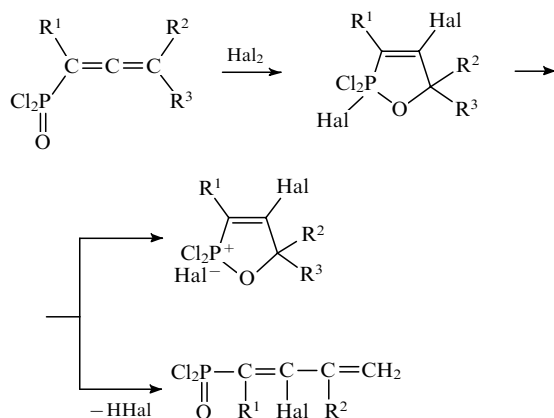


Различное протекание галогенирования 3-замещенных алленилфосфоновых кислот и пропadiensилфосфоновой кислоты свидетельствует о том, что устойчивость промежуточного карбокатиона типа **13** или **14** (см. схему 1) является одним из определяющих факторов для осуществления циклизации.

Сульфурилхлорид также реагирует с эфирами ди- и монозамещенных 1,2-алкадиенилфосфоновых кислот с образованием 4-хлор-1,2-оксафосфолов,^{79,80} а с эфирами пропadiensилфосфоновой кислоты дает сложную смесь, в которой преобладают аддукты по связи C(2)=C(3).⁸⁰

Направление реакции галогенирования дихлорангидридов алленилфосфоновых кислот зависит также от заместителей у атома C(3) алленовой системы. В случае дизамещенных алленов образуются тетрагалогено-1,2-оксафосфол-3-ены или квазифосфониевые соли.^{81–90} Тетрагалогено-1,2-оксафосфол-3-ены стабильны в неполярных растворителях в течение нескольких суток. При более длительном хранении они отщепляют галогеноводород, превращаясь в дихлорангидриды соответствующих 2-галогено-1,3-алкадиенилфосфоновых кислот.^{82,84–91} Отщепление протона происходит от наименее гидрогенизированного углерода в заместителях R² и R³ (схема 3).

Схема 3



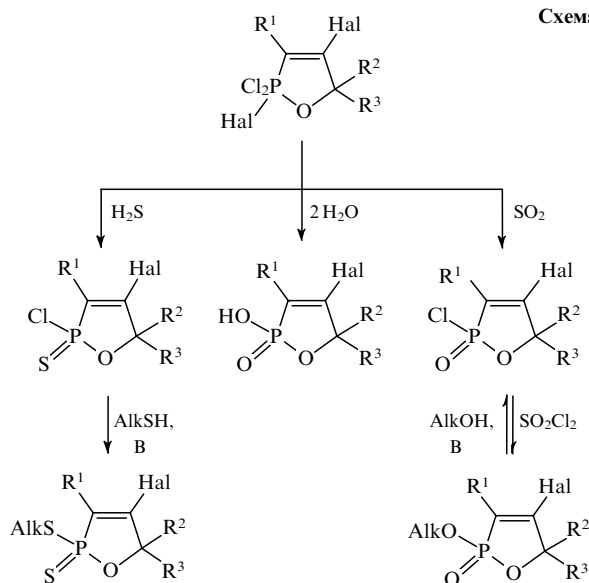
R¹ = H, Alk, Ar; R² = R³ = Alk;
Hal = Cl, Br.

В полярных растворителях (таких как нитрометан, хлороформ и т.д.) выделение галогеноводорода происходит быстрее; оно ускоряется при нагревании или удалении растворителя. Этот процесс экзотермичен, т.е. реакция протекает в сторону более термодинамически стабильного продукта. Следует отметить, что HBr отщепляется легче, чем HCl, и в некоторых случаях промежуточный фосфоран не удается зафиксировать. Возможно, это объясняется тем, что бромпроизводные пентакоординированного фосфора имеют более полярную структуру.⁸²

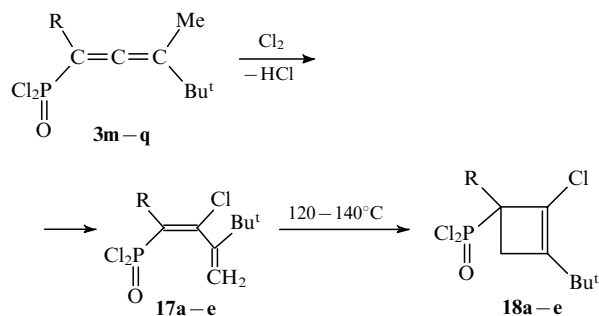
Свойства фосфоранов характерны для галогенидов P^V. Так, они легко вступают во взаимодействие с различными нуклеофильными реагентами (схема 4).⁸³

1,3-Алкадиены, образующиеся из фосфоранов, имеют *s-cis*-конфигурацию двойных связей. Это доказано исследованиями их спектров ПМР с помощью лантанидных шифт-реагентов,⁹¹ а также конфигурации продуктов реакции диенов с электрофилами. Галогенирование 1,3-алкадиенилфосфонатов, полученных описанным выше методом, сопровождается циклизацией с образованием шестичленных гетероциклов, производных 5,6-дигидро-2H-1,2-оксафосфина.^{92,93} Галогенирование 1,3-алкадиенилфосфонатов, синтезированных другими методами (*s-trans*-конформация), приводит не к оксафосфинам, а к продуктам присоединения галогена по удаленной от атома Р двойной связи.⁹⁴ Скошенная *s-cis*-конформация 1,3-алкадиеновой системы

Схема 4

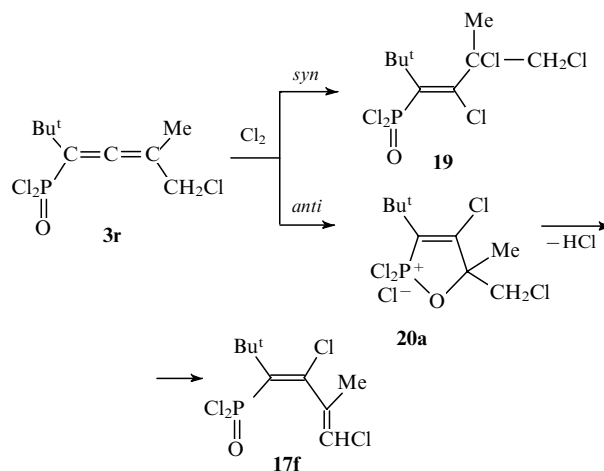


может придавать фосфорсодержащим 1,3-алкадиенам и другие необычные свойства. Так, при нагревании дихлорангидридов 1,3-алкадиенилфосфоновых кислот **17a–e**, содержащих объемистый заместитель в положении 3, легко осуществляется циклизация с образованием дихлорангидридов цикlobutenфосфоновых кислот **18a–e**.^{95,96}



R = H (**3m**, **17a**, **18a**), MeOCH₂ (**3n**, **17b**, **18b**), ClCH₂ (**3o**, **17c**, **18c**), Ph (**3p**, **17d**, **18d**), *p*-MeC₆H₄ (**3q**, **17e**, **18e**).

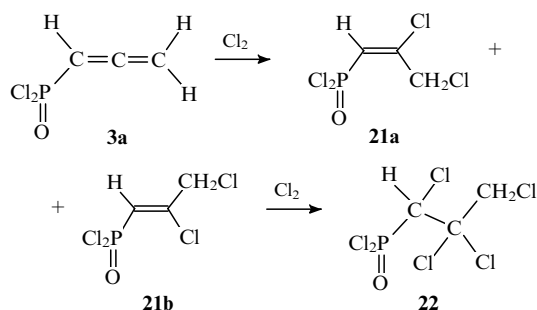
Наличие объемистой группы в α-положении к атому Р способствует необычному протеканию хлорирования дихлорангидрида 1-*трет*-бутил-3-метил-4-хлор-1,2-бутадиенилфосфоновой кислоты (**3r**): с выходом 42% образуется продукт присоединения по 2,3-двойной связи **19**.^{89,90}



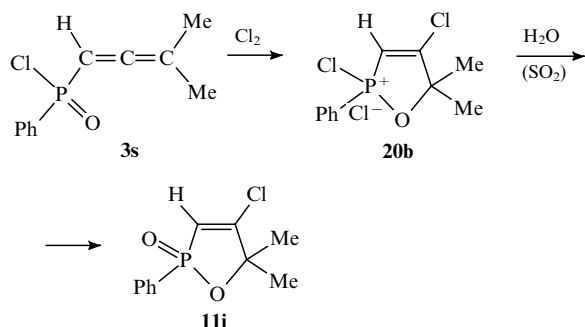
Очевидно, что присутствие этого соединения объясняется *син*-атакой электрофила по отношению к фосфору — про-

цессом, невыгодным в большинстве случаев, но в данном субстрате обусловленным наличием *трет*-бутильной группы. Кроме того, с выходом 39% образуется фосфониевая соль **20a**, достаточно стабильная для того, чтобы быть выделенной в индивидуальном виде. Солевою структуру соединения **20a** подтверждает химический сдвиг сигнала фосфора в спектре ЯМР ^{31}P : $\delta +93$ м.д.

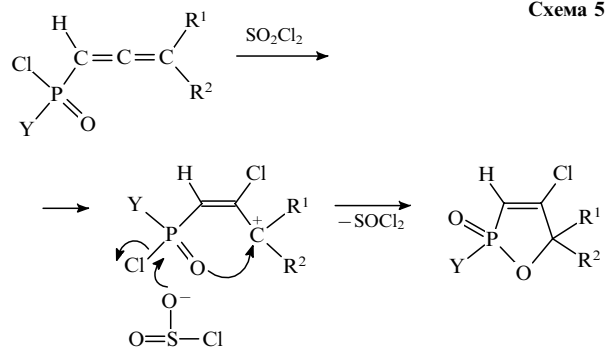
син-Атака электрофила протекает в незначительной степени также при галогенировании дихлорангидрида пропандиенилфосфоновой кислоты **3a**. Следует отметить, что циклизация не наблюдается и в случае *анти*-атаки по отношению к фосфору: это еще раз подтверждает определяющее влияние алкильных заместителей при атоме C(3) на направление процесса. Галогенирование аллена **3a** протекает только при повышении температуры до 60–65°C. Присоединение 1 моля Cl_2 проходит по удаленной от фосфора двойной связи с образованием преимущественно смеси дихлорангидрида 2,3-дихлор-1-*E*-пропенилфосфоновой кислоты **21a** и соответствующего *Z*-изомера **21b** (отношение **40**:**41** = 5:1). Проведение реакции при той же температуре в течение 8 ч позволило получить продукт исчерпывающего хлорирования **22** с выходом 72%.⁷¹



Хлорирование хлорангидрида 3-метил-1,2-бутадиенил(фенил)фосфиновой кислоты (**3s**) ведет к образованию фосфониевой соли **20b**, которая при взаимодействии с влажным воздухом или SO_2 превращается в оксафосфолен **11i**. Эта же цепь превращений осуществляется под действием сульфурхлорида.⁹⁷



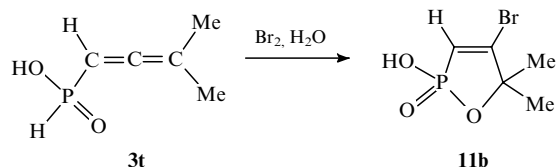
Использование сульфурхлорида позволяет получить производные 1,2-оксафосфол-3-ена не только из ди-, но и из монозамещенных по атому C(3) дихлорангидридов 1,2-алкадиенилфосфоновых кислот.⁷⁹ Отсутствие 1,3-алкадиенов типа **17a–e** в этих реакциях может быть обусловлено либо быстрым превращением промежуточного фосфорана в оксафосфолен с тетракоординированным фосфором в результате взаимодействия с присутствующим в смеси SO_2 ,⁷⁹ либо тем, что описанные выше фосфораны вообще не образуются в качестве интермедиатов в данном случае. Авторы работы² предполагают, что реакция протекает через стадию образования карбониевого иона с синхронной нуклеофильной атакой атома O фосфорильной группы по атому C(3) и одного из атомов O сульфогруппы по атому P. В результате происходит отщепление хлорид-иона и замыкание цикла (схема 5).



