

Реакции галогенангидридов кислот фосфора с *N*-силилированными органическими соединениями[†]

А.Б.Урюпин, И.А.Рахов, Т.А.Мастрюкова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул.Вавилова, 28, факс (095) 135 – 5085

Обобщены данные о реакциях *N*-силилированных аминов, амидов карбоновых кислот, аминокислот и их производных с галогенангидридами кислот трех- и пентавалентного фосфора. Обсуждается влияние структурных факторов на направление реакции фосфорилирования.
Библиография — 133 ссылки.

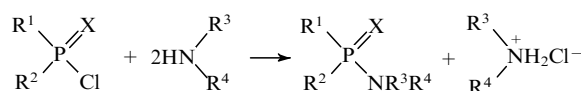
Оглавление

I. Введение	827
II. Реакции с <i>N</i> -силиламинами	827
III. Реакции с <i>N</i> -силиламидами	831
IV. Реакции с <i>N</i> -силилированными аминокислотами и другими <i>N</i> -силилированными соединениями	834
V. Заключение	836

I. Введение

Необходимость разработки новых методов синтеза амидов кислот фосфора обусловлена широким использованием некоторых из них в качестве биорегуляторов и ключевых реагентов при получении новых медицинских препаратов.¹ При этом амидофосфитный метод формирования межнуклеотидной связи до сих пор остается наиболее эффективным при автоматизированном синтезе олигонуклеотидов.² Вместе с тем анализ литературных данных по методам получения соединений с Р–N-связью демонстрирует ряд недостатков, присущих распространенным в настоящее время методам синтеза амидов кислот фосфора.^{3,4} Подавляющее большинство методов основано на малоселективных реакциях фосфорилирующих реагентов с аминами или их солями. Дополнительные экспериментальные сложности связаны с использованием больших количеств оснований

(нередко токсичных), затрудняющих очистку желаемых амидов.



Выходом из сложившейся ситуации может стать применение *N*-силилированных азотсодержащих соединений. Изучению их реакционной способности в последнее время уделяется серьезное внимание.^{5,6} Для синтеза амидофосфитов и амидофосфатов очень привлекательной является реакция этих силилированных соединений с галогенангидридами кислот фосфора, в ходе которой образуются летучие галогенсиланы, легко удаляемые из реакционной смеси. Они могут быть повторно введены в реакционный цикл. Преимущества использования силилированных производных аминов в синтезе амидофосфитов и амидофосфатов изложены в обзоре⁵. Конечный результат реакций такого типа безусловно связан как с особенностями строения электрофильного фосфорилирующего агента, так и с природой связи кремний–азот, влияющей на нуклеофильность и конфигурацию атома азота.^{7,8}

Поскольку универсальной шкалы нуклеофильности и электрофильности не существует,⁹ в обзоре сопоставляется реакционная способность по отношению к галогенангидридам кислот фосфора *N*-силилированных азотсодержащих соединений, объединенных в группы по формальным структурным признакам. В каждом случае дополнительно обсуждаются особенности реакций, которые можно отнести к вкладу фосфорной компоненты.

II. Реакции с *N*-силиламинами

N-Силиламины характеризуются достаточно высокой реакционной способностью по отношению к галогенангидридам

А.Б.Урюпин. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории фосфорорганических соединений ИНЭОС РАН. Область научных интересов: ЯМР-исследование хиральных органических соединений, энантиомерный анализ.

И.А.Рахов. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же лаборатории.

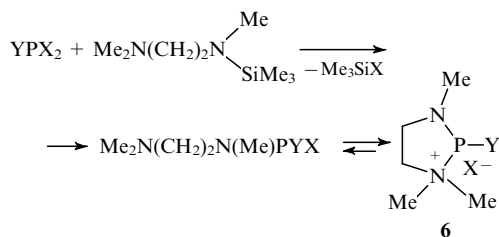
Область научных интересов: синтез и изучение биологической активности соединений со связью фосфор–азот, использование силиламинидов в фосфорорганическом синтезе.

Т.А.Мастрюкова. Член-корреспондент РАН, заведующая той же лабораторией. Телефон: (095)135 – 9249.

Область научных интересов: новые методы синтеза фосфорорганических соединений; межфазный катализ в химии фосфорорганических соединений; СН-, РН-, ОН-, SH-, NH-кислотность фосфорорганических соединений; корреляционный анализ, таутомерия; физиологически активные фосфорорганические соединения.

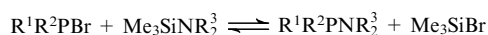
Дата поступления 2 декабря 1997 г.

[†] Обзор посвящается памяти академика М.И.Кабачника (1908 – 1997).



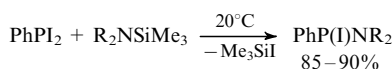
X = Cl, Br; Y = Cl, Br, MeO, PhO, Et₂N.

Результат реакции фосфорилирования силиламинов зависит также от природы галогена у атома фосфора. В отличие от хлорангидридов, которые, по данным спектроскопии ЯМР ³¹P, реагируют с аминами полностью, бромангидриды реагируют обратимо.^{29,30} При комнатной температуре образуется равновесная смесь, содержащая продукт реакции (амидофосфит) и бромангидрид в сравнимых количествах.^{29,30}



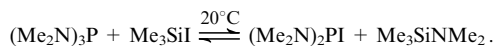
R¹ = R² = Me₂N, R¹ + R² = -OCH₂CMe₂CH₂O-; R³ = Me, Et.

Ранее отмечалось,^{31,32} что трехиодистый фосфор реагирует с силиламинами не до конца. Аналогичное явление наблюдалось и для диодангидрида фенолфосфоновой кислоты.³³

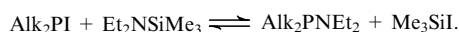


R = Me, Et.

Более того, существует принципиальная возможность протекания обратной реакции. Это было показано на примере взаимодействия трис(диметиламино)фосфита и триметилиодсилана.³²

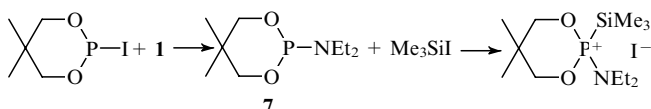


Наконец, недавно получены данные, свидетельствующие об обратимости реакции диалкилиодфосфинов и амина **1** в хлористом метиле при комнатной температуре.³⁴



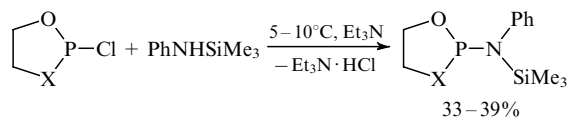
1

Изучение подобных реакций осложняется протеканием побочных процессов между образующимися амидофосфитами и иодорганическими соединениями.^{29,32,34} Так, при действии амина **1** на 2-иод-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринан образуется амидофосфит **7**, который немедленно реагирует с продуктом этой реакции — триметилиодсиланом.²⁹



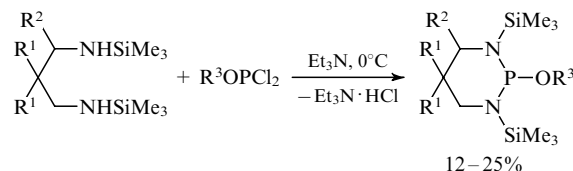
Фторангидриды кислот трехвалентного фосфора, в отличие от фторангидридов карбоновых кислот,³⁵ не реагируют с силиламинами. Все попытки осуществить подобные превращения окончились неудачей.^{29,36,37} Таким образом, для синтеза амидофосфитов наиболее приемлемой остается реакция силиламинов с хлорангидридами кислот Р(III).

Следует отметить, что в присутствии основания фосфорилирование силиламинов может протекать с сохранением связи N—Si. Так, в мягких условиях взаимодействием 2-хлор-1,3,2-дигетерофосфоланов с *N*-триметилсилиланилином были получены соответствующие 2-(*N*-триметилсилил-*N*-фениламино)-1,3,2-дигетерофосфоланы.³⁸



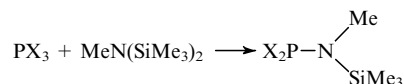
X = O, NPh.

