

Взаимодействие галогенфосфинов с сопряженными гетеродиенами

Э.Я.Левина, А.М.Кибардин

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра
Российской академии наук
420083 Казань, ул. акад. Арбузова, 8, факс (843) 275–2253

Обобщены и систематизированы данные о взаимодействиях галогенфосфинов PNaI_3 , $-\text{PNaI}_2$ и $>\text{PNaI}$ с гетеро-1,3-диенами, приводящих главным образом к фосфорсодержащим гетероциклам. Проанализировано влияние природы, числа и положения гетероатомов (O, N) в гетеродиеновой системе, а также природы заместителей у атома фосфора на направления и механизмы этих реакций.
Библиография — 155 ссылок.

Оглавление

I. Введение	167
II. Реакции с оксадиенами	167
III. Реакции с азадиенами	176
IV. Реакции с оксаадиенами	179
V. Заключение	180

I. Введение

Взаимодействие производных трехкоординированного фосфора с диеновыми системами — один из важнейших путей получения фосфорсодержащих циклов, прежде всего по схеме $[4+1]$ -циклоприсоединения. Наиболее продуктивны в этом отношении реакции галогенфосфинов (ГФ) PNaI_3 , $-\text{PNaI}_2$ и $>\text{PNaI}$. Их взаимодействие с 1,3-диенами, не содержащими гетероатомов, хорошо изучено. Реакция $[4+1]$ -циклоприсоединения ГФ к 1,3-диенам была открыта в 1953 г. Мак-Кормаком.^{1,2} Наиболее интенсивно она изучалась в 60-х — начале 70-х годов одновременно несколькими группами исследователей. Взаимодействие ГФ с сопряженными диенами достаточно полно рассмотрено в обзорах^{3,4} и монографиях^{5–7}. При всем многообразии полученных соединений все они представляют собой либо фосфол-2(3)-ены (реакция $[4+1]$ -циклоприсоединения), либо полимеры или олигомеры с атомом фосфора в цепи (реакция 1,4-присоединения), либо продукты циклизации, протекающей с сохранением системы сопряженных связей. Работы в этой области^{8,9}, опубликованные после выхода в свет в 1981 г. книги⁶, не содержат принципиально новых данных, за исключением серии исследований, посвященных изучению взаимодействия 1,3-диенов с ГФ типа X_2CHPRX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в

присутствии триэтиламина.^{10–16} Под действием избытка триэтиламина ГФ этого типа дегидрогалогенируются с образованием неустойчивых фосфазенов $\text{XP}=\text{CX}_2$. Последние в качестве диенофилов вступают *in situ* в реакцию Дильса–Альдера с диенами по схеме $[4+2]$ -циклоприсоединения и через промежуточные шестичленные 1,2,2-тригалоген-3,6-дигидрофосфоринины превращаются в ароматические соединения — 2-галогенфосфоринины с двухкоординированным фосфором.

Исследование реакций присоединения ГФ к гетеро-1,3-диенам было начато Конантом¹⁷ в 1917 г. на примере непредельных карбонильных соединений и успешно развивается в настоящее время. Эти реакции весьма разнообразны и приводят к образованию не только пяти-, но и шестичленных циклов, а также структур с открытой цепью. В последние годы круг изучаемых гетеродиенов значительно расширился, что привело, в частности, к получению новых классов фосфорсодержащих гетероциклов, представляющих не только теоретический, но и несомненный практический интерес.

Настоящий обзор, кроме систематизации имеющихся данных по реакциям ГФ с гетеродиенами, ставит своей целью выявить особенности влияния гетероатомов в диеновой системе на направление и механизмы этих реакций. В данном обзоре мы не касаемся реакций соединений, формально содержащих гетеродиеновую систему, если одна или обе двойные связи диена являются фрагментом ареновых или гетареновых систем.

II. Реакции с оксадиенами

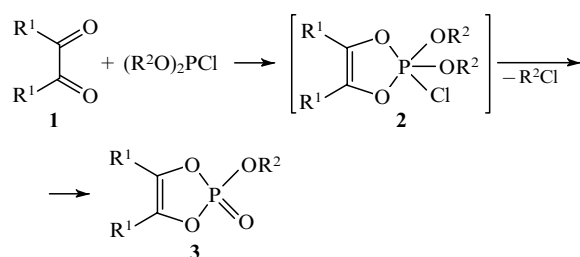
1. Реакции с α -дикарбонильными соединениями

Изучение взаимодействия производных P(III) с α -дикарбонильными соединениями проводилось практически одновре-

Э.Я.Левина. Младший научный сотрудник лаборатории технологии фосфорорганических соединений ИОФХ КНЦ РАН.
Телефон: (843)276–7334, e-mail: lina@iopc.kcn.ru
А.М.Кибардин. Доктор химических наук, заведующий той же лабораторией. Телефон: (843)276–7334.
Область научных интересов авторов: химия фосфорорганических соединений.

менно с изучением аналогичных реакций диеновых углеводов. Следует отметить, однако, что в большинстве исследований в качестве диенофилов использовали фосфиты. На долю же ГФ приходится незначительное число публикаций, при этом все они касаются только α -дикетон.