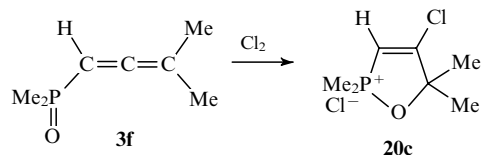
$\text{Y} = \text{Cl}, \text{Ph}; \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Alk};$
 $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Alk}.$

Атака Cl^- по атому S приводит к элиминированию тионилхлорида. Хлорангидрид незамещенной алленилфосфоновой кислоты **3a** реагирует с SO_2Cl_2 с образованием сложной смеси продуктов присоединения по кратным связям (как и при хлорировании под действием Cl_2).^{71, 79}

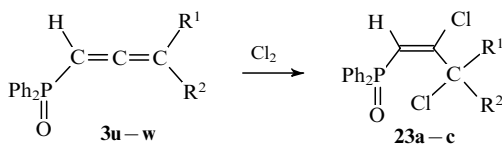
Направление реакций ФА с галогенирующими агентами может зависеть не только от заместителей при алленовой системе, но и от природы групп при атоме P. Так, при взаимодействии 3-метил-1,2-бутадиенилфосфонистой кислоты **3t** с бромной водой циклизация сопровождается окислением связи P–H.⁹⁸



Галогенирование эфиров дизамещенных по атому C(3) 1,2-алкадиенил(фенил)фосфиновых кислот приводит к 1,2-оксафосфоленам.⁶⁴ В реакциях алленилфосфиноксидов с галогенами циклизация протекает с образованием стабильных фосфониевых солей, так как в данном случае стабилизация интермедиата за счет отщепления алкилгалогенида невозможна. Например, продуктом реакции фосфиноксида **3f** с хлором в CCl_4 является циклическая фосфониевая соль **20c**.⁹⁷



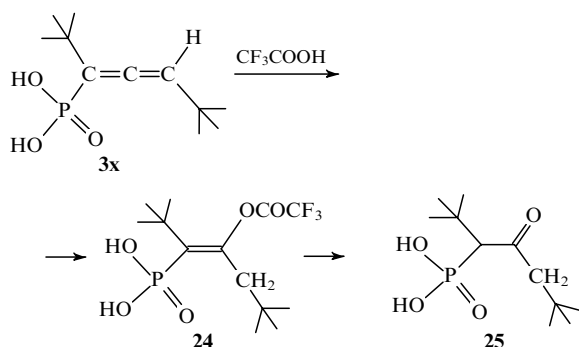
В то же время дифенилфосфиноксиды **3u–w** в тех же условиях дают продукты **23a–c**, представляющие собой 2,3-аддукты. Наблюдаемые различия могут быть объяснены тем, что ароматические заместители, находясь в сопряжении с атомом кислорода O=P-группы, уменьшают его нуклеофильность. Однако по мнению авторов работы⁹⁷, более вероятно, что объемистые фенильные группы оказывают стерическое влияние на геометрию переходного состояния, замедляя циклизацию и способствуя протеканию присоединения.



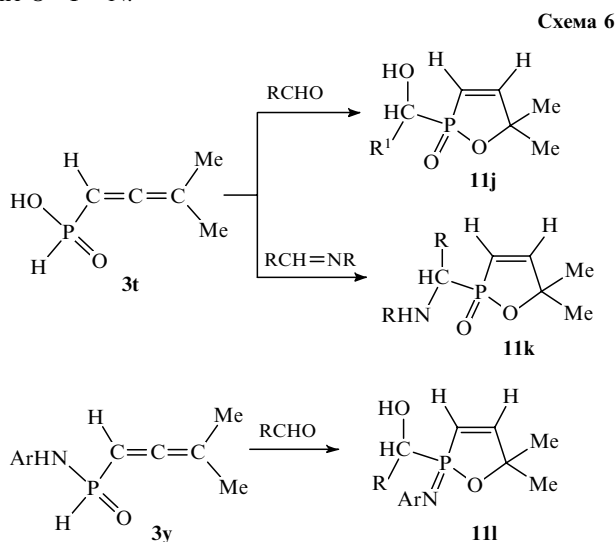
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ (**3u**, **23a**), Me (**3v**, **23b**); $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Me}$ (**3w**, **23c**).

2. Реакции фосфорилированных алленов с протонодонорными электрофильными реагентами

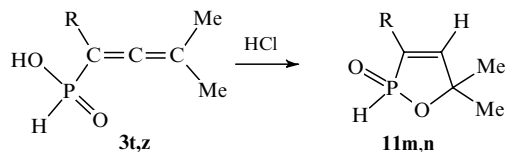
Исследование реакций 1,2-алкадиенилфосфоновых кислот с кислотами Льюиса^{99, 100} показало, что протофильной циклизации подвергаются только дизамещенные по атому С(3) кислоты. Пропадиенилфосфоновая кислота дает исключительно продукты разложения. 1,3-Ди(*tert*-бутил)алленилфосфоновая кислота (**3x**) не взаимодействует с HClO_4 в ТГФ (18 ч, 25°C), с *n*-толуолсульфокислотой (54 ч, 25°C) в смеси $\text{CHCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ¹⁰¹ и с 2*M* HCl в 80%-ном водном диглиме,⁹⁹ а реакция с трифторуксусной кислотой неожиданно приводит к кетону **25** (с выходом 85%).¹⁰⁰ Автор работы¹⁰⁰ объясняет это электрофильной атакой по терминальному атому С алленовой системы.



Кислота **3t** при взаимодействии с карбонильными соединениями^{102, 103} и азометинами^{103, 104} *in situ* претерпевает циклизацию с образованием 1,2-оксафосфол-3-енов **11j, k** (схема 6). Аналогичная реакция соответствующего амида **3y** с RCHO приводит к оксафосфолу **11l**, содержащему фрагмент $\text{O} - \text{P} = \text{N}$.¹⁰⁵



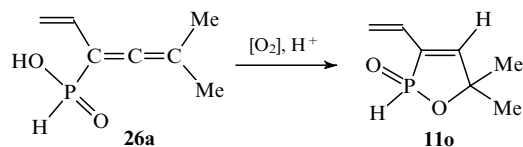
При обработке 3,3-дизамещенных 1,2-алкадиенилфосфоновых кислот **3t, z** газообразным HCl образуются оксафосфолы **11m, n**.¹⁰⁶



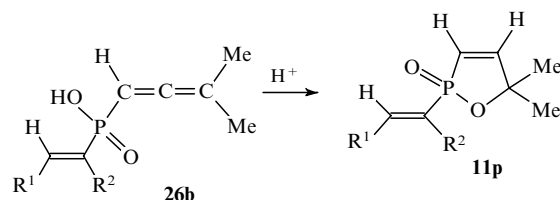
$\text{R} = \text{H}$ (**3t**, **11m**), Me (**3z**, **11n**).

1,3,4-Гексатриен-3-илфосфонистая кислота **26a** под действием HCl или гипохлоритовой кислоты в присутствии

кислорода воздуха претерпевает циклизацию, сопровождающуюся окислением связи $\text{P} - \text{H}$.¹⁰⁷



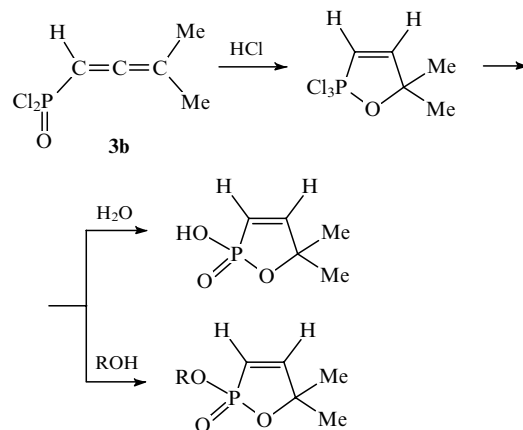
Фосфиновые кислоты типа **26b** циклизуются в оксафосфолы при температуре выше 100°C в присутствии неорганических кислот.¹⁰⁸



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Br}; \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{CH}_2\text{Br}$.

Дихлорангидриды 1,2-алкадиенилфосфоновых кислот очень медленно реагируют с HCl (медленнее, чем с остальными электрофильными реагентами). В инертных растворителях в течение 24 ч взаимодействия хлорангидридов 3-моно- и 3,3-дизамещенных кислот с HCl не наблюдается.¹⁰⁹ Данную реакцию удалось провести, выдерживая смесь в CH_2Cl_2 в течение 25 сут. В случае аллена **3b** она протекает с образованием циклического фосфорана,⁹⁹ который после обработки водой дает соответствующую кислоту, а при взаимодействии со спиртами — эфиры этой кислоты (схема 7).

Схема 7



Намного быстрее осуществляется гидрохлорирование дихлорангидридов 1,2-алкадиенилфосфоновых кислот в присутствии третичных аминов или других апротонных ионизирующих добавок, например, оксидов третичных фосфинов, гексаметапола и т.д.^{76, 108} Однако эта реакция протекает по нуклеофильному механизму и приводит к дихлорангидридам 2-хлор-2-алкенилфосфоновых кислот. Аналогично реагируют и соответствующие дифторангидриды (схема 8).¹⁰⁸ Наличие электроноакцепторных заместителей способствует гидрохлорированию. Так, аллены, содержащие группировку CH_2F , присоединяют HCl уже в процессе их синтеза из ацетиленовых спиртов и PCl_3 в присутствии пиридина, а при наличии еще и CH_2Cl -группы реакция протекает настолько быстро, что собственно аллен не может быть выделен.⁷⁶

Для проведения гидрохлорирования дихлорангидридов 1,2-алкадиенилфосфоновых кислот **3a, b** оказалось удобным использовать метилдихлорсилан. При этом HCl присоединяется по α - и β -двойным связям.¹¹⁰ Реакция дихлорангидридов 1-метокси-2,3-алкадиен-2-илфосфоновой кислоты **26c** с

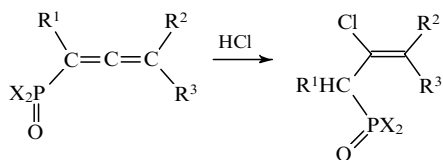
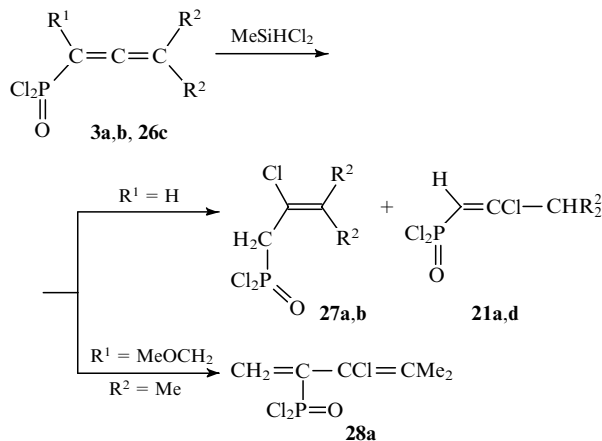


Схема 8

$R^1, R^2, R^3 = \text{Alk, Ar, CH}_2\text{Cl, CH}_2\text{F; X = Cl, F.}$

метилдихлорсиланом приводит исключительно к продукту аллен-1,3-диеновой изомеризации **28a**.⁸⁶

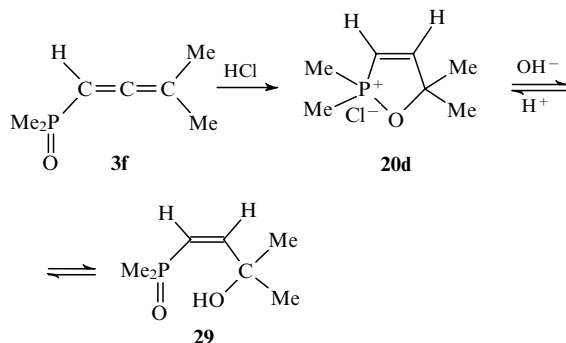


$R^1 = R^2 = \text{H (3a, 27a, 21a,b);}$

$R^1 = \text{H, } R^2 = \text{Me (3b, 27b, 21c,d);}$

$R^1 = \text{MeOCH}_2, R^2 = \text{Me (26c, 28a).}$

Гидрохлорирование ФА, имеющих две или три связи Р—С, сопровождается циклизацией.¹¹¹ При этом в случае (3-метил-1,2-бутадиенил)диметилфосфиноксид **3f** образуется квазифосфониевая соль **20d**, которая относительно устойчива в инертных растворителях, но нестабильна в воде и находится в равновесии с соединением **29**. При pH 3 равновесие полностью сдвигается в сторону соединения с открытой цепью. Раскрытие кольца может рассматриваться как вторая стадия реакции Арбузова. Этот процесс в данном случае обратим, и при повышении кислотности среды до pH 1 снова образуется соль **20d**.