Точно так же хлорангидриды Меншуткина могут реагировать, хотя и частично, по N—H-связи *N,N'*-бис(триметилсилил)триметиленадиаминов.^{39,40}



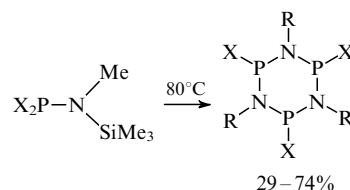
R¹, R² = H, Me; R³ = Me, Et, Ph.

При переходе к дисилазанам оказывается возможным в зависимости от условий реакций получать продукты замещения одной или двух триалкилсилильных групп. При эквимолярном соотношении реагентов и пониженной температуре имеет место монозамещение.^{41,42}



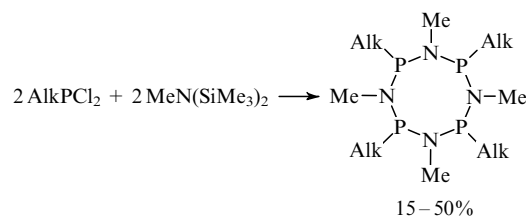
X = Cl, Br.

Образующиеся *N*-силиламиногалогенфосфиты термически нестабильны и при нагревании реакционной смеси могут превращаться в циклотрифосфазаны.^{42,43}

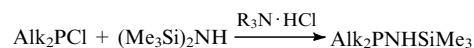


X = Cl, Br; R = Me, Et.

Реакция алкилдиалкхлорфосфинов с бис(триметилсилил)метиламином в зависимости от соотношения реагентов также приводит к продуктам моно- или дифосфорилирования,⁴⁴ а при кипячении эквимольных количеств реагентов в ацетонитриле образуются циклотетрафосфазаны.^{45,46}



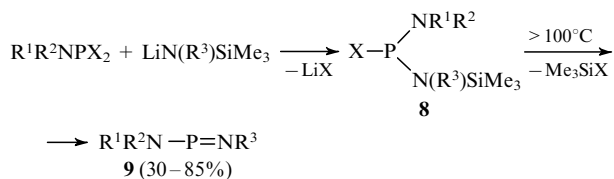
Описан синтез *N*-триметилсилиламинов диалкилфосфинистых кислот кипячением диалкилхлорфосфинов с избытком гексаметилдисилазана в присутствии катализатора.⁴⁷



Фторангидриды кислот фосфора(III) инертны в отношении дисилазанов.⁴⁸ Связь Si—N сохраняется при нагревании смеси F₂PCl и (Me₃Si)₂NPF₂ или Me₃SiN(Bu¹)PF₂. Авторы работы⁴⁹ связывают это с *p*_π–*d*_π-перекрыванием орбиталей атомов Si, N и P и, соответственно, с понижением нуклеофильности атома азота.

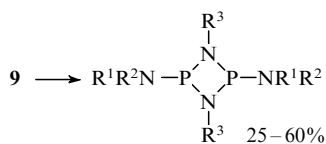
На базе *N,N',N'*-тризамещенных *N*-(триметилсилил)диамидогалогенфосфитов **8**, синтезированных из

$R^1R^2NPX_2$ и $LiN(R^3)SiMe_3$, разработан способ получения ряда соединений двухкоординированного фосфора **9**.^{50–56}



$X = Cl, Br, F$; R^1 или R^2 — объемные заместители, $R^3 = Pr^i, Bu^i, R_3^4Si, C_6H_2Bu_3^1$, адмант-1-ил.

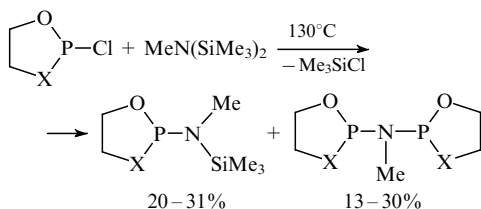
При этом удалось выделить только соединения, содержащие объемные заместители у обоих атомов азота. В противном случае происходит димеризация иминофосфинов **9** с образованием 1,3,2,4-диазадифосфетидинов.^{52–55}



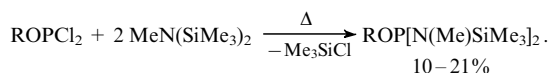
$R^1, R^2 = Me, Et, Pr$.

Природа атома галогена у атома фосфора не влияет существенным образом на элиминирование галогенсилана.^{50–56} Этот же способ был использован для получения менее устойчивых *P,N*-диалкил(арил)-^{57, 58} и *P*-арилокси-*N*-арилиминофосфинов.⁵⁹

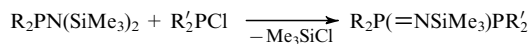
В работах^{60, 61} изучены реакции хлорфосфитов с гекса- и гептаметилдисилазанами. Привлекательность этих реакций заключается в возможности получения функционально замещенных амидов кислот трехвалентного фосфора. К сожалению, фосфорилирование дисилазанов происходит в более жестких условиях, чем фосфорилирование моносилламинами.



$X = O, NPh$;



Фосфорилирование фосфорзамещенных дисилазанов хлорфосфинами может сопровождаться перегруппировкой, приводящей к соединениям, содержащим фосфор разной степени координации.⁶²

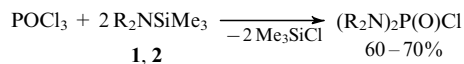


$R = Me, Et$; $R' = Me, Et, Pr^i, Ph$.

2. Реакции с галогенангидридами кислот пятивалентного фосфора

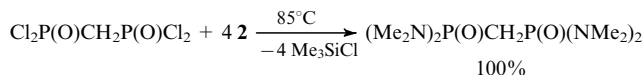
В связи с более низкой электрофильностью пятивалентного атома фосфора по сравнению с трехвалентным наблюдается общее снижение скоростей реакций фосфорилирования силиламинами соответствующими галогенангидридами кислот фосфора(V).

Замещение атомов хлора в хлорангидридах кислот фосфора(V) на аминогруппы при реакциях хлорангидридов с аминами **1** и **2** проходит не полностью даже при нагревании.¹⁴

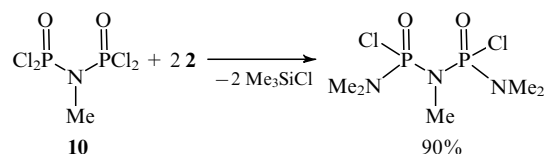


$R = Et$ (**1**), Me (**2**).

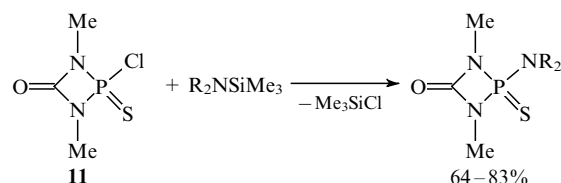
Полное замещение атомов хлора в тетрачлорангидриде метилendioфосфоновой кислоты при его реакции с амином **2** возможно только при нагревании.²²



Еще более понижена фосфорилирующая способность тетрачлорангидрида *N*-метилиминодифосфорной кислоты (**10**).⁶³



Нуклеофильное замещение атома хлора при менее электрофильном тиофосфорильном центре облегчается включением последнего в напряженный четырехчленный цикл, как это имеет место в соединении **11**.⁶⁴

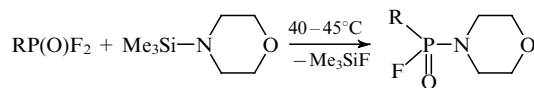


$R = Me, Et$.

Вместе с тем введение к атому азота силиламина электроноакцепторных и объемных фенильных групп препятствует разрыву связи $Si-N$ в этой реакции.

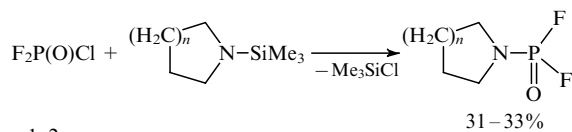
К хлорангидридам кислот пятивалентного фосфора относятся и хлорциклотрифосфазены, однако повторное рассмотрение ранее опубликованных данных^{65, 66} об их реакциях с силиламинами в рамках настоящего обзора мы считаем нецелесообразным.