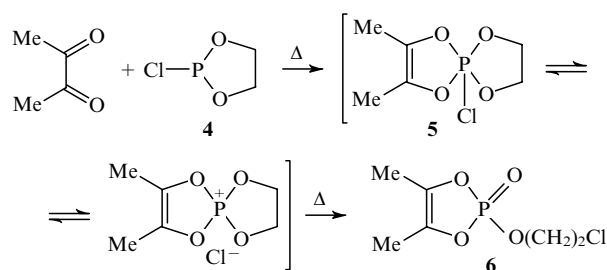
α -Дикетоны **1**, как и диеновые углеводороды, реагируют с диалкилхлорфосфитами по схеме [4 + 1]-циклоприсоединения с образованием аддуктов **2** с пятикоординированным фосфором. Последующее отщепление от аддуктов **2** молекулы алкилхлорида по схеме второй стадии реакции Арбузова (см.^{18,19}) приводит к 2-алкокси-2-оксо-1,3,2-диоксафосфол-4-енам **3**.^{20,21}



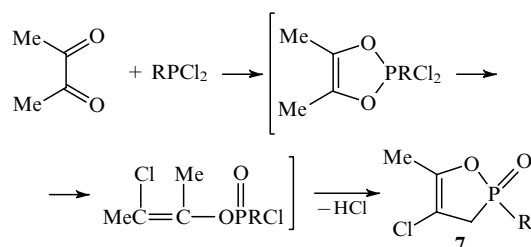
$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{Bu}^i, \text{Bu}^n$.

По сравнению со средними фосфитами и амидофосфитами диалкилхлорфосфиты менее реакционноспособны.^{20–22} Высказано мнение,²² что замыкание диоксафосфоленового цикла происходит в результате синхронного или почти синхронного перехода неподеленной электронной пары атома фосфора на сопряженную π -систему α -дикетона и π -электронов этой системы на орбитали атома фосфора.

При взаимодействии 2-хлор-1,3,2-диоксафосфолана (**4**) с биацетилом первоначально образуется спирофосфоран **5**, содержащий связь $\text{P}(\text{V})-\text{Cl}$, который по схеме второй стадии реакции Арбузова переходит в 4,5-диметил-2-оксо-2-(2-хлорэтокси)-1,3,2-диоксафосфол-4-ен (**6**).²³

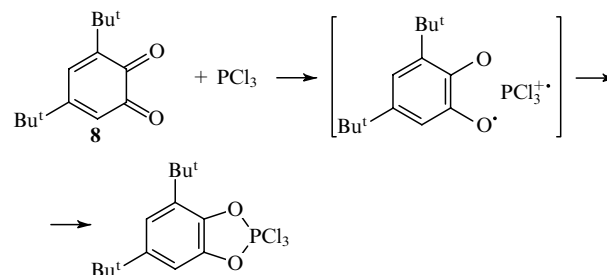


Реакция биацетила с дихлорфосфинами протекает иначе, а именно, с образованием 5-метил-2-оксо-4-хлор-1,2-оксафосфол-4-енов **7** по схеме, включающей рециклизацию.^{24,25}



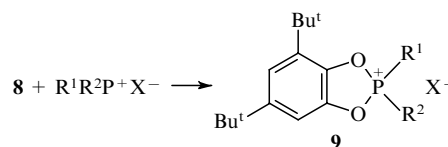
$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$.

Трихлорид фосфора с 3,5-ди-*tert*-бутил-*o*-хиноном (**8**) образует продукт [4 + 1]-циклоприсоединения фосфоранового строения.²⁶ На основании того факта, что в ходе реакции фиксируются сигналы в спектрах ЭПР, авторы работы²⁶ утверждают, что механизм этой реакции включает стадию одноэлектронного переноса.



Сходные сигналы в спектрах ЭПР наблюдаются и в реакциях PCl_3 с *o*-хлоранилом, *o*-нафтохиноном и 9,10-фенантренихиноном, однако конечные продукты не выделены.²⁶ Следует отметить, что появление в реакционной смеси парамагнитных промежуточных продуктов, фиксируемых методом ЭПР, не обязательно свидетельствует о том, что конечный фосфоран образуется в результате одноэлектронного переноса.

Ближайшие аналоги ГФ — фосфениевые соли — реагируют с *o*-хиноном **8**, подобно ГФ, по схеме [4 + 1]-циклоприсоединения с образованием солей 1,3,2-диоксафосфолена **9**.²⁷



$\text{R}^1 = \text{Pr}^i\text{N}; \text{R}^2 = \text{Cl}, \text{N} = \text{PPh}_3; \text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk};$

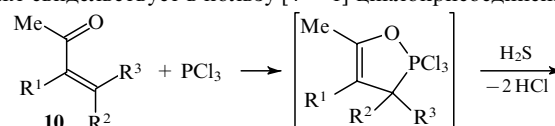
$\text{R}^1 - \text{R}^2 = \text{MeN}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}; \text{X} = \text{AlCl}_4, \text{CF}_3\text{SO}_3$.

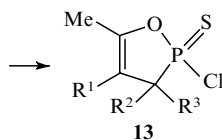
В реакциях с фосфениевыми солями *o*-хинон **8** ведет себя аналогично 1,3-диенам.^{28–30} В то же время $(\text{Pr}^i\text{N})_2\text{PCl}$, в котором фосфор менее электрофилен, чем в фосфениевом катионе, в эту реакцию не вступает.²⁷

Таким образом, как и в случае диеновых углеводородов, симметричные гетеродиеновые системы дикетон и *o*-хинона присоединяют фосфорсодержащий диенофил в положения 1 и 4 с образованием на первой стадии реакции циклоаддукта с пятикоординированным атомом фосфора. Конечными продуктами реакций являются производные 1,3,2-диокса- или 1,2-оксафосфол-4-енов. Не было обнаружено никаких признаков