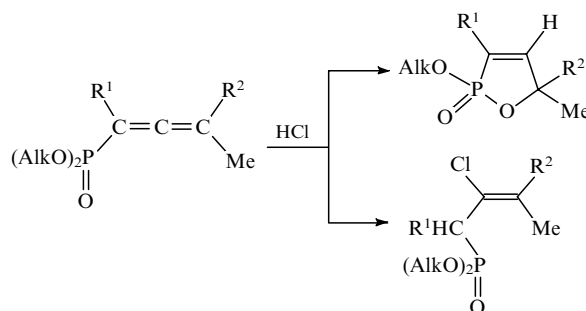
Если использовать для циклизации концентрированную H_2SO_4 , то можно зарегистрировать образование квазифосфониевых солей и в случае эфиров алленилфосфиновой и алленилфосфоновой кислот.^{111, 112} Под действием 40–70%-ной H_2SO_4 в воде или водном диоксане гидролиз квазифосфониевых солей протекает настолько быстро, что их не удастся четко зафиксировать. В обоих случаях лимитирующей стадией является протонирование аллена до карбокатиона, после чего быстро происходит замыкание цикла с образованием квазифосфониевой соли.¹¹¹

В работе¹¹³ исследовано влияние кислотности среды, изотопного эффекта растворителя и строения фосфорсодер-

жащего соединения на скорость и направление реакции присоединения. Значения констант скорости, полученные при различных концентрациях H_2SO_4 , подтверждают, что реакция является кислотно-промотируемой. Об этом же свидетельствуют величины кинетического изотопного эффекта $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$, равные 1.47 для 70%-ной H_2SO_4 и 4.23 для безводной трифторуксусной кислоты. Таким образом, данная циклизация представляет собой электрофильное присоединение, включающее протон и субстрат на стадии, определяющей скорость. Следует отметить, что наличие фосфорсодержащего фрагмента в субстрате обуславливает некоторые отличия от большинства других реакций, связанных с переходом олефина в карбокатион.^{113, 114}

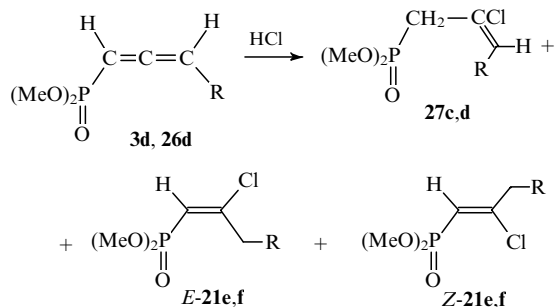
При взаимодействии эфиров 3,3-дизамещенных 1,2-алкадиенилфосфоновых кислот с HCl в зависимости от природы заместителя и полярности растворителя образуются 1,2-оксафосфолены или 1,2-аддукты (схема 9).^{115, 116}

Схема 9



В полярных растворителях происходит исключительно циклизация. В неполярных растворителях реакция протекает более сложно, и наряду с 1,2-оксафосфоленами получают и 1,2-аддукты. Исключением являются диметилвые эфиры 1,2-алкадиенилфосфоновых кислот, которые дают только оксафосфолены независимо от полярности растворителя. Фенильный заместитель в α -положении алленовой системы способствует частичному гидролизу эфира до соответствующей циклической кислоты.

Монозамещенные по атому C(3) и незамещенные 1,2-алкадиенилфосфонаты **3d, 26d** не превращаются в оксафосфолены даже в полярных растворителях, образуя сложные смеси продуктов с преобладанием аддуктов **27c, d**.⁶⁵

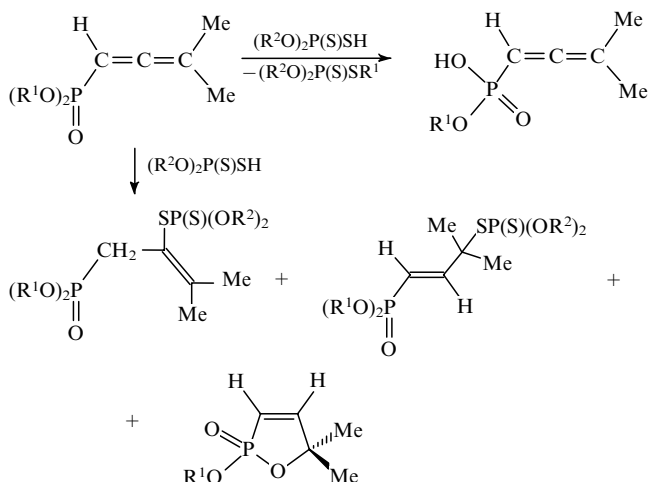


$R = \text{H (3d, 27c, E-21e, Z-21e), Me (26d, 27d, E-21f, Z-21f).}$

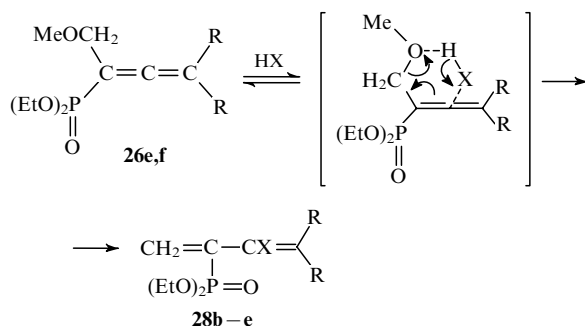
Изучено взаимодействие ФА с дитиокислотами фосфора,¹¹⁷ которые, обладая двойственной реакционной способностью, могут присоединяться к олефинам как по электрофильному, так и по нуклеофильному механизму. В реакционной смеси, помимо продуктов присоединения по α, β -двойной связи аллена (очевидно, по нуклеофильному механизму) и алкилирования дитиокислоты алкоксильной группой исходного ФА, обнаружены и небольшие количества β, γ -аддуктов (5–7%) (схема 10) и (или) производных 5,5-диметил-1,2-оксафосфолена (5–6%). Интересно, что продукты 1,2-присоединения образуются в результате

син-атаки по отношению к фосфорсодержащему фрагменту, в то время как 1,2-оксафосфолены — в результате анти-атаки.

Схема 10

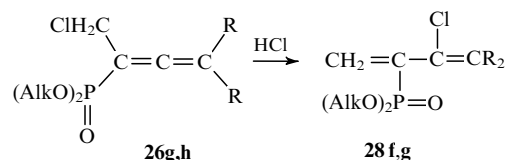


Введение функциональных групп позволяет еще более расширить круг возможных синтетических превращений ФА. С этой точки зрения интересными оказались результаты гидрохлорирования 1-метокси-2,3-бутадиенил-2-фосфонатов **26e,f**.^{118,119} В ходе этой реакции происходит аллен-диеновое превращение, сопровождающееся отщеплением алкоксильной группы, в результате чего образуются 3-галоген-1,3-бутадиен-2-илфосфонаты **28b-e**. С целью изучения механизма процесса была исследована кинетика гидрохлорирования алленов **26e,f** в различных растворителях. Параметры активации, изотопный эффект, влияние растворителя и нуклеофильных добавок согласуются с синхронным присоединением — отщеплением через циклическое переходное состояние при координации протона кислоты с эфирным кислородом и галогена с центральным атомом углерода алленовой системы. Показано, что два альтернативных механизма — гетеролитический (включающий протонирование алкоксильного кислорода, отщепление молекулы спирта и последующую атаку аллильного карбокатиона нуклеофилом) и нуклеофильный (через атаку галогенид-аниона по центральному атому С алленовой системы с последующим отщеплением спирта) — маловероятны. Таким образом, введение в аллен нового нуклеофильного центра — атома О эфирной группы — способствует изменению механизма реакции с галогеноводородными кислотами.



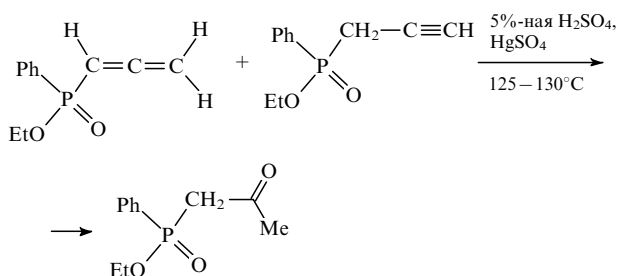
R = H (**26e**, **28b,d**); Me (**26f**, **28c,e**); X = Cl (**28b,c**), Br (**28d,e**).

Авторы работы¹²⁰ предполагают, что аналогично протекает аллен-диеновая изомеризация хлорзамещенных алленов **26g,h**.



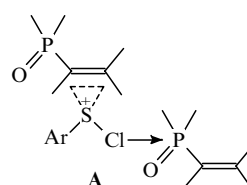
R = H (**26g**, **28f**); Me (**26h**, **28g**).

В результате гидратации смеси (1:1) этиловых эфиров фенилпропа-1,2-диенилфосфиновой и фенилпроп-2-инилфосфиновой кислот в 5%-ной H₂SO₄ в присутствии каталитических количеств HgSO₄ с выходом 63% получен этиловый эфир ацетонил(фенил)фосфиновой кислоты.¹²¹ Аналогично в присутствии H₂SO₄ и ионов Hg²⁺ вода присоединяется к алленилдифенилфосфину с образованием β-оксофосфин-оксида.¹²



3. Реакции фосфорилированных алленов с сульфенилхлоридами

Взаимодействие сульфенилхлоридов и непредельных фосфорсодержащих соединений оказалось весьма интересным и позволило обнаружить ряд нетривиальных эффектов. Например, исследование кинетики этого процесса показало, что он протекает по механизму A_E3 и в образовании переходного состояния А лимитирующей стадии реакции участвуют две молекулы ненасыщенного фосфорсодержащего субстрата.¹²²

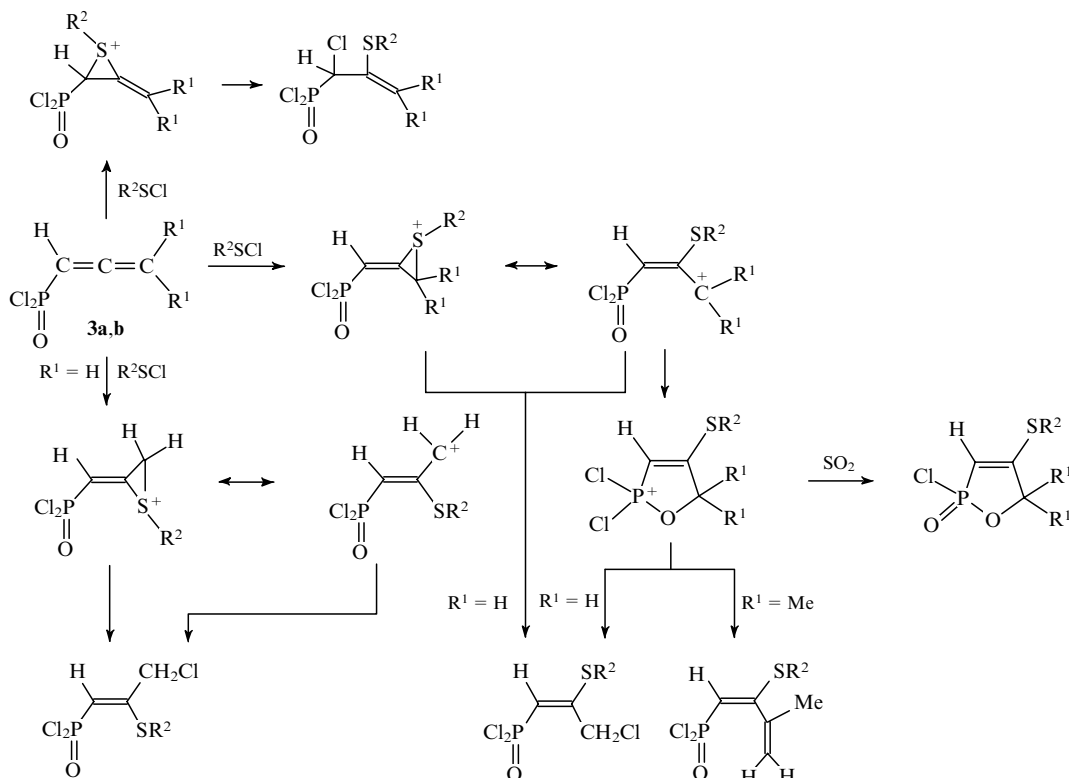


Изучение электрофильного сульфенилирования ФА выявило также ряд особенностей, не свойственных реакциям других электрофильных агентов и обусловленных, по мнению большинства авторов, природой промежуточных частиц.

Направление взаимодействия сульфенилхлоридов с дихлорангидридами 1,2-алкадиенилфосфиновых кислот **3a,b** зависит от наличия заместителей у атома С(3) алленовой системы.¹²³⁻¹²⁸ Если атом С(3) — первичный, то реакция приводит к 2,3-аддуктам (отношение E/Z = 85:15 в случае MeSCl, либо 100% E-изомера для PhSCl).¹²⁴ Если атом С(3) — третичный, то продуктами являются дихлорангидриды 1,3-бутадиенилфосфиновых кислот.

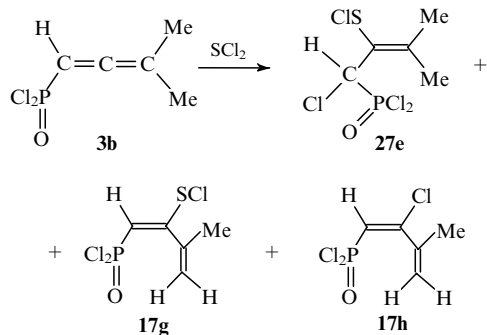
По-видимому, реакция протекает через образование эписульфониевого иона с последующим его превращением в третичный карбокатион (схема 11). По мнению ряда авторов,^{1,124,125} реакция, как правило, проходит через циклический фосфорановый интермедиат, а образование различных продуктов определяется разным направлением атаки хлорид-иона. Выходы продуктов этих реакций (57–63%) ниже

Схема 11



по сравнению с галогенированием (85–95%),^{82–84} что позволяет предположить протекание побочных процессов. Так, было показано,¹²⁹ что при взаимодействии дихлорангидридов 3,3-дизамещенных алленилфосфоновых кислот **3a,b** и алкилсульфенилхлоридов, помимо 1,2-оксафосфоленов, образуются и продукты присоединения по связи C(1)=C(2). Реакцию проводят в присутствии SO₂ в качестве фиксатора циклического интермедиата. Соотношение между 1,2-оксафосфоленами и 1,2-аддуктами зависит от природы заместителя при атоме S и температуры проведения реакции. Переход от R¹ = Me к R¹ = Buⁿ и понижение температуры способствуют увеличению выхода 1,2-аддуктов.