В отличие от фторангидридов кислот трехвалентного фосфора, фторпроизводные $P(V)$ в ряде случаев реагируют с силиламинами. Например, реакция *N*-триметилсилилморфолина с дифторангидридами изобутилен- и 2-хлоризобутилфосфоновой кислот приводит к продуктам замещения одного из атомов фтора.⁶⁷



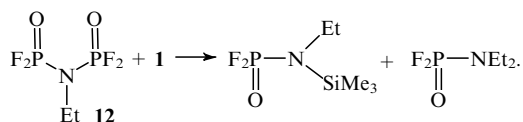
$R = Me_2C=CH, Me_2CClCH_2$.

N-Силилированные пирролидин и пиперидин достаточно гладко реагируют с $P(O)F_3$. Однако при их реакции с дифторхлорангидридом в первую очередь происходит замещение атома хлора.⁶⁸



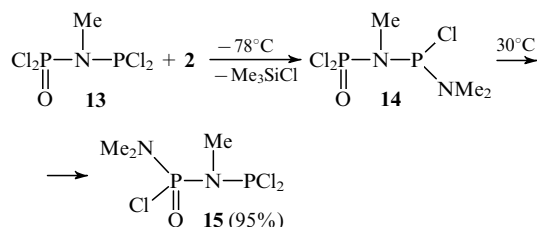
$n = 1, 2$.

В отличие от тетрачлорангидрида *N*-метилиминодифосфорной кислоты (**10**), тетрафторангидрид *N*-этилиминодифосфорной кислоты (**12**) вступает в реакцию с амином **1** с разрывом $P-N$ -связи.⁶⁹

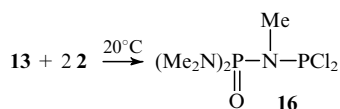


Несмотря на определенный синтетический интерес, реакции силиламинов с фторангидридами кислот фосфора изучены мало. Несомненно, это связано с высокой токсичностью последних. Фосфорилирование силиламинов фосфорилбромидами и -иодидами в литературе не описано.

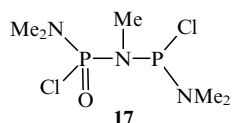
В качестве характеристики относительной способности к замещению аминогруппой силиламинов атомов галогена в галогенангидридах трех- и пятивалентного фосфора показателна реакция амина **2** со смешанным амидотетрахлорангидридом **13**.^{70, 71} При -78°C и эквимольном соотношении реагентов селективно образуется продукт замещения одного атома хлора при трехвалентном атоме фосфора на диметиламиногруппу (соединение **14**). Строение продукта **14** подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^1H и ^{31}P . Повышение температуры реакционной смеси до 30°C и ее выдерживание при этой температуре в течение 1 ч приводит к миграции диметиламиногруппы от трехвалентного атома фосфора к пятивалентному, в результате чего образуется соединение **15**.



При реакции тетрахлорангидрида **13** с двумя молями амина **2** при комнатной температуре образуется продукт замещения обоих атомов хлора при пятивалентном атоме фосфора на диметиламиногруппы (соединение **16**).

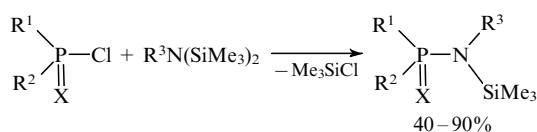


Авторы считают, что в этой реакции промежуточно образуется соединение **17**.



Подтверждением этого предположения служит тот факт, что соединение **17**, синтезированное независимым путем, при комнатной температуре перегруппировывается в соединение **16**.

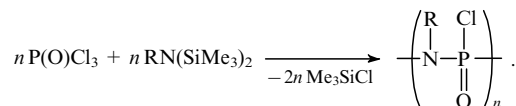
Как и в случае производных P(III), взаимодействие с дисилазанами хлорангидридов кислот P(V) может быть использовано для получения *N*-силилированных амидов.^{72, 73}



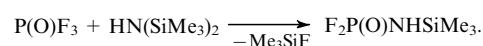
$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{AlkO}, \text{ArO}; \text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}^4.$

Для успешного синтеза таких амидов необходимо подобрать условия проведения реакции в зависимости от структуры используемого фосфорилирующего агента. При комнатной температуре реагируют в основном более электрофильные $\text{MeP}(\text{O})\text{Cl}_2$ и 1-хлор-1-оксофосфол-3-ен,⁷² в то

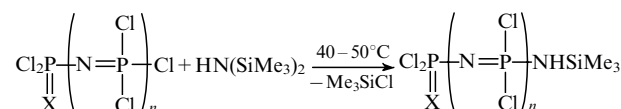
время как дифенилхлорфосфат реагирует при 60°C ,⁷³ а хлортиофосфинаты вступают в реакцию только при $130\text{--}150^\circ\text{C}$.⁷⁴ В еще более жестких условиях (в присутствии хлорида алюминия) получают бис(*N*-триметилсилил)амид фенилтиофосфоновой кислоты.⁷⁵ В реакциях этого типа, как правило, образуется продукт монофосфорилирования, за исключением взаимодействия дисилазанов с $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3$.⁷⁶



Взаимодействием гексаметилдисилазана с POF_3 был синтезирован с умеренным выходом соответствующий моносилиламид.⁷⁶



Монозамещение атомов хлора в смешанных имидохлорангидридах можно использовать для получения ациклических олигофосфазенов.⁷⁷



$\text{X} = \text{O}, \text{S}.$

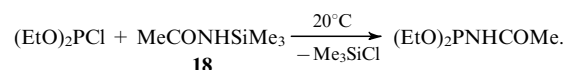
Таким образом, реакции хлорангидридов кислот как трех-, так и пятивалентного фосфора с силиламинами представляют существенный интерес с точки зрения синтеза амидофосфитов и амидофосфатов.

III. Реакции с *N*-силиламидами

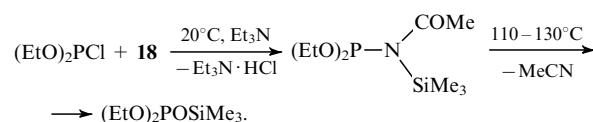
Известно, что многие *N*-фосфорилированные амиды и лактамы являются физиологически активными веществами широкого спектра действия.^{1, 78} Кроме того, некоторые *N*-фосфорилированные амиды используются в качестве конденсирующих агентов для синтеза эфиров и амидов карбоновых кислот.⁷⁹ В этой связи разработка удобных методов их синтеза имеет важное практическое значение.

Введение в молекулу силиламина ацильной группы существенным образом меняет как нуклеофильные свойства атома азота, так и геометрию молекулы. Изучение реакционной способности силиламидов представителями казанской школы химиков, позволило выявить закономерности их взаимодействия с хлорангидридами кислот трех- и пятивалентного фосфора.^{80–87}

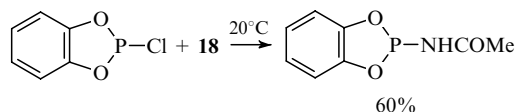
На направление реакции диэтилхлорфосфита с *N*-(триметилсилил)ацетамидом (**18**) существенным образом влияют условия ее проведения.^{8, 80} Так, при комнатной температуре происходит разрыв $\text{Si}-\text{N}$ -связи и образование диэтил-*N*-ацетидафосфита.



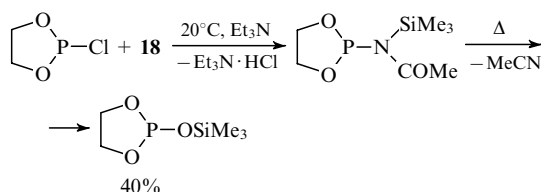
Присутствие триэтиламина позволяет сохранить связь $\text{Si}-\text{N}$ неизменной; в этом случае продуктом реакции является *N*-ацетил-*N*-триметилсилил-*O,O*-диэтиламинофосфит, и лишь нагревание реакционной смеси до $110\text{--}130^\circ\text{C}$ способствует отщеплению молекулы ацетонитрила и возникновению связи $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$.