Реакция SCl₂ с алленом **3b** при комнатной температуре приводит к образованию аддукта по связи C(1)=C(2) **27e** и продукта элиминирования HCl **17g** в соотношении ~5:3.^{130, 131} Интересно отметить, что соединение **17g** является первым представителем неизвестных ранее алкадиенилсульфенилхлоридов. Кроме того, в реакционной смеси присутствует ~5% дихлорангидрида 3-метил-2-хлор-1,3-бутадиенилфосфоновой кислоты (**17h**).

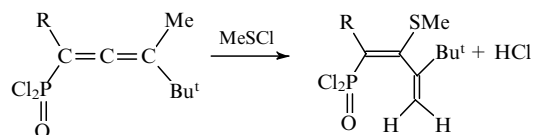


По мнению авторов работы¹²⁹, соотношение продуктов 1,2-присоединения и циклизации отражает стабильность эписульфониевых ионов по отношению к карбониевым ионам. Для эффективного протекания циклизации необходимо образование свободного карбониевого иона. В эписуль-

фониевом ионе эффективный заряд на атоме C(3) понижен, что уменьшает скорость циклизации. Поскольку электроотрицательный фосфорильный заместитель меньше дестабилизирует эписульфониевый ион по сравнению с «открытым» α-карбокатионом, становится возможным присоединение и по соседней с атомом P двойной связи.

На наш взгляд, использование в данном случае понятия «эписульфониевый ион» не совсем корректно, поскольку, во-первых, эписульфониевые ионы достаточно полярны и чувствительны к действию электронных факторов,¹³² а во-вторых, ранее было показано,^{132–134} что эписульфониевые ионы в действительности не являются интермедиатами в *AdE*-реакциях сульфенилхлоридов и процесс протекает через образование ковалентных сульфуров либо тесных или сольватно разделенных ионных пар. Логично предположить, что интермедиатами *AdE*-реакций сульфенилхлоридов с ФА должны быть не эписульфониевые ионы, а значительно менее полярные структуры. Именно так можно объяснить образование аддуктов по связи C(1)=C(2) в реакциях с ФА (хотя и не ясно, почему в некоторых случаях этот процесс становится доминирующим).

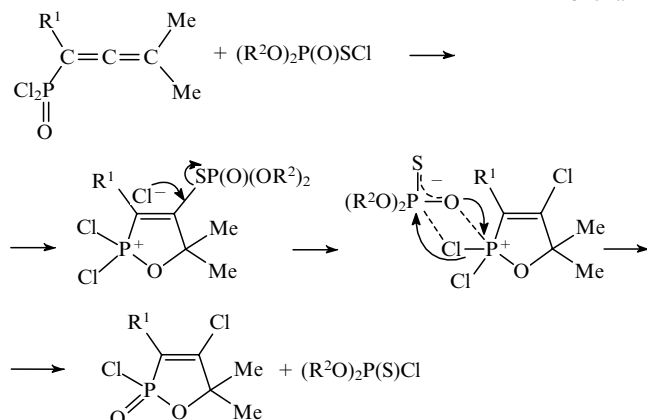
Реакции дихлорангидридов 1-замещенных 3-(*трет*-бутил)-1,2-алкадиенилфосфоновых кислот с MeSCl приводят исключительно к 1,3-диенам.⁷⁵



R = Ph, MeOCH₂.

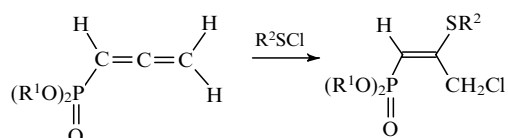
Диалкилфосфорилсульфенилхлориды реагируют с дихлорангидридами 1,2-алкадиенилфосфоновых кислот с образованием производных 2,4-дихлор-2-оксо-1,2-оксафосфолена^{124, 125} (схема 12). Взаимодействие эфиров 1,2-алкадиенилфосфоновых кислот с сульфенилхлоридами также определяется строением и аллена, и электрофила. Данные о реакциях эфиров пропадиенилфосфоновой кислоты и R²SCl

Схема 12



(R² = Ph, Alk) противоречивы. Первоначально аддукту приписывалась структура продукта присоединения по связи C(1)=C(2) по правилу Марковникова.¹³⁵ Однако впоследствии те же авторы^{123–125} установили *E*-конфигурацию аддукта по связи C(2)=C(3) (схема 13). 2,4-Динитрофенилсульфенилхлорид в реакцию с ФА не вступает.¹²⁷

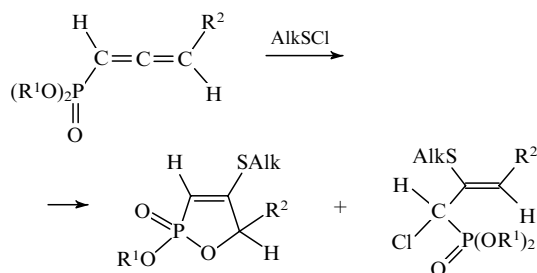
Схема 13



R¹ = Alk; R² = Alk, Ph.

Взаимодействие алкилсульфенилхлоридов с монозамещенными по атому C(3) пропандиенилфосфонатами приводит во всех случаях к смеси продуктов циклизации и присоединения по связи C(1)=C(2) (схема 14).¹²⁸

Схема 14

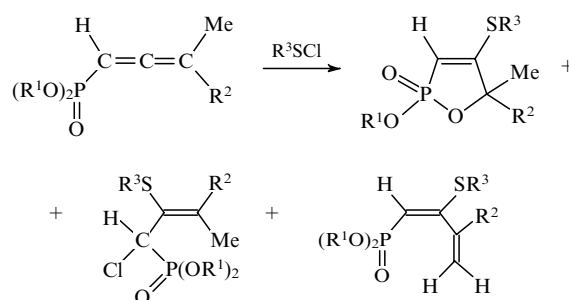


R¹ = Me, Et, Pr; R² = Me, Pr.

Однако авторы работы¹²⁶ в результате реакции эфиров 1,2-бутадиенилфосфоновой кислоты с MeSCl получили смесь продуктов циклизации, 1,2- и 2,3-присоединения в соотношении 1 : 1 : 4.

Продуктами реакций диметилвых эфиров 3-метил-1,2-алкадиенилфосфоновых кислот с MeSCl,¹³⁶ помимо 1,2-оксафосфоленов, являются 1,2-аддукты (8–15% для MeSCl) в виде смесей *E*- и *Z*-изомеров в соотношении от 1.7 : 1.0 до 5 : 16. Кроме того, в реакции диметилового эфира 3-метил-1,2-бутадиенилфосфоновой кислоты образуется 4–7% эфиров 1,3-бутадиенилфосфоновой кислоты (схема 15). Ранее¹³⁷ сообщалось о выделении только оксафосфоленов (63–82%).

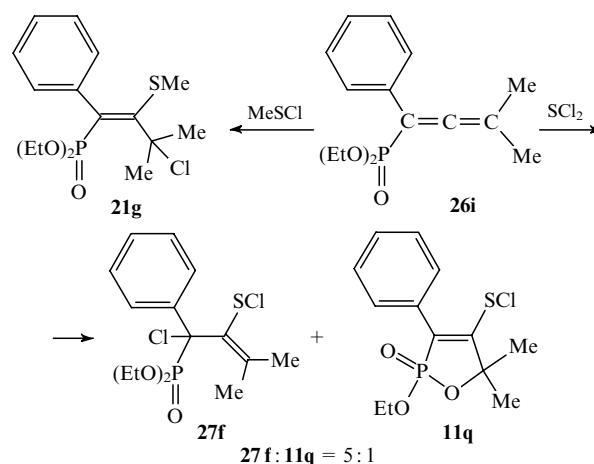
Схема 15



R¹, R² = Alk; R³ = Cl, Me.

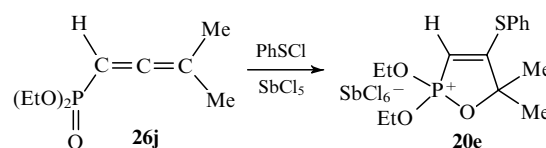
Аналогичная реакция с SCl₂ протекает более селективно и с выходами 92–95% приводит к 4-хлортио-1,2-оксафосфоленам.¹³⁸ Последние легко вступают во взаимодействие с нуклеофильными реагентами, что позволяет вводить оксафосфоленовый фрагмент в широкий круг органических субстратов.^{131, 139, 140} Исследование состава реакционной смеси позволило установить также образование 1,2-аддукта (1–2%) и 1,3-алкадиена (4–7%).¹³¹

Основным продуктом реакции 1-фенил-3-метил-1,2-бутадиенилфосфоната (**26i**) с метилсульфенилхлоридом является аддукт по связи C(2)=C(3).¹²⁸ В то же время взаимодействие соединения **26i** с SCl₂ приводит к образованию преимущественно аддукта по связи C(1)=C(2) **27f**, строение которого однозначно подтверждается данными спектроскопии ЯМР ¹³C.¹³¹

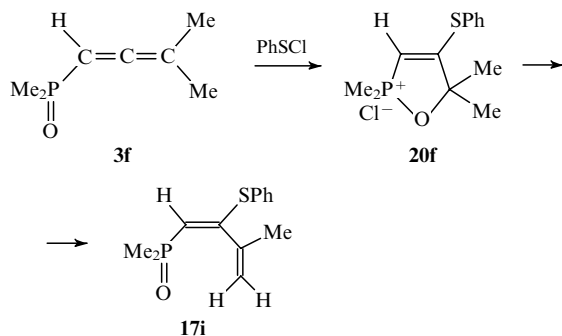


Аллены, содержащие в положении 3 мостиковый заместитель, при обработке алкил(арил)сульфенилхлоридами дают спиросоочлененные оксафосфолены с выходами 71–90%.¹⁴¹ Для ФА, включающих 1,3,2-диоксафосфолановый цикл, в реакциях с алкилсульфенилхлоридами соотношение оксафосфоленов и 1,2-аддуктов равно 4 : 1, причем при понижении температуры от 20°C до –60°C содержание 1,2-аддуктов падает до 5%.¹⁴²

Взаимодействием фосфоната **26j** с фенилсульфенилхлоридом в присутствии SbCl₅ получена стабильная квазифосфониевая соль **20e**.¹⁴³



Реакция фенилсульфенилхлорида с ФА **3f** приводит к квазифосфониевой соли **20f**, при нагревании которой в вакууме отщепляется HCl и образуется соответствующий 1,3-диен **17i**.¹²⁴

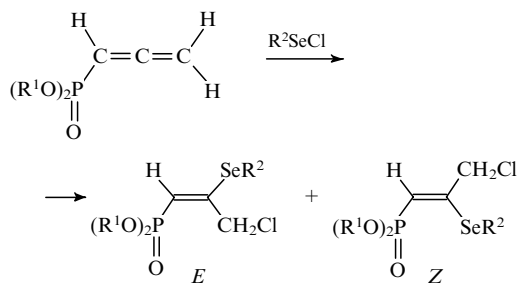


Таким образом, многие реакции ФА с сульфенилхлоридами протекают иначе, чем с другими электрофильными агентами, и наблюдается парадоксальная, на первый взгляд, ситуация: относительная доля аддуктов по связи C(1)=C(2) возрастает при увеличении электроноакцепторности заместителя у этой связи (переход от дихлорангидридов алленилфосфоновых кислот к их эфирам). До настоящего времени предполагалось, что основной причиной такого различия является возможность образования циклических интермедиатов. Однако этого недостаточно для объяснения особенностей приведенных в данном разделе реакций. В качестве примера рассмотрим взаимодействие ФА и селенилхлоридов — близкого к сульфенилхлоридам по свойствам класса электрофильных реагентов, присоединение которых к олефинам также протекает через образование циклических интермедиатов — эписелениониевых ионов.

4. Реакции фосфорилированных алленов с селенилхлоридами

Направление реакций алленилфосфонатов с селенилхлоридами также зависит как от строения электрофила, так и от природы заместителей у атома C(3) алленовой системы, но во всех случаях электрофильная атака происходит исключительно по связи C(2)=C(3). Например, эфиры пропadiенилфосфоновой кислоты под действием метил- и фенилселенилхлорида образуют 2,3-аддукты; в первом случае *E*- и *Z*-изомеры присутствуют в сравнимых количествах, во втором — преобладает *Z*-изомер.¹⁴⁴ Интересная интерпретация результатов этих реакций представлена в работе¹²⁷. На основании величины аллильной константы спин-спинового взаимодействия (1.5 Гц) и по аналогии с присоединением сульфенилхлоридов аддукту диметилового эфира пропadiенилфосфоновой кислоты и фенилселенилхлорида была приписана *E*-конфигурация (схема 16).

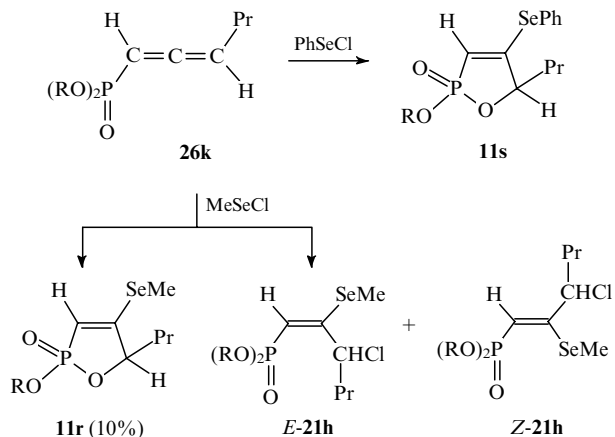
Схема 16



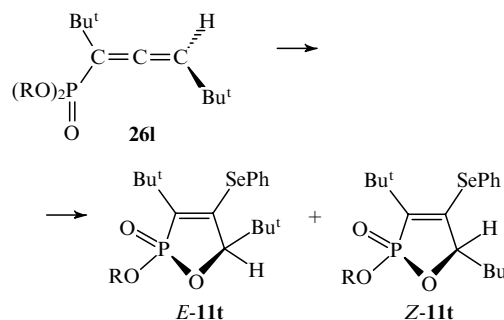
R¹ = Alk; R² = Me, Ph.

При взаимодействии эфиров 3-монозамещенных 1,2-алкадиенилфосфоновых кислот **26k** с метилселенилхлоридом также образуются в основном продукты присоединения по связи C(2)=C(3) **21h** (*E*- и *Z*-изомеры в соотношении 1 : 3), хотя в реакционной смеси присутствует и ~10% оксафосфолена **11r**.¹⁴⁴ В результате аналогичной реакции с фенилселенилхлоридом выделен только оксафосфолена **11s** (схема 17).^{127, 144}

Схема 17



Изучена стереохимия циклизации алленилфосфоната **26l**.¹²⁷ Реакция протекает стереоселективно в ацетонитриле (65% *E*-**11t** и 35% *Z*-**11t**), однако при переходе к хлороформу селективность теряется. Авторы работы¹²⁷ объясняют этот факт различной степенью сольватации промежуточного фосфониевого иона.

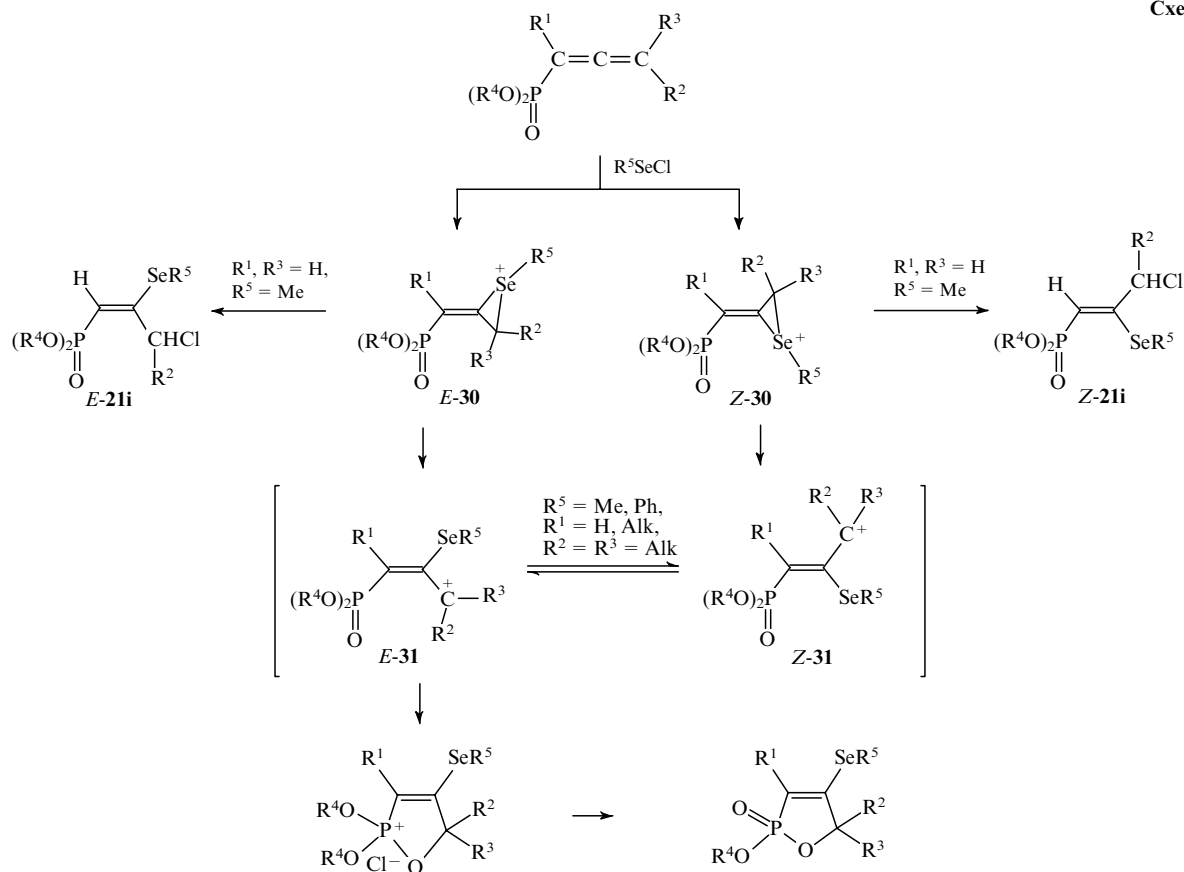


R = Alk.

Взаимодействие эфиров 1,2-алкадиенилфосфиновых и -фосфоновых кислот с метил- и фенилселенилхлоридами приводит исключительно к фосфоленам.^{127, 144–146} Таким образом, в отличие от реакций ФА с сульфенилхлоридами, в данном случае присоединения по связи C(1)=C(2) не обнаружено. Различная стереоселективность реакций селенилхлоридов объяснялась¹⁴⁴ влиянием заместителей у атома Se и у атома C(3) алленовой системы на относительную стабильность промежуточных селениониевых и карбениониевых ионов (схема 18). По мнению авторов работы¹⁴⁴, оксафосфолены получают из иона *E*-**31**, а 2,3-аддукты — из селениониевых ионов **30**, причем преимущественное образование *Z*-изомеров¹⁴¹ связано с тем, что атака селениониевого иона *Z*-**30** хлорид-ионом по стерическим причинам протекает легче, чем атака иона *E*-**30**.¹⁴¹

На наш взгляд, механизм этой реакции более сложный и, как и в случае сульфенилхлоридов, может включать образование тесных и сольватно-разделенных ионных пар.^{132–134}

Схема 18

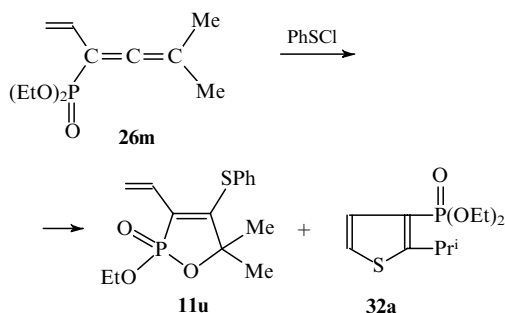


5. Реакции производных 1,3,4- и 1,2,4-гексатриенилфосфоновых кислот с сульфенил- и селенилхлоридами

Введение в систему $O=P-C=C=C$ дополнительных нуклеофильных центров, которые могут взаимодействовать с электрофилами, существенно повышает реакционную способность ФА. Весьма показательны в этом отношении реакции винилзамещенных алленилфосфонатов.

При взаимодействии с галогенами и сульфурхлоридом эти соединения проявляют обычную для алленилфосфонатов реакционную способность, образуя производные 1,2-оксафосфол-3-енов **11** или 1,3-алкадиенилфосфоновых кислот **17** в зависимости от заместителя при атоме Р.^{73, 74, 80, 88}

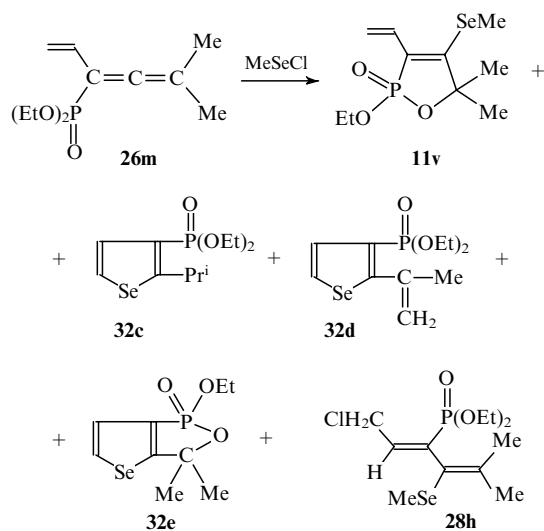
Аналогично диэтиловый эфир 1,3,4-гексатриен-3-илфосфоновой кислоты **26m** реагирует с селенилхлоридом,⁸⁰ однако реакция с сульфенилхлоридами идет по неожиданному пути: наряду с 1,2-оксафосфоленом **11u** образуется производное тиафена **32a**.¹⁴⁷ Соотношение продуктов меняется в зависимости от температуры проведения реакции: **11u**:**32a** = 1.00 : 1.33 при 0°C и 1.25 : 1.00 при -40°C.



Вероятно, возникновению тиафенов способствуют те же факторы, что и образованию 1,2-аддуктов. Это подтверждается

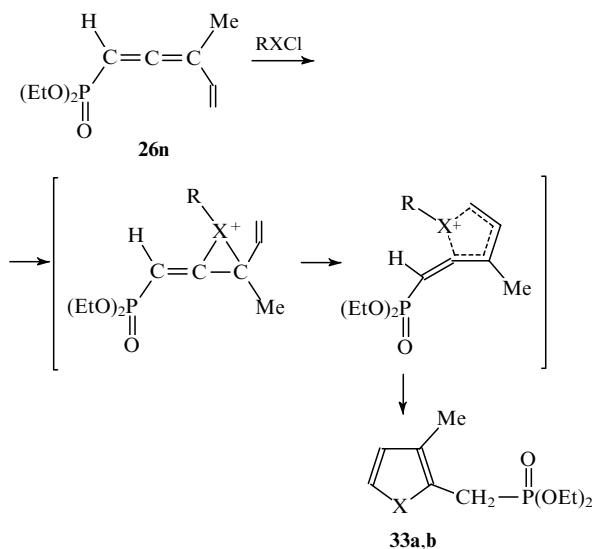
тем, что дихлорангидрид 1,3,4-гексатриен-3-илфосфоновой кислоты в аналогичной реакции дает исключительно производные тиафена **32b**,¹⁴⁸ а во-вторых — присутствием только следовых количеств подобных продуктов в реакциях с селенилхлоридами (см. ниже), для которых присоединение по связи $C(1)=C(2)$ нехарактерно.¹⁴⁴

Взаимодействие эфира **26m** с селенилхлоридом¹⁴⁹ приводит к образованию 1,2-оксафосфолена **11v** в качестве основного продукта. Помимо этого с общим выходом 5–12% получены гетероциклические соединения **32c–e** и продукт 1,4-присоединения **28h**.



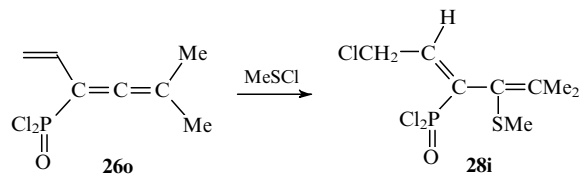
Реакции диэтилового эфира 1,2,4-пертатриенилфосфоновой кислоты **26n** с алкилсульфенилхлоридами открывают путь к еще одному классу замещенных тиафенов — 2-тиенилметанфосфоновым кислотам **33a**.¹⁵⁰ Взаимодействие сое-

динения **26n** с MeSeCl осуществляется аналогично, приводя к 2-селенофенметилфосфоновым кислотам **33b**.¹⁵¹



X = S (**33a**), Se (**33b**); R = Alk.