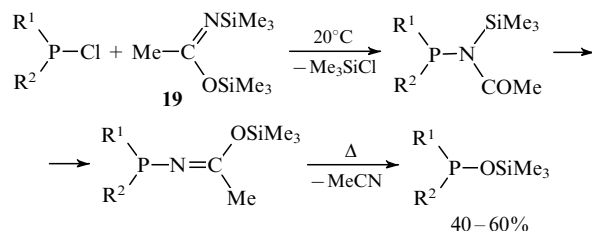
В близких условиях (комнатная температура, инертный растворитель) 2-хлорбензо-1,3,2-диоксафосфолен взаимодействует с амидом **18**, образуя 2-ацетиламинобензо-1,3,2-диоксафосфолен.⁸¹



Аналогично из 2-хлор-1,3,2-диоксафосфолана и амида **18**, но в присутствии триэтиламина получен 2-(*N*-ацетил-*N*-триметилсилиламино)-1,3,2-диоксафосфолан, превращающийся при нагревании в 2-триметилсилилокси-1,3,2-диоксафосфолан.⁸²

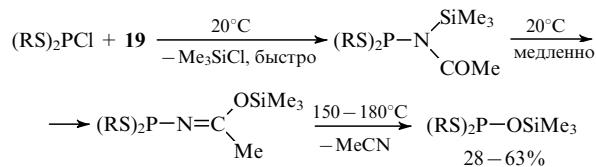


Продукт дилирования ацетамида — соединение **19** — имеет строение иминоэфира, в котором одна из триметилсилильных групп связана с атомом азота, а вторая — с атомом кислорода.^{8, 88} Его фосфорилирование хлорангидридом фосфористой кислоты при комнатной температуре приводит к *N*-ацетил-*N*-триметилсилиламинодифосфитам, строение которых было подтверждено спектрами ИК, ЯМР ¹H, ³¹P.^{82–86} Их превращение при нагревании в соответствующие триметилсилилфосфиты авторы связывают с возможным присутствием в реакционной смеси изомерных *N*-(1-триметилсилилоксиэтилен)аминодифосфитов.

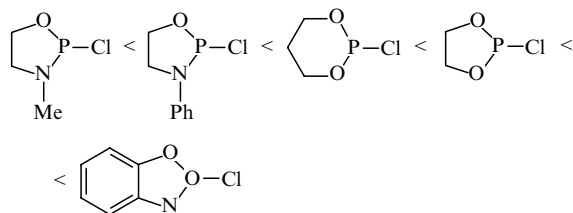


$R^1 = R^2 = \text{Oalk}$, $R^1 = \text{Oalk}$, $R^2 = \text{NHR}^3$.

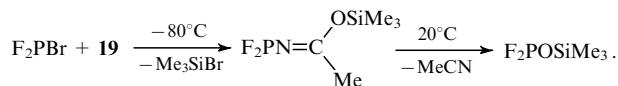
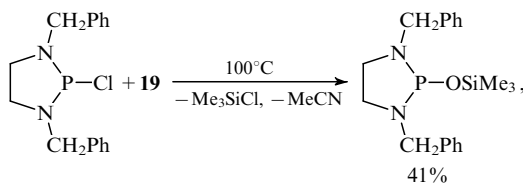
O-Силилированный изомер оказался более устойчивым, чем *N*-силилированный и был выделен при фосфорилировании соединения **19** ди(алкилтио)хлорфосфитами.⁸⁵



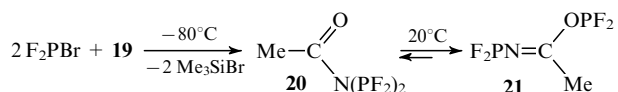
Подобным образом протекает обсуждаемая реакция и в случае других хлорфосфитов. При этом легкость образования силлфосфитов увеличивается в следующем ряду:⁸³



Изомеризация промежуточного продукта фосфорилирования с его последующим распадом наблюдается и в ряде других случаев.^{86, 89}



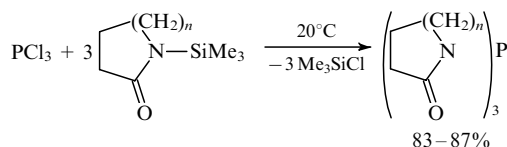
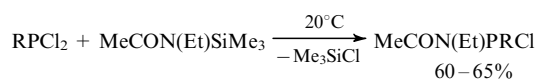
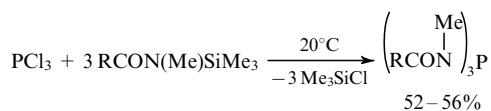
Проведение последней реакции с избытком F_2PBr позволило получить дифосфорилированный ацетамид. Он образуется в виде смеси *N,N*- (**20**) и *N,O*-изомеров (**21**), причем изомер **20** перегруппировывается в изомер **21**.⁸⁹



Таким образом, реакция галогенидов кислот трехвалентного фосфора с *N,O*-бис(триметилсилил)ацетамидом является удобным общим способом получения высокореакционноспособных силиловых эфиров кислот трехвалентного фосфора.

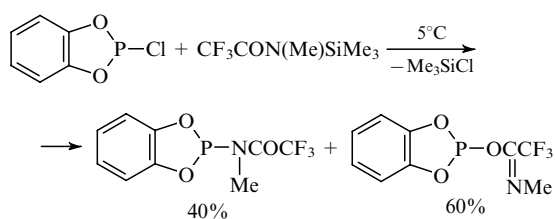
Реакционная способность дилиламинов в отношении хлорфосфитов снижается при введении электроакцепторных заместителей к карбонильному атому углерода, например, при замене метильной группы ацетамида на фенильную или метоксильную. Так, *N,N*-бис(триметилсилил)-*O*-метилкарбамат не реагирует с диэтилхлорфосфитом и 2-хлорбензо-1,3,2-диоксафосфоленом,^{86, 89} а *N,O*-бис(триметилсилил)трифторацетамид не вступает в реакцию с F_2PBr .⁸⁹

В противоположность силилированным первичным амидам *N*-силилированные вторичные амиды и лактамы фосфорилируются треххлористым фосфором и алкилхлорфосфинами селективно по атому азота.^{90, 91}

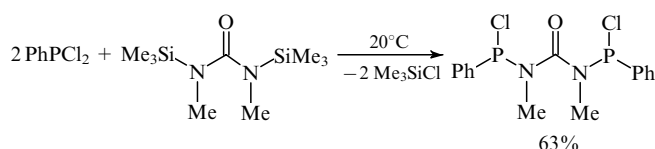


$n = 1, 2$.

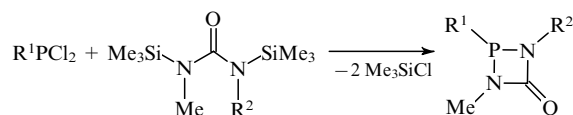
Тем не менее имеется пример образования смеси продуктов *N*- и *O*-фосфорилирования *N*-метил-*N*-триметилсилилтрифторацетамида 2-хлорбензо-1,3,2-диоксафосфоленом.⁹²



Недавно было установлено, что реакция некоторых хлорангидридов кислот трехвалентного фосфора с силиллактамами **22** может протекать обратимо, причем положение равновесия определяется структурой фосфорилирующего агента.⁹³

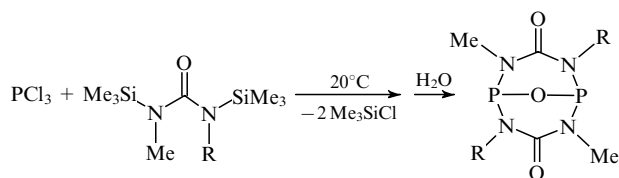


Замещение алкильных групп в исходных алкилдиалкхлорфосфинах на электроноакцепторные (CCl_3 или C_2F_5) группы направляет ту же реакцию в сторону образования 1,3,2-диазафосфетидин-4-онов.^{97, 98}



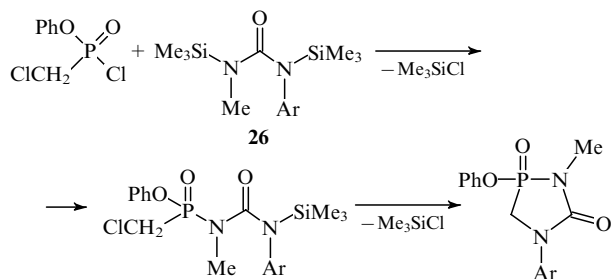
$\text{R}^1 = \text{CCl}_3, \text{C}_2\text{F}_5$; $\text{R}^2 = \text{Me}, 3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$.

Напротив, замена алкильной группы в алкилдиалкхлорфосфинах на атом хлора⁹⁷ или диалкиламиногруппу⁹⁹ благоприятствует образованию бициклических соединений.



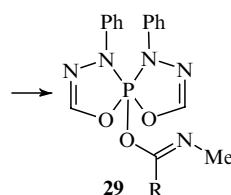
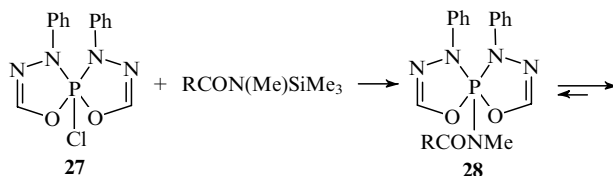
$\text{R} = 3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$.

Фосфорилирование несимметричных N,N' -бис(триметилсилил)мочевин **26** хлорангидридом хлорметилфосфоновой кислоты осложняется атакой второй силиламинной группы мочевины по атому углерода хлорметильной группы, в результате чего образуются 1,4,2-диазафосфолан-2,5-дионы.¹⁰¹



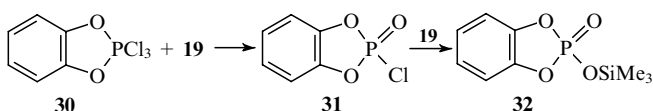
Интересно, что по сравнению с N -силилкарбоксамидами, нуклеофильность атома азота в N,N -дисилилированных сульфидах настолько снижена, что последние не вступают в реакции с дихлорфосфинами.¹⁰⁰

Галогенфосфораны реагируют с силиламидами также неоднозначно. В реакции N -метил- N -(триметилсилил)трифтор- и -трихлорацетамидов с хлорфосфораном **27** образуется смесь N - (**28**) и O -фосфорилированных (**29**) тригалогенацетамидов. Отметим, что как и продукт реакции силиламида **19** с диалкилдитиохлорфосфитами, N -фосфорилированный изомер менее устойчив и превращается при стоянии в O -фосфорилированный изомер.¹⁰²

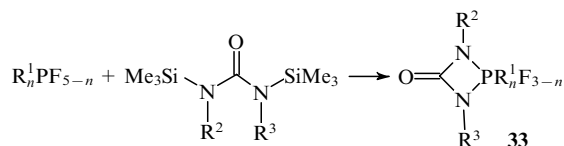


$\text{R} = \text{CCl}_3, \text{CF}_3$.

Реакция 2,2,2-трихлорбензо-1,3,2-диоксафосфолена (**30**) с дисилиламинидом **19** предположительно протекает через стадию O -фосфорилирования силиламида и при соотношении реагентов 1:1 приводит к 2-хлор-2-оксобензо-1,3,2-диоксафосфолу (**31**). При избытке силиламида образуется силлфосфат **32**.¹⁰³



N,N' -Дисилилированные мочевины реагируют с фторфосфоранами с образованием циклических фосфоранов **33**.¹⁰⁴



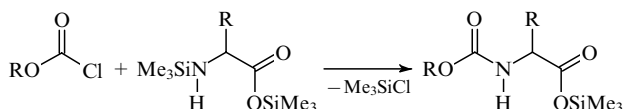
$n = 1-3$.

Таким образом, для практического применения силламинидов требуются дополнительные исследования по оптимизации условий получения N -фосфорилированных амидов.

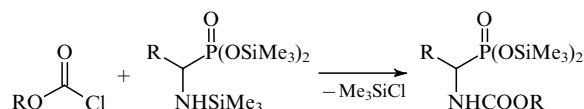
IV. Реакции с N -силилированными аминокислотами и другими N -силилированными соединениями

N -Силилированные аминокислоты можно рассматривать как N -силиламиниды, содержащие в алкильной части функциональную группу.

Реакция N,O -бис(триметилсилильных) производных природных α -аминокислот с галогенангидридами карбоновых кислот использовалась для защиты аминогруппы.¹⁰⁵

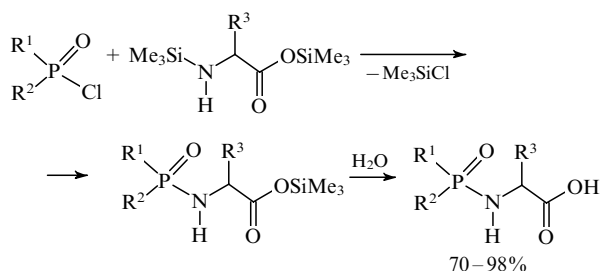


Аналогичным образом были синтезированы N -ацильные производные α -аминоалкилфосфоновых кислот.¹⁰⁶



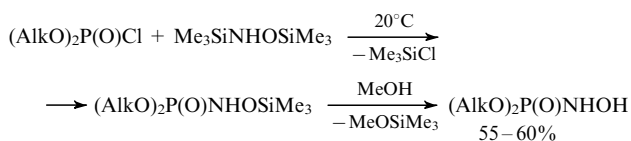
Другие примеры реакций подобного типа в литературе не описаны.

Вместе с тем оказалось, что N -фосфорилированные аминокислоты могут быть получены реакцией N,O -бис(триметилсилилированных) аминокислот с галогенангидридами кислот пятивалентного фосфора.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹

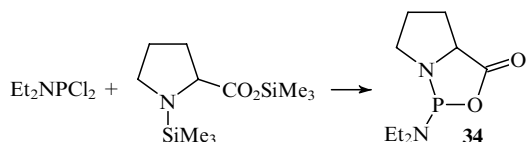


N-Фосфорилированные кислоты образуются с высокими выходами. В случае производных глицина удалось выделить промежуточные силиловые эфиры *N*-фосфорилированных аминокислот.¹⁰⁷

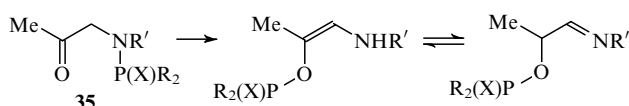
Подобного рода селективное *N*-фосфорилирование *N,O*-бисилилированных соединений использовано также в синтезе *N*-(диалкоксифосфорил)гидроксиламинов.¹¹⁰



В реакции бис(триметилсилильного) производного пролина с амидодихлорфосфитом участвуют обе силильные группы, что приводит к образованию бициклического продукта **34**.¹¹¹

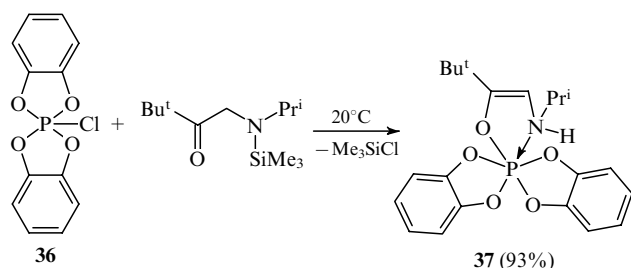


Фосфорилирование силилированных α -аминокетонатов протекает по атому азота. При этом наблюдаются фосфо- и прототропные превращения первичных продуктов фосфорилирования **35**.¹¹²



X = O, S или неподеленная пара электронов.

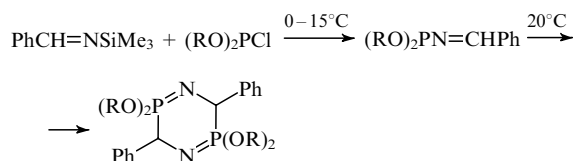
Реакция 1-(*N*-изопропил-*N*-триметилсиламино)-3,3-диметилбутан-2-она со спирофосфораном **36** осложнялась образованием донорно-акцепторной связи N $\rightarrow$ P. В результате этой реакции было получено трициклическое соединение **37** с шестикоординированным атомом фосфора.¹¹³



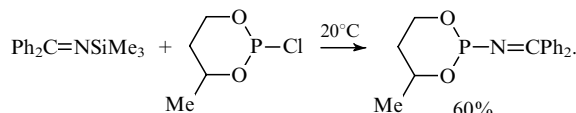
Особенности взаимодействия хлорангидридов кислот фосфора с такими производными аминокислот как *N*-силиллактам, которые могут быть отнесены и к *N*-силиламидам, обсуждались в главе III.