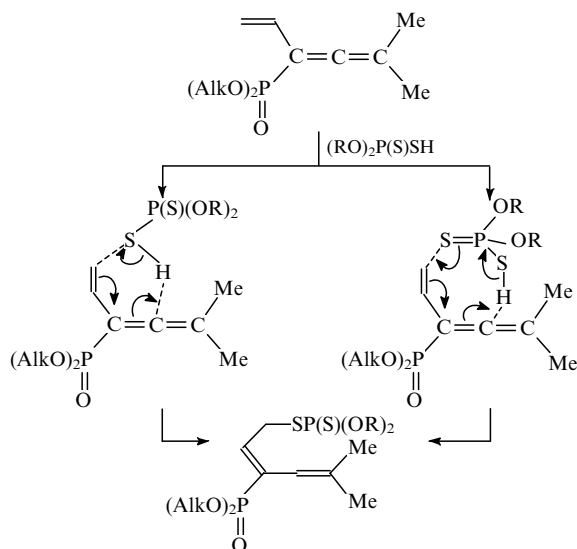
В результате реакции дихлорангида 1,3,4-гексатриен-3-илфосфоновой кислоты **26o** с MeSCl получен продукт 1,4-присоединения **28i**.¹⁴⁸



Образование фосфорилированных тиофенов (селенофенов) авторы работ^{145, 147–151} объясняют тем, что промежуточные винилэписульфониновые (эписеленониновые) ионы способны расширяться до пятичленных ониевых ионов. Последующие изомеризация и деалкилирование дают соединения **32a–c** и **33a,b**. Гетероциклические продукты **32d,e** образуются аналогично.

Описано взаимодействие диалкиловых эфиров 1,3,4-гексатриен-3-илфосфоновой кислоты с алкилдитиофосфорными кислотами (схема 19).^{117, 152}

Схема 19



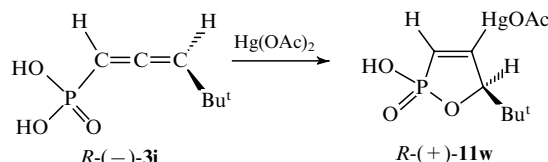
R = Alk.

Реакция протекает как присоединение по 1,3-диеновой системе. По-видимому, возможны два альтернативных механизма, включающих либо шестицентровое, либо восьмицентровое переходное состояние с участием тиольной или тионной серы соответственно.

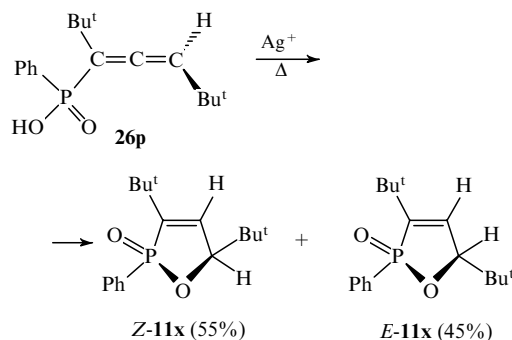
Таким образом, для реакций дихлорангидридов винилзамещенных ФА с сульфенилхлоридами также характерна электрофильная атака по связи C(1)=C(2); присутствие функциональных групп создает возможность для дополнительных превращений. Еще одним направлением расширения синтетического потенциала ФА является использование новых, менее традиционных электрофильных реагентов.

6. Реакции фосфорилированных алленов с другими электрофилами

В ходе изучения циклизации оптически активной алленилфосфоновой кислоты **3i** под действием ацетата ртути(II), было показано,⁶⁵ что она протекает с 86%-ной стереоселективностью (что почти в 2 раза выше, чем селективность бромирования).

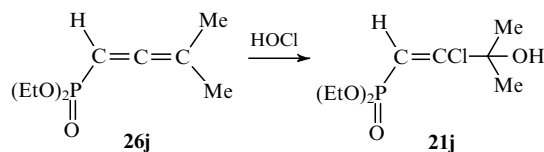


Изучена также стереоселективность катализируемой ионами Ag⁺ циклизации алленилфосфиновых кислот **26p**.¹⁵³

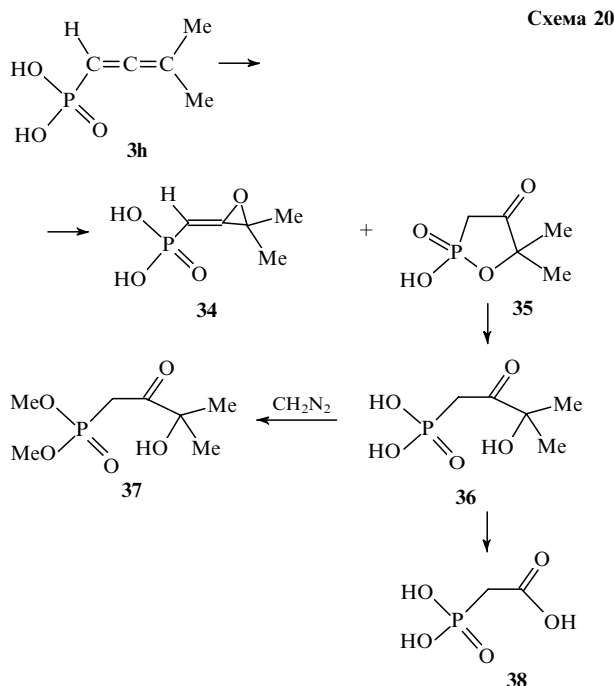


Исследована¹⁵⁴ реакция алленилфосфоновой кислоты **3h** с надкарбоновыми кислотами. Первоначально образующееся соединение **34** изомеризуется в оксофосфолан **35**, который подвергается гидролизу с раскрытием цикла, превращаясь в оксофосфонат **36**. Последний может быть переведен в диметилловый эфир **37** под действием диазометана или в кислоту **38** обработкой избытком надкарбоновой кислоты (схема 20).

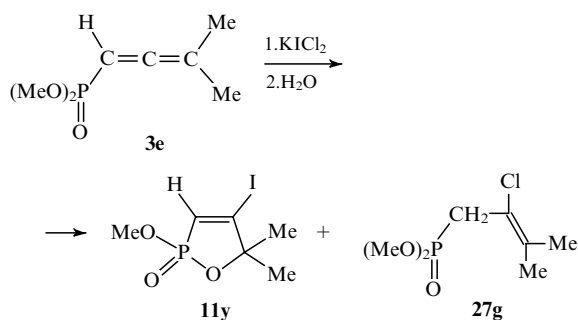
Необычно реагирует с эфирами 3,3-дизамещенных 1,2-алкадиенфосфоновых кислот хлорноватистая кислота: вместо циклизации происходит 2,3-присоединение с образованием фосфоната **21j**.¹⁵⁵



Наличие в молекулах ФА двух сильно различающихся по реакционной способности двойных связей, одна из которых легко вступает во взаимодействие с электрофильными, в то время как другая — с нуклеофильными агентами, позволило обнаружить новое направление реакций дихлориодата(I) калия.¹⁵⁶ Образование основного продукта взаимодействия



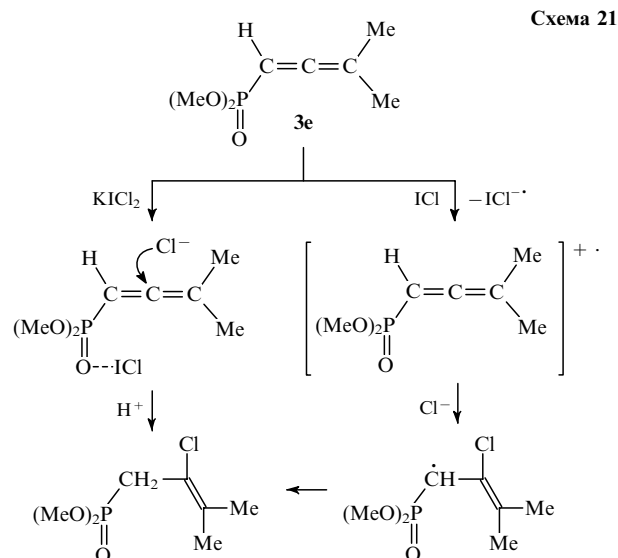
ФА **3e** с KICl_2 соответствует формальному присоединению хлорида иода по обычной для реакций электрофилов с данными субстратами схеме:



Механизм образования соединения **27g** до конца не изучен. Регионаправленность присоединения хлора свидетельствует о том, что ациклический фосфонат **27g** образуется в результате нуклеофильной атаки хлорид-иона по α, β -двойной связи с последующим протонированием интермедиата. При этом можно предложить два варианта протекания реакции (схема 21).

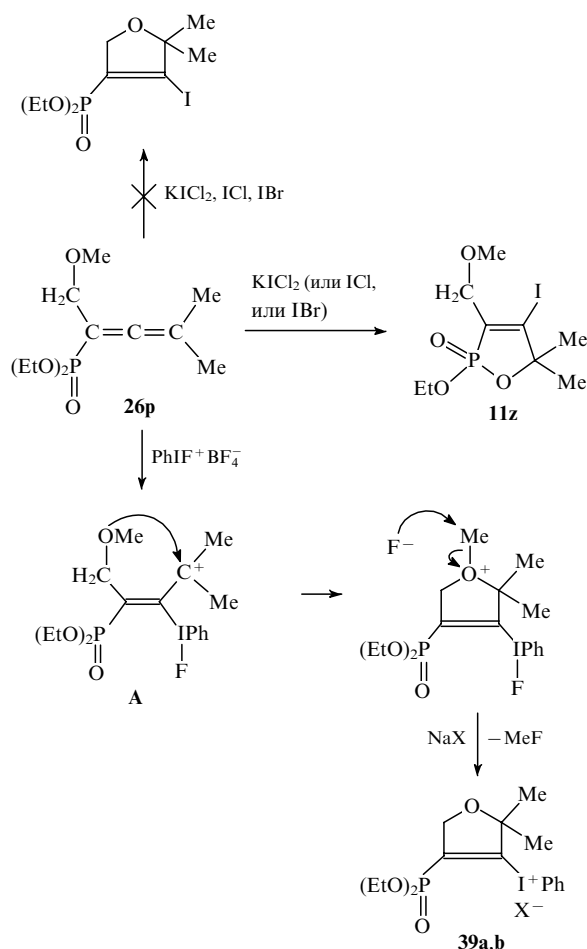
Первый из них включает нуклеофильное присоединение хлорид-иона, промотируемое координацией промежуточно образующегося из реагента хлорида иода по атому О фосфорильной группы (известно, что ICl проявляет свойства кислоты Льюиса¹⁵⁷). Альтернативным вариантом является SET-механизм, который может быть реализован в реакциях ICl с ароматическими субстратами.¹⁵⁸

Метоксизамещенный аллен **26p** реагирует с KICl_2 ¹⁵⁶ и интергалогенидами⁷² с образованием 4-иодо-1,2-оксофосфол-3-ена **11z**, в то время как взаимодействие его с более полярным иодсодержащим реагентом (комплексом дифторидбензола с BF_3) приводит к дигидрофурану **39a** (выход 63%).¹⁵⁹ Это же соединение было получено реакцией ФА **29p** с иодобензолом в присутствии избытка BF_3 с последующей обработкой реакционной смеси насыщенным водным раствором NaBF_4 . При использовании раствора LiClO_4 с выходом 48% был выделен соответствующий перхлорат **39b**.



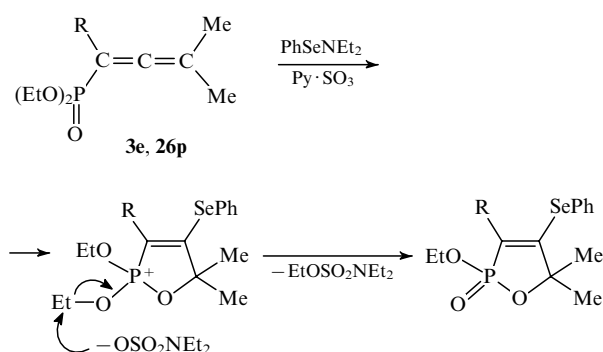
Присоединение электрофильной иодониевой частицы к аллену **26p** проходит региоселективно с образованием стабилизированного аллильного катиона **A**. На заключительной стадии метоксигруппа выступает как нуклеофил, что сопровождается выделением MeF и замыканием цикла в фуранил-иодониевую соль **39** (схема 22).

Схема 22



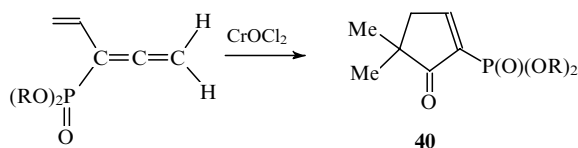
$\text{X} = \text{BF}_4^-$ (**39a**), ClO_4^- (**39b**).

Реакция *N,N*-диэтилфенилселениламида с алленилфосфонатами **3e** и **26p** в присутствии активатора — сульфоната, т.е. в условиях, когда генерируются малополярные электрофильные частицы,^{160, 161} протекает с образованием 1,2-оксафосфол-3-енов. При этом, как и в случае других малополярных реагентов, наблюдается *анти*-атака электрофильной частицы по отношению к фосфорильному остатку. Последующая циклизация, очевидно, проходит через образование квазифосфониевой соли, содержащей в качестве противоиона сульфат-ион. Нуклеофильность последнего достаточно велика для быстрого деалкилирования квазифосфониевой соли.



R = H, MeOCH₂.

Взаимодействием винилзамещенных ФА с хромилхлоридом в безводном хлороформе можно синтезировать и производные цикlopentenона **40**.¹⁶² В данном случае, как и в реакции с солями иодония,¹⁵⁹ реализуется *син*-атака электрофила по отношению к фосфорильному фрагменту.



R = Alk.