Работы^{114, 115} посвящены изучению реакционной способности соединений, содержащих силильную группу у иминного атома азота. Найдено, что хлорфосфиты вступают в реакцию с альдимидами¹¹⁴ и кетимидами¹¹⁵ в мягких усло-

виях, причем образующиеся *N*-(диалкоксифосфино)альдимины быстро димеризуются.

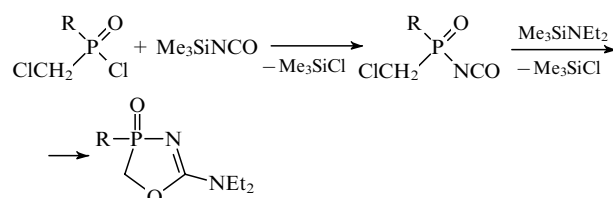


RO = EtO; (RO)₂ = O(CH₂)₂O, 1,2-OC₆H₄O.

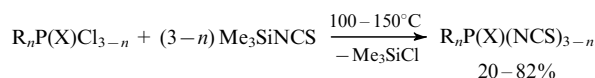


Из других *N*-силилированных соединений, содержащих C=N-связь, следует упомянуть изоцианаты и изотиоцианаты.

Фосфорилирование изоцианатов кремния изучено очень мало. Сообщалось лишь о синтезе диизоцианата диэтиламидофосфористой кислоты¹¹⁶ и изоцианата дифторфосфорной кислоты.¹¹⁷ Недавно взаимодействие триметилсилилизотиоцианата с хлорангидридами фосфиновых кислот было использовано в синтезе 1,3,4-оксазафосфол-2-енов.¹⁰¹

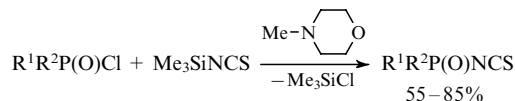


Триметилсилилизотиоцианат реагирует с хлорангидридами кислот трех- и пентавалентного фосфора лишь при сильном нагревании.^{118, 119}



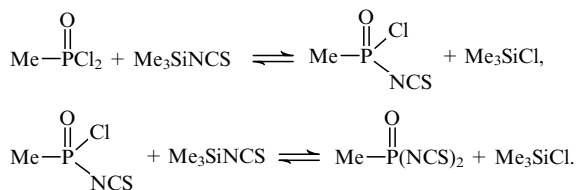
R = Ph, Me, EtO; X = O, S или неподеленная пара электронов; n = 0-2.

В связи с важным практическим значением образующихся в результате этой реакции фосфорилизотиоцианатов — полупродуктов для синтеза пестицидов и комплексообразователей, были предприняты попытки снизить температуру реакции добавкой катализаторов. Использование для этой цели тетрахлоридов олова и титана успеха не принесло.^{118, 120} Напротив, проведение реакции в присутствии *N*-метилморфолина позволило получить термически нестойкие фосфорилизотиоцианаты при 20–60°C с высокими выходами.¹²¹



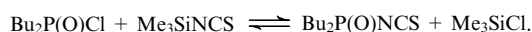
R¹ = EtO; R² = Me, EtO; R¹ + R² = O(CH₂)₃N(CHMePh).

В некоторых случаях реакция триметилсилилизотиоцианата с хлорангидридами кислот пентавалентного фосфора протекает обратимо.¹²² Методом ЯМР ³¹P была установлена идентичность состава реакционных смесей, полученных из дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты и двух эквивалентов триметилсилилизотиоцианата, и из диизотиоцианата метилфосфоновой кислоты и двух эквивалентов триметилхлорсилана.



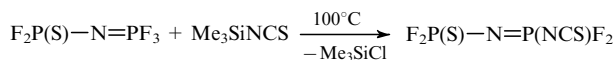
Выход бис(изотиоцианато)фосфоната можно повысить путем отгонки образующегося в ходе реакции триметилхлорсилана.

Невысокий выход дибутилфосфинилизотиоцианата по сравнению с выходами соответствующих фосфорил- и фосфонилизотиоцианатов также связывают с обратимостью изучаемой реакции.

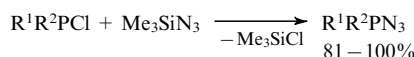


Использование вместо триметилсилилизотиоцианата (алкокси)диметилсилилизотиоцианата повышает реакционную способность Si—N-связи в реакциях с хлорангидами кислот трех- и пятивалентного фосфора,¹²³ однако при этом даже при низких температурах (20–60°C) связь Si—O разрушается и образуется смесь продуктов.

Фторангидриды фосфорных кислот сравнительно мало реакционноспособны по отношению к Me_3SiNCS даже при нагревании. При этом атом фтора в фосфоримидном фрагменте более активен, чем в тиофосфорильном.¹²⁴

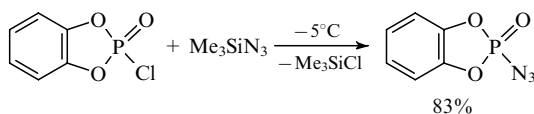


Повышенная реакционная способность Si—N-связи в триметилсилилазиде и коммерческая доступность этого соединения позволяют рассматривать его в качестве удобного реагента для синтеза термически нестойких азидов кислот фосфора. Так, хлорфосфиты взаимодействуют с Me_3SiN_3 с высокими выходами уже при 0°C.^{125–130}



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Cl}, \text{Cl}_3\text{CCMe}_2\text{O}, \text{Et}_2\text{N}, \text{P}^t_2\text{N}; \text{R}^1 + \text{R}^2 = \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}, 1,2\text{-OC}_6\text{H}_4\text{O}.$

Аналогично ведут себя хлорангидриды кислот пятивалентного фосфора¹²⁷ и хлорфосфораны.¹³¹



V. Заключение

Реакции галогенангидридов кислот фосфора, в особенности хлорангидридов, с N-силилированными органическими соединениями представляют несомненный интерес для химиков-синтетиков, так как на их основе могут быть разработаны способы синтеза как новых типов соединений, так и промежуточных реагентов. Однако до настоящего времени не сделан строгий количественный анализ закономерностей этой реакции, что не позволяет дать практические рекомендации относительно конкретных оптимальных условий ее проведения для достижения требуемой селективности.

В опубликованных недавно специальных выпусках обзорного журнала Chemical Reviews, посвященных актуальным вопросам химии кремния¹³² и фосфора¹³³ проблемы применения соединений со связью азот — кремний в фосфорорганическом синтезе не нашли должного отражения. Настоящий обзор, как мы надеемся, устранит этот недостаток.

Основываясь на литературных данных и собственном опыте, авторы берут на себя смелость говорить о неиспользованном еще потенциале обсуждаемых реакций. Конкретно речь может идти о фосфорилировании в мягких условиях фрагментов биополимеров, методы силилирования которых в значительной степени разработаны. При этом результат реакции можно контролировать, варьируя заместители у кремниевого и фосфорного реакционных центров. Подобного рода исследования — предмет ближайшего будущего.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-15-97298).

Литература

- Н.Г.Забиров, Ф.М.Шамсеев, Р.А.Черкасов. *Успехи химии*, **60**, 2189 (1991)
- E.Uhlmann, A.Peyman. *Chem. Rev.*, **90**, 544 (1990)
- E.Fluck. In *Organic Phosphorus Compounds*. (Eds G.M.Kosolapoff, L.Mayer). Wiley Interscience, New York, 1973. P.6
- Organophosphorus Chemistry. Vol. 18*. (Ed. B.J.Walker). Royal Society of Chemistry, London, 1987
- И.Флеминг. В кн. *Общая органическая химия. Т. 6*. Химия, Москва, 1984. С.66
- A.E.Pierce. *Silylation of Organic Compounds*. Pierce Chem. Co., Rockford, IL, 1968
- K.Ruhlandt-Senge, R.A.Bartlett, M.M.Olmstead, P.P.Power. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 425 (1993)
- Э.Л.Купче, Э.Я.Лукевич. *Успехи химии*, **58**, 1777 (1989)
- H.Mayr, M.Patz. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 938 (1994)
- M.Ali, C.Eaborn, D.R.M.Walton. *J. Organomet. Chem.*, **78**, 83 (1974)
- Пат. 58-167596 Япония; *Chem. Abstr.* **100**, 138935 (1984)
- C.Rueker. *Chem. Rev.*, **95**, 1009 (1995)
- L.E.Overman, M.E.Okazaki, P.Mishra. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 4391 (1986)
- E.W.Abel, D.A.Armitage, G.R.Wiley. *J. Chem. Soc.*, **57** (1965)
- В.С.Сергеев, Э.И.Бабкина, Ю.Г.Гололобов. *Журн. общ. химии*, **47**, 43 (1977)
- A.A.Кролевец, В.В.Антипова, А.В.Адамов, А.Г.Попов, П.В.Петровский, И.В.Мартынов. *Журн. общ. химии*, **59**, 2253 (1989)
- M.F.Moore, S.L.Beaucage. *J. Org. Chem.*, **50**, 2019 (1985)
- M.W.Schwarz, W.Pfleiderer. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 5513 (1984)
- W.Slorer, D.Schomburg. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **36**, 1071 (1981)
- A.H.Cavley, S.K.Mehritra, H.W.Roesky. *Inorg. Chem.*, **20**, 712 (1981)
- A.M.Kibardin, P.I.Gryaznov, T.V.Gryaznova, A.N.Pudovik. In *The XIIIth International Conference on Phosphorus Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Jerusalem, 1995. P.163
- M.Fild, R.Fisher, W.Hanke. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **561**, 157 (1988)
- M.J.Babin. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **467**, 218 (1980)
- Ю.В.Балицкий, А.Л.Коваленко, Ю.Г.Гололобов. *Журн. общ. химии*, **60**, 1431 (1990)
- В.В.Курочкин, А.И.Завалишина, С.Ф.Сорокина, Э.Е.Нифантьев. *Журн. общ. химии*, **49**, 711 (1979)
- N.Weforling, R.Schmutzler, W.S.Scheldrick. *Liebigs Ann. Chem.*, **167** (1982)
- L.Ernst, P.G.Jones, P.Look-Herber, R.Schmutzler. *Chem. Ber.*, **123**, 35 (1990)
- T.Kaukorat, I.Neda, R.Schmutzler. *Coord. Chem. Rev.*, **137**, 53 (1994)
- М.К.Грачев, В.Ю.Мишина, Э.Е.Нифантьев. *Журн. общ. химии*, **63**, 1671 (1993)
- М.Супрык, J.Chojnowski, J.Michalski. *Tetrahedron*, **41**, 2471 (1985)
- А.М.Пинчук, Ж.К.Горбатенко, Н.Г.Фещенко. *Журн. общ. химии*, **43**, 1855 (1973)
- Ж.К.Горбатенко, Н.Г.Фещенко. *Журн. общ. химии*, **47**, 1915 (1977)
- Т.В.Ковалева, Н.Г.Фещенко. *Журн. общ. химии*, **56**, 1777 (1986)
- Н.Д.Гомеля, Н.Г.Фещенко. *Журн. общ. химии*, **58**, 493 (1988)

35. J.D.Citron. *J. Organomet. Chem.*, **30**, 21 (1971)
36. R.Schmutzler. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 19 (1965)
37. S.Fischer, L.K.Peterson, J.F.Nixon. *Can. J. Chem.*, **52**, 3981 (1974)
38. М.А.Пудовик, Л.К.Кибардина, М.Д.Медведева, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **49**, 988 (1979)
39. Э.Е.Нифантьев, А.И.Завалишина, В.В.Курочкин, Е.В.Николаева, Л.К.Васянина. *Журн. общ. химии*, **51**, 474 (1981)
40. В.В.Курочкин, А.И.Завалишина, Е.Н.Оржековская, А.Р.Беккер, А.Г.Агранович, Э.Е.Нифантьев. *Журн. общ. химии*, **57**, 311 (1987)
41. R.Jefferson, J.F.Nixon, T.M.Painter, R.Keat, L.Stobbs. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1414 (1973)
42. W.Zeiss, K.Barlos. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **34**, 423 (1979)
43. E.W.Abel, G.Wiley. *Proc. Chem. Soc. (London)*, 308 (1962)
44. U.Wannagat, H.Autzen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **420**, 119 (1976)
45. W.Zeiss, W.Schwarz, H.Hess. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16**, 407 (1977)
46. K.D.Gallicano, N.L.Paddock. *Can. J. Chem.*, **63**, 314 (1985)
47. А.с. 1432056 СССР; *Бюл. изобрет.*, (39), 77 (1988)
48. J.S.Harman, M.E.McCartney, D.W.A.Sharp. *J. Chem. Soc.*, 1547 (1971)
49. W.Krueger, R.Schmutzler. *Inorg. Chem.*, **18**, 1871 (1979)
50. E.Niecke, W.Flick. *Angew. Chem.*, **85**, 586 (1973)
51. O.J.Scherer, N.Kuhn. *Angew. Chem.*, **86**, 899 (1974)
52. O.J.Scherer, W.Glaessel. *Chem. Ber.*, **110**, 3874 (1977)
53. Л.Н.Марковский, В.Д.Романенко, В.И.Дзюба, Э.Т.Липпмаа, М.А.Алла. *Журн. общ. химии*, **50**, 2621 (1980)
54. В.Д.Романенко, А.В.Рубан, С.В.Иксанова, Л.Н.Марковский. *Журн. общ. химии*, **54**, 313 (1984)
55. Л.Н.Марковский, В.Д.Романенко, Е.О.Клебанский, М.И.Поволоцкий, А.Н.Чернега, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков. *Журн. общ. химии*, **56**, 1721 (1986)
56. Л.Н.Марковский, В.Д.Романенко, А.В.Рубан, А.Б.Драпайло, Г.В.Рейтель, А.Н.Чернега, М.И.Поволоцкий. *Журн. общ. химии*, **60**, 2453 (1990)
57. E.Niecke, M.Lyzer, E.Symalla. *Chimia*, **40**, 203 (1986)
58. Л.Н.Марковский, В.Д.Романенко, А.Б.Драпайло, А.В.Рубан, А.Н.Чернега, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков. *Журн. общ. химии*, **56**, 2231 (1986)
59. Л.Н.Марковский, В.Д.Романенко, А.В.Рубан, А.Н.Чернега, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков. *Журн. общ. химии*, **58**, 297 (1988)
60. М.А.Пудовик, М.Д.Медведева, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **46**, 773 (1976)
61. H.Binder, R.Fischer. *Chem. Ber.*, **107**, 205 (1974)
62. R.G.Cavell, C.M.Angelov, D.A.Mazucca. In *The XIIIth International Conference on Phosphorus Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Jerusalem, 1995. P.41
63. I.Irvine, R.Keat. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 17 (1972)
64. J.Breker, U.Wermuth, R.Schmutzler. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **45**, 1398 (1990)
65. Г.С.Гольдин, С.Г.Федоров, Л.С.Батурина, А.Н.Новикова. *Журн. общ. химии*, **47**, 823 (1977)
66. W.Pinkert, G.Schoening. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **436**, 136 (1977)
67. А.А.Кролевец, И.В.Мартынов, А.Ф.Летов, Е.Н.Готов. *Журн. общ. химии*, **61**, 1027 (1991)
68. E.Fluck, E.Beuerle. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **411**, 125 (1975)
69. L.Riesel, D.Sturm. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **539**, 187 (1986)
70. R.Keat. *Phosphorus*, **1**, 253 (1972)
71. R.Keat. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 876 (1974)
72. W.Jansen, R.Ulsee. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **532**, 197 (1986)
73. M.Becke-Goering, G.Wunsch. *Liebigs Ann. Chem.*, **618**, 43 (1958)
74. H.Steinberger, W.Kuchen. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **29**, 611 (1974)
75. K.Dostal, J.Prihoda, S.Stoklaser, J.Loucky, J.Pinkas. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **576**, 54 (1989)
76. O.Glemser, U.Biermann, S.P.v.Halsz. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **5**, 501 (1989)
77. H.A.Allcock, N.M.Tollefson, R.A.Arins, R.P.Whittle. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5166 (1985)
78. W.H.Kostler, R.Zahler, H.W.Chang, C.M.Cimarusti, G.A.Jacobs, M.Perri. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3743 (1983)
79. M.Ueda, A.Nochizuki, I.Hivatsuka, H.Oikawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 3291 (1985)
80. М.А.Пудовик, Л.К.Кибардина, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **48**, 695 (1978)
81. М.А.Пудовик, Л.К.Кибардина, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 220 (1992)
82. М.А.Пудовик, Л.К.Кибардина, М.Д.Медведева, Н.П.Аношина, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **48**, 2648 (1978)
83. М.А.Пудовик, Л.К.Кибардина, М.Д.Медведева, Н.П.Аношина, Т.А.Пестова, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 672 (1977)
84. А.Р.Бурилов, И.Л.Николаева, М.А.Пудовик, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **59**, 2392 (1989)
85. В.А.Альфонсов, А.Г.Трусенев, Э.С.Батыева, А.Н.Пудовик, М.А.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2103 (1991)
86. М.А.Пудовик, Н.А.Муслимова, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1183 (1980)
87. М.А.Пудовик, Л.К.Кибардина, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **61**, 1058 (1991)
88. С.Н.Joder, W.C.Copenhafer, Du Beshter. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4283 (1974)
89. E.A.V.Ebsworth, D.W.H.Rankin, W.Steger, J.C.Wright. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1768 (1980)
90. Д.М.Маленко, Л.И.Нестерова, С.И.Лукьяненко, Л.В.Рандина, А.Д.Синица. *Журн. общ. химии*, **63**, 1675 (1993)
91. А.А.Кролевец, А.В.Адамов, А.Г.Попов, И.В.Мартынов. *Журн. общ. химии*, **58**, 2628 (1988)
92. А.Д.Синица, Л.И.Нестерова, Д.М.Маленко, В.В.Пирожено, Э.Б.Русанов, А.Н.Чернега. *Журн. общ. химии*, **65**, 232 (1995)
93. А.Б.Урюпин, И.А.Рахов, В.А.Колесова, П.В.Петровский, М.И.Кабачник, Т.А.Мастрюкова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2250 (1995)
94. А.Ф.Грапов, Л.В.Разводовская, Н.Н.Мельников. *Журн. общ. химии*, **44**, 281 (1974)
95. А.Б.Урюпин, И.А.Рахов, В.А.Колесова, П.В.Петровский, М.И.Кабачник, Т.А.Мастрюкова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1644 (1994)
96. H.W.Roesky, K.Ambrosius, W.C.Scheldrick. *Chem. Ber.*, **112**, 1365 (1979)
97. H.W.Roesky, K.Ambrosius, M.Banck, W.C.Scheldrick. *Chem. Ber.*, **113**, 1847 (1980)
98. J.Breker, P.G.Jones, R.Schmutzler. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **45**, 1407 (1990)
99. G.Bettermann, H.Buhl, R.Schmutzler, D.Schomburg, U.Wermuth. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **18**, 77 (1983)
100. H.W.Roesky, S.K.Mehrotra, C.Platte, D.Amirzadeh-asi, B.Roth. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **35**, 1130 (1980)
101. М.А.Пудовик, Р.М.Камалов, Л.К.Кибардина, Н.Е.Крепышева, А.Н.Пудовик. В кн. *XI Международ. конф. по химии фосфора. (Тез. докл.)*. Казань, 1996. С.181
102. Д.М.Маленко, Л.И.Нестерова, А.Д.Синица. *Журн. общ. химии*, **63**, 1185 (1993)
103. М.А.Пудовик, Л.К.Кибардина, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **61**, 604 (1991)
104. R.E.Dunmur, R.Schmutzler. *J. Chem. Soc., A*, 1289 (1981)
105. D.R.Bolin, I.I.Sytwu, F.Humiec, J.Meienhofer. *Int. J. Pept. Protein Res.*, **33**, 353 (1989)
106. V.Solodenko, T.Kasheva, V.Kuchar. *Synth. Commun.*, **21**, 1631 (1991)
107. А.Б.Урюпин, В.Ю.Комиссаров, П.В.Петровский, Ю.А.Давидович, М.И.Кабачник, Т.А.Мастрюкова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1694 (1992)
108. А.В.Оурупин, В.Ю.Комиссаров, Р.В.Петровск, Ю.А.Давидович, М.И.Кабачник, Т.А.Мастрюкова. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **103**, 215 (1995)
109. А.Б.Урюпин, В.Ю.Комиссаров, И.А.Рахов, П.В.Петровский, Ю.А.Давидович, Т.А.Мастрюкова, М.И.Кабачник. В кн. *XI Международ. симпозиум по химии фосфора. (Тез. докл.)*. С.-Петербург, 1993. С.28
110. M.J.P.Harger, P.A.Shimmin. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 4769 (1991)
111. С.Ю.Бурмистров, М.К.Грачев, А.Р.Беккер, Э.Е.Нифантьев. В кн. *XI Международ. конф. по химии фосфора. (Тез. докл.)*. Казань, 1996. С.103
112. Y.V.Balitsky, S.E.Pipko, A.D.Sinita, Y.G.Gololobov. In *The XIIIth International Conference on Phosphorus Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Toulouse, 1992. P.136