Таким образом, три приведенных выше примера свидетельствуют о том, что стереонаправленность атаки функционально замещенных ФА электрофильными реагентами и, как следствие, тип циклизации коррелируют с полярностью атакующей частицы. Вероятно, это связано с тем, что более ионные, более жесткие электрофилы первоначально координируются по атому О фосфорильной группы. На это указывают данные по комплексообразованию алленилфосфиноксидов с NiCl₂,¹⁶³ а также результаты квантовохимических расчетов (см. раздел II).

IV. Заключение

Анализ литературных данных показывает, что в реакциях ФА с электрофилами в зависимости от природы заместителей в алленовой системе и при атоме Р, полярности электрофильного реагента, его способности к предварительной координации по внутренним нуклеофильным центрам ФА, а также устойчивости промежуточных карбениевых, фосфониевых и мостиковых ониевых ионов возможна электрофильная атака по всем трем реакционным центрам ФА. Этому способствует асимметричность данной алленовой системы, в которой ВЗМО локализована на связи C(2)=C(3), хотя наибольшая электронная плотность сосредоточена на фосфорсодержащем фрагменте и связи C(1)=C(2). В то время как положительно заряженные частицы координируются прежде всего по кислороду О=P-группы, незаряженные электрофилы могут атаковать как одну, так и вторую связи алленовой системы. При этом, за несколькими исклю-

чениями, электрофильная частица присоединяется к центральному атому углерода алленовой системы, несмотря на то, что, согласно данным квантовохимических расчетов^{49, 58} и спектроскопии ЯМР ¹³C,⁵⁹ электронная плотность на нем понижена по сравнению с обоими терминальными атомами С. В то же время квантовохимические расчеты подтверждают наличие значительной электронной плотности при атоме C(2) как для первой, так и для второй занятых граничных орбиталей аллена (соответствующих в первом приближении связям C(2)=C(3) и C(1)=C(2)).

Для объяснения и предсказания хемоселективности реакций ФА с электрофильными агентами может быть использована теория возмущения молекулярных орбиталей,⁶³ согласно которой реакции с ранним переходным состоянием могут контролироваться либо зарядовыми факторами, либо взаимодействием вакантных МО одного реагента и занятых МО другого. Наибольшее значение имеет взаимодействие граничных МО; при этом чем больше разница в энергии НСМО электрофила и ВЗМО аллена, тем более вероятна атака по связи C(1)=C(2) ФА.

Одним из факторов, оказывающих существенное влияние на регионаправленность атаки ФА электрофильным реагентом, являются стерические препятствия. В случае наименее сильного электрофила — протона — в реакциях с некоторыми монозамещенными и незамещенными по атому C(3) ФА реализуется атака и по удаленному от фосфора терминальному атому С. Весьма заметно влияние стерических факторов и на стереонаправленность присоединения при атаке по центральному атому. В случае присоединения по связи C(2)=C(3) реагирующая частица обычно атакует ФА со стороны, противоположной фосфорсодержащему фрагменту. Введение объемистых заместителей в положение 1 алленовой системы увеличивает количество *Z*-аддукта по связи C(2)=C(3). Другим фактором, вероятно, способствующим *син*-присоединению высокополярных электрофилов, является их предварительная координация по жесткому нуклеофильному центру атому кислорода О=P-группы. Если в молекуле ФА присутствуют другие нуклеофильные центры, то по ним также возможна координация электрофила, что способствует реализации дополнительных схем взаимодействия.

Таким образом, благодаря высокой реакционной способности и необычным, характерным для ФА, свойствам системы тесно связанных неперелых центров, изучение реакций этих субстратов с электрофилами является весьма интересной и актуальной задачей. Исследование реакционной способности новых электрофильных агентов по отношению к ФА дает возможность расширить синтетический потенциал этих процессов и получить различные функционально замещенные неперелые фосфорорганические соединения, перспективные с точки зрения биологической активности и использования в тонком органическом синтезе, а также способствует пониманию природы электрофильных процессов.

Литература

1. Н.Г.Хусаинова, А.Н.Пудовик. *Успехи химии*, **56**, 975 (1987)
2. Ch.M.Angelov. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **15**, 177 (1983)
3. Н.Г.Хусаинова, А.Н.Пудовик. *Успехи химии*, **47**, 1507 (1978)
4. Ю.Г.Гололобов, Н.И.Гусарь. *Сульфенилхлориды*. Наука, Москва, 1989
5. R.Nagata, H.Yamanaka, E.Murahashi, I.Saito. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 2907 (1990)
6. R.Nagata, H.Yamanaka, E.Okazaki, I.Saito. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 4995 (1989)
7. I.Saito, K.Yamaguchi, R.Nagata, H.Yamanaka, E.Murahashi. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 7469 (1990)
8. K.C.Nicolauo, W.-M. Day. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 1387 (1991)

9. В.И.Юделевич, В.В.Белахов, Т.Н.Беляева, Л.В.Сергеенко, Е.В.Комаров, Б.И.Ионин, Т.А.Михайлова. *Хим.-фарм. журн.*, **17**, 1448 (1983)
10. В.И.Юделевич, В.В.Белахов, Е.В.Комаров, Б.И.Ионин, Л.Г.Мясникова, М.С.Поляк, М.А.Шнейдер, Л.А.Рачковская. *Хим.-фарм. журн.*, **18**, 1210 (1984)
11. В.И.Юделевич, М.А.Шнейдер, В.В.Белахов, Е.В.Комаров, Б.И.Ионин, Т.И.Антонова, А.К.Брель, В.Б.Лебедев. *Хим.-фарм. журн.*, **19**, 1340 (1985)
12. N.Ayeddd, V.Baccar, R.Mathis, F.Mathis. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **21**, 335 (1985)
13. H.S.Altendbach, R.Korf. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21**, 371 (1982)
14. Х.М.Ангелов, Т.Д.Живкова. *Химия в сельском хозяйстве*, **21**, 40 (1983)
15. E.J.Glamkowski, G.Dal, R.Purick, A.J.Davidson, M.Slettinger. *J. Org. Chem.*, **35**, 3510 (1970)
16. А.М.Газалиев, О.А.Нуркенов, Б.И.Ионин, А.В.Канахин. *Журн. общ. химии*, **62**, 1526 (1992)
17. F.Palacios, D.Aparicio, J.M. de los Santos, E.Rodryguez. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 1289 (1996)
18. R.Hoffmann. *Acc. Chem. Res.*, **4**, 1 (1971)
19. R.Gleiter, W.Schafer. *Acc. Chem. Res.*, **23**, 369 (1990)
20. Е.Л.Бродская, Г.В.Ратовский, М.Г.Воронков. *Успехи химии*, **62**, 975 (1993)
21. А.Н.Чехлов, В.К.Брель, Е.В.Абрамкин, Н.С.Зефиоров. *Докл. АН СССР*, **319**, 4117 (1991)
22. А.М.Газалиев, О.А.Нуркенов, Р.З.Касенов, К.М.Турдыбеков, Ю.Т.Стручков. *Журн. общ. химии*, **62**, 1522 (1992)
23. В.Ю.Нестеров, В.А.Наумов. *Журн. общ. химии*, **63**, 2585 (1993)
24. Y.Ohshima, S.Yamamoto, M.Nakata, K.Kuchitsu. *J. Phys. Chem.*, **91**, 4686 (1987)
25. K.Hedberg, M.Iwasaki. *Acta. Crystallogr.*, **17**, 529 (1964)
26. Л.С.Хайкин, Л.В.Вилков. *Успехи химии*, **40**, 2174 (1971)
27. F.H.Allen, O.Kennard, D.G.Watson, L.Brammer, A.G.Orpen, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, S1 (1987)
28. В.А.Наумов, Л.В.Вилков. *Молекулярные структуры фосфор-органических соединений*. Наука, Москва, 1986
29. В.А.Наумов, С.А.Шайдуллин. *Журн. структ. химии*, **17**, 304 (1976)
30. В.А.Наумов. В кн. *Конформационный анализ элементоорганических соединений*. Наука, Москва, 1983. С. 47
31. А.Н.Исаев, П.П.Шорыгин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 43 (1995)
32. R.A.Nyquist, W.J.Poots. In *Analytical Chemistry of Phosphorus Compounds. (Chemical Analytic Ser.) Ch. 5*. (Ed. M.Hallmann). Wiley, New York, 1972. P. 189
33. R.Mathis, F.Mathis, N.Ayeddd, V.Baccar, C.Charrier. *Spectrochim. Acta, Part A*, **39**, 2339 (1983)
34. D.Guillerm, M.L.Carpmau. *Tetrahedron*, **23**, 3559 (1972)
35. C.I.Sainz-Diaz, E.Galvez-Ruano, A.Hernandez-Laguna, J.Bellano. *J. Org. Chem.*, **60**, 74 (1995)
36. К.С.Мингалева, Б.И.Ионин, В.М.Игнатьев, Л.Н.Машляковский, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **39**, 1524 (1969)
37. И.И.Пацановский, Е.Н.Стрелкова, Э.А.Ишмаева, А.Б.Ремизов, Н.Г.Хусаинова, Л.В.Наумова, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **52**, 1045 (1982)
38. J.N.Wotiz, D.E.Mancuzo. *J. Org. Chem.*, **22**, 207 (1957)
39. В.М.Наумов, С.А.Шайдуллин. *Журн. структ. химии*, **17**, 348 (1976)
40. Э.А.Ишмаева. *Успехи химии*, **47**, 1678 (1978)
41. Э.А.Ишмаева. В кн. *Конформационный анализ элементоорганических соединений*. Наука, Москва, 1983. С. 86
42. R.J.Loncharich, T.M.Schwartz, K.N.Houk. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 14 (1987)
43. E.Galvez-Ruano, J.Bellano, M.Fernandez-Ibanez, C.I.Sainz-Diaz, M.S.Arias-Perez. *J. Mol. Struct.*, **142**, 397 (1986)
44. Y.G.Smeyers, A.Hernandes-Laguna, M.Fernandez-Ibanez, C.I.Sainz-Diaz, E.Galvez-Ruano, M.S.Arias-Perez. *J. Mol. Struct.*, **174**, 267 (1988)
45. Y.G.Smeyers, A.Hernandes-Laguna, C.I.Sainz-Diaz, M.Fernandez-Ibanez, E.Galvez-Ruano, M.S.Arias-Perez. *J. Mol. Struct.*, **218**, 175 (1990)
46. Г.А.Беркова, В.И.Захаров, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **48**, 5457 (1978)
47. В.В.Зверев, Я.Я.Виллем, Р.Г.Исдамов, Ю.П.Китаев. *Журн. общ. химии*, **49**, 1737 (1979)
48. Г.В.Ратовский, Л.М.Сергеенко, А.В.Калабина. В кн. *Химия и применение фосфорорганических соединений*. Наука, Москва, 1987. С. 137
49. В.В.Зверев, Р.Г.Исдамов, Н.Г.Хусаинова. *Журн. общ. химии*, **61**, 2174 (1991)
50. В.В.Зверев, Я.Я.Виллем, Н.В.Виллем, Б.Г.Лиорбер, Ю.П.Китаев. *Журн. общ. химии*, **51**, 303 (1981)
51. C.N.R.Rao, P.K.Basu, M.S.Hegle. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **15**, 1 (1979)
52. В.Ф.Травень. *Электронная структура и свойства органических молекул*. Химия, Москва, 1989. С. 146
53. J.Kroner, W.Kosbann, W.Runge. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **81**, 826 (1977)
54. В.В.Зверев, Я.Я.Виллем, В.Е.Бельский, Ю.П.Китаев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 84 (1978)
55. В.В.Зверев, Ф.И.Вилесов, В.И.Вовна, С.Н.Лопатин, Ю.П.Китаев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 303 (1975)
56. В.К.Турчанинов, Ю.Р.Мирскова, С.В.Ерошенко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 48 (1995)
57. A.Hernandes-Laguna, C.I.Sainz-Diaz, Y.G.Smeyers, J.L.G. de Paz, E.Galvez-Ruano. *J. Phys. Chem.*, **98**, 1109 (1993)
58. В.Я.Комаров. Дис. канд. хим. наук. ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1984
59. G.A.Krudy, R.S.Macomber. *J. Org. Chem.*, **43**, 4656 (1978)
60. *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Calculations*. (Eds P.Politzer, D.G.Truhlar). Plenum, New York, 1981
61. G.G.Ferecny, C.A.Reynolds, W.G.Richards. *J. Comput. Chem.*, **11**, 159 (1990)
62. Н.Г.Хусаинова, З.А.Бредихина, Э.С.Шарафеева, А.Н.Пудовик. *Журн. орг. химии*, **14**, 2555 (1978)
63. *Реакционная способность и пути реакций*. (Под ред. Г.Клопмана). Мир, Москва, 1977
64. S.Braverman, D.Reisman. *Tetrahedron Lett.*, 1753 (1977)
65. R.S.Macomber. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3072 (1977)
66. K.Shingu, S.Hagishita, M.Nakagawa. *Tetrahedron Lett.*, 4371 (1967)
67. T.L.Jacobs, R.Macomber, D.Zunker. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7001 (1967)
68. S.Braverman, D.Reisman. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 605 (1977)
69. Т.С.Михайлова, Х.М.Ангелов, А.В.Догадина, В.И.Захаров, В.М.Игнатьев, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **47**, 2701 (1977)
70. Ch.M.Angelov, K.V.Vachkov, M.Kirilov, B.I.Ionin, G.N.Vasilev, A.A.Petrov. *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, **31**, 1589 (1978)
71. А.М.Шехаде, В.И.Захаров, В.М.Игнатьев, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **48**, 55 (1978)
72. Х.М.Ангелов, Д.Д.Енчев, М.Кирилов. *Журн. общ. химии*, **53**, 1958 (1983)
73. Х.М.Ангелов, М.Кирилов, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **49**, 2225 (1979)
74. Х.М.Ангелов, Н.М.Стоянов, Б.И.Ионин. *Журн. общ. химии*, **52**, 178 (1982)
75. О.Г.Прудникова, В.К.Брель, Б.И.Ионин. *Журн. общ. химии*, **56**, 764 (1986)
76. В.К.Брель, Б.И.Ионин, А.А.Петров, И.В.Мартынов. *Журн. общ. химии*, **58**, 750 (1988)
77. Ch.M.Angelov, Ch.Z.Christov. *Heterocycles*, **20**, 219 (1983)
78. А.Н.Пудовик, Н.Г.Хусаинова. *Журн. общ. химии*, **37**, 1889 (1967)
79. Х.М.Ангелов. *Журн. общ. химии*, **50**, 2448 (1980)
80. Ch.M.Angelov, Ch.Z.Christov. *Synthesis*, 664 (1984)
81. В.М.Игнатьев, Х.М.Ангелов, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **45**, 2342 (1975)
82. Х.М.Ангелов, Т.С.Михайлова, В.М.Игнатьев, В.И.Захаров, А.В.Догадина, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **48**, 1487 (1978)
83. Т.С.Михайлова, Х.М.Ангелов, В.М.Игнатьев, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **49**, 570 (1979)
84. Х.М.Ангелов, В.Х.Христов. *Докл. Болг. АН*, **34**, 67 (1981)