113. С.Е.Пипко, Ю.В.Балицкий, А.Д.Синица. *Журн. общ. химии*, **65**, 1402 (1995)
114. Л.И.Нестерова, А.Д.Синица. *Журн. общ. химии*, **55**, 1193 (1985)
115. Е.В.Борисов, А.И.Ахлебин, Э.Е.Нифантьев. *Журн. общ. химии*, **51**, 473 (1981)
116. W.Jurchen, G.Kessler, H.Scheler. *Z. Chem.*, **12**, 337 (1972)
117. O.Glemser, U.Bierman, M.Fild. *Chem. Ber.*, **100**, 1082 (1967)
118. Е.Н.Офицеров, Т.А.Зябликова, Э.С.Батыева, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1380 (1976)
119. А.Н.Пудовик, Г.В.Романов, Т.Я.Степанова. *Журн. общ. химии*, **49**, 1425 (1979)
120. Г.В.Романов, Э.П.Семкина, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 705 (1989)
121. И.А.Рахов, А.Б.Урюпин, В.А.Колесова, П.В.Петровский, Т.А.Мастрюкова. *Журн. общ. химии*, **63**, 1429 (1993)
122. А.Б.Урюпин, И.А.Рахов, В.А.Колесова, П.В.Петровский, Т.А.Мастрюкова, М.И.Кабачник. В кн. *XI Международ. конф. по химии фосфора. (Тез. докл.)*. Казань, 1996. С.173
123. А.А.Кролевец, И.С.Долодонов. *Журн. общ. химии*, **62**, 2271 (1992)
124. H.W.Roesky, F.F.Grimm. *Chem. Ber.*, **103**, 1964 (1970)
125. И.Ю.Будилова, Н.И.Гусарь, Ю.Г.Гололобов. *Журн. общ. химии*, **50**, 1201 (1980)
126. Н.И.Гусарь, И.Ю.Будилова, Ю.Г.Гололобов. *Журн. общ. химии*, **51**, 1477 (1981)
127. И.Ю.Будилова, Н.И.Гусарь, Ю.Г.Гололобов. *Журн. общ. химии*, **53**, 285 (1983)
128. И.Ю.Будилова, Н.И.Гусарь, Ю.Г.Гололобов. *Журн. общ. химии*, **54**, 1985 (1984)
129. O.J.Scherer, W.Glaesel. *Chem.-Ztg.*, **99**, 246 (1975)
130. I.Riesel, R.Friebe, A.Bergemann, S.Defler. *Heteroatom. Chem.*, **2**, 469 (1991)
131. A.Baceiredo, G.Bertrand, J.-P.Majoral, U.Wermuth, R.Schmutzler. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7065 (1984)
132. *Chem. Rev.*, **95**(5), (1995)
133. *Chem. Rev.*, **94**(5), (1994)

THE REACTION OF PHOSPHORUS ACID HALIDES WITH *N*-SILYLATED ORGANIC COMPOUNDS

A.B.Ouryupin, I.A.Rakhov, T.A.Mastryukova

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085*

The data on the reactions of *N*-silylated amines, amides of carboxylic acids, amino acids, and their derivatives with trivalent and pentavalent phosphorus acid halides are summarised. The effect of structural factors on the pathway of phosphorylation is discussed.

Bibliography — 133 references.

Received 2nd December 1997