85. Х.М.Ангелов, В.Х.Христов, Б.И.Ионин. *Журн. общ. химии*, **51**, 1230 (1981)
86. В.К.Брель, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **52**, 816 (1982)
87. В.К.Брель, А.В.Догадина, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **50**, 1890 (1980)
88. В.К.Брель, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **51**, 2625 (1981)
89. В.К.Брель, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **53**, 234 (1983)
90. В.К.Брель, Б.И.Ионин, А.А.Петров, И.В.Мартынов. *Журн. общ. химии*, **55**, 2465 (1985)
91. Г.А.Беркова, А.М.Шехаде, В.И.Захаров, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **47**, 957 (1977)
92. А.М.Шехаде, В.М.Игнатъев, В.И.Захаров, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **47**, 720 (1977)
93. Х.М.Ангелов, В.Х.Христов, М.Кирилов. *Журн. общ. химии*, **52**, 181 (1982)
94. Л.Н.Машляковский, Г.Г.Березина, В.И.Захаров, Б.И.Ионин. *Журн. общ. химии*, **49**, 54 (1979)
95. Б.И.Ионин, В.К.Брель, О.Г.Прудникова, Ю.Т.Стручков, А.Н.Чернега, А.А.Петров. *Докл. АН СССР*, **284**, 359 (1985)
96. О.Г.Прудникова, В.К.Брель, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **57**, 1472 (1987)
97. Х.М.Ангелов, Х.Ж.Христов, Б.И.Ионин. *Журн. общ. химии*, **52**, 264 (1982)
98. В.И.Юделевич, В.В.Белахов, Е.В.Комаров, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Докл. АН СССР*, **269**, 1377 (1983)
99. R.S.Macomber, E.R.Kennedy. *J. Org. Chem.*, **41**, 3191 (1976)
100. R.S.Macomber. *J. Org. Chem.*, **42**, 3297 (1977)
101. R.S.Elder, L.R.Florian, E.R.Kennedy, R.S.Macomber. *J. Org. Chem.*, **38**, 4177 (1973)
102. В.В.Белахов, В.И.Юделевич, Е.В.Комаров, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **53**, 2139 (1983)
103. В.В.Белахов, В.И.Юделевич, А.А.Яковлев, Б.И.Ионин. *Журн. общ. химии*, **56**, 333 (1986)
104. В.В.Белахов, В.И.Юделевич, Б.И.Ионин. *Журн. общ. химии*, **56**, 718 (1986)
105. В.В.Белахов, Б.И.Ионин. *Журн. общ. химии*, **59**, 2143 (1989)
106. В.В.Белахов, Б.И.Ионин. *Журн. общ. химии*, **56**, 1421 (1986)
107. В.В.Белахов, В.И.Юделевич, Е.В.Комаров, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **53**, 2785 (1983)
108. Т.Н.Беляева, Н.В.Сендюров, А.Д.Догадина, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **52**, 2472 (1982)
109. Т.С.Михайлова, В.М.Игнатъев, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **50**, 762 (1980)
110. Л.Л.Ерохина, Н.К.Скворцов, В.О.Рейхсфельд. *Журн. общ. химии*, **48**, 231 (1978)
111. Т.С.Михайлова, Н.К.Скворцов, В.М.Игнатъев, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Докл. АН СССР*, **241**, 1095 (1978)
112. Ch.M.Angelov, Ch.Z.Christov, D.M.Mondeshka. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **21**, 249 (1984)
113. Т.С.Михайлова, Е.Д.Чунин, Н.К.Скворцов, В.М.Игнатъев, Б.И.Ионин. *Журн. общ. химии*, **49**, 1752 (1979)
114. Н.К.Скворцов, Г.Ф.Терещенко, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **46**, 521 (1976)
115. Т.С.Михайлова, В.М.Игнатъев, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **48**, 701 (1978)
116. Т.С.Михайлова, В.И.Захаров, В.М.Игнатъев, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **50**, 1690 (1980)
117. Н.Г.Хусаинова, И.Я.Сиппель, Е.А.Бердникова, Р.А.Черкасов, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **55**, 2674 (1985)
118. В.К.Брель, Н.К.Скворцов, А.Д.Догадина, Б.И.Ионин. *Журн. общ. химии*, **49**, 1911 (1979)
119. В.К.Брель, Е.Д.Чунин, А.Д.Догадина, Н.К.Скворцов, В.М.Игнатъев, Б.И.Ионин. *Журн. общ. химии*, **50**, 770 (1980)
120. В.К.Брель, А.Д.Догадина, В.И.Захаров, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **50**, 1256 (1980)
121. С.А.Абдулганеева, К.Б.Ержанов, Т.С.Садыков. *Журн. общ. химии*, **56**, 1249 (1986)
122. Г.А.Кутырев, А.А.Капура, Р.А.Черкасов, А.Н.Пудовик. *Докл. АН СССР*, **269**, 373 (1983)
123. А.Н.Пудовик, Н.Г.Хусаинова, Е.А.Бердникова. *Докл. АН СССР*, **250**, 116 (1980)
124. Н.Г.Хусаинова, Л.В.Наумова, Е.А.Бердникова, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **52**, 1040 (1982)
125. N.G.Khusainova, L.V.Naumova, E.A.Berdnikov, G.A.Kutyrev, A.N.Pudovik. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **13**, 147 (1982)
126. Н.Г.Хусаинова, Е.А.Бердникова, Л.В.Наумова, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1851 (1983)
127. R.S.Macomber, G.A.Krudy, K.Seff, L.E.Rendon-Diazmiron. *J. Org. Chem.*, **48**, 1425 (1983)
128. Х.М.Ангелов, К.В.Вачков, М.Кирилов. *Журн. общ. химии*, **52**, 538 (1982)
129. Ch.M.Angelov, K.V.Vachkov. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **21**, 237 (1984)
130. И.В.Алабугин, В.К.Брель. *Журн. общ. химии*, **65**, 1670 (1995)
131. И.В.Алабугин. Дис. канд. хим. наук. МГУ им. Ломоносова, Москва, 1995
132. W.A.Smit, N.S.Zefirov, I.V.Bodrikov, M.Z.Krimer. *Acc. Chem. Res.*, **2**, 282 (1979)
133. D.G.Garratt, G.H.Schmid. *Tetrahedron*, **34**, 2869 (1978)
134. G.H.Schmid, D.G.Garratt. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5299 (1983)
135. Н.Г.Хусаинова, Е.А.Бердникова, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **48**, 694 (1978)
136. Ch.M.Angelov, K.V.Vachkov, J.Petrova, M.Kirilov. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **14**, 7 (1982)
137. Х.М.Ангелов, К.В.Вачков, Б.И.Ионин, М.Кирилов. *Журн. общ. химии*, **49**, 2438 (1979)
138. И.В.Алабугин, В.К.Брель, Н.С.Зефилов. *Журн. общ. химии*, **63**, 2387 (1993)
139. А.Н.Чехлов, И.В.Алабугин, В.К.Брель, Н.С.Зефилов. *Докл. АН*, **335**, 753 (1994)
140. I.V.Alabugin, V.K.Brel, A.N.Chekhlov, N.S.Zefirov, P.J.Stang. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 8275 (1994)
141. Х.М.Ангелов, К.В.Вачков, М.Кирилов, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Докл. Болг. АН*, **32**, 611 (1979)
142. Ch.M.Angelov, Ch. Zh.Christov. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **15**, 205 (1983)
143. Н.Г.Хусаинова, Е.А.Бердникова, Л.В.Наумова, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **54**, 1425 (1984)
144. Х.М.Ангелов, Ч.Танчева. *Журн. общ. химии*, **55**, 53 (1985)
145. Х.М.Ангелов, Х.Ж.Христов. *Журн. общ. химии*, **50**, 1891 (1980)
146. Ch.M.Angelov. *Heterocycles*, **20**, 791 (1983)
147. Ch.M.Angelov, K.V.Vachkov. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 2517 (1981)
148. Ch.M.Angelov, D.D.Enchev, M.Kirilov. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **20**, 35 (1988)
149. Т.Н.Танчева, Ch.M.Angelov, D.M.Mondeshka. *Heterocycles*, **22**, 843 (1985)
150. Ch.M.Angelov, M.Kirilov, K.V.Vachkov, S.L.Spassev. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 3507 (1980)
151. Ch.M.Angelov, Ch.Z.Christov. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **15**, 373 (1983)
152. Н.Г.Хусаинова, И.Я.Сиппель, Е.А.Бердникова, Р.А.Черкасов, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **54**, 2796 (1984)
153. R.S.Macomber, D.E.Rardon, D.M.Ho. *J. Org. Chem.*, **57**, 3874 (1992)
154. R.S.Macomber. *J. Org. Chem.*, **43**, 1832 (1978)
155. G.Peiffer, J.P.Bianchini, J.Leinas. *Ann. Fac. Sci., Marseile*, **43a**, 109 (1970)
156. И.В.Алабугин, Г.А.Середа, Е.В.Абрамкин, В.К.Брель, Н.В.Зык, Н.С.Зефилов. *Докл. АН*, **345**, 487 (1995)
157. L.J.Andrews, R.M.Keefer. *J. Org. Chem.*, **52**, 2690 (1987)
158. P.E.Turner, R.F.O.Malley, D.J.Sardella, L.S.Barinelli, P.J.Kaul. *J. Org. Chem.*, **59**, 7335 (1994)
159. N.S.Zefirov, A.S.Koz'min, T.Kasumov, K.A.Potekhin, V.D.Sorokin, V.K.Brel, E.V.Abramkin, Yu.T.Struchkov, V.V.Zhdankin, P.J.Stang. *J. Org. Chem.*, **57**, 2433 (1992)
160. Н.В.Зык, И.В.Алабугин, А.Г.Кутателадзе, Дж.Л.Кайс, Н.С.Зефилов. *Докл. АН*, **337**, 208 (1994)
161. И.В.Алабугин, В.К.Брель, Н.В.Зык, Н.С.Зефилов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 779 (1996)
162. Ю.М.Дангян, М.Р.Тиракян, Г.А.Паносян, Ш.О.Баданян. *Журн. общ. химии*, **55**, 1631 (1985)
163. Н.А.Молдавская, Г.Г.Пешкова, Г.Н.Седова, Н.К.Скворцов, В.О.Рейхсфельд. *Журн. общ. химии*, **51**, 2554 (1981)

THE PHOSPHORUS-CONTAINING ALLENES: THE STRUCTURE AND REACTIONS WITH ELECTROPHILIC REAGENTS

I.V.Alabugin, V.K.Brel

Institute of Physiologically Active Compounds, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(095)913-2113

The data concerning the structure of phosphorus-containing allenes and their reactions with electrophilic reagents are reviewed for the first time. It is shown that the influence of intramolecular interactions on the reactivity of the unsaturated centres changes the selectivity of reactions of phosphorus-containing allenes with electrophilic reagents. Depending on the nature of the reagent and the structure of the allene, various schemes of interaction can be accomplished.

Bibliography — 163 references.

Received 1 July 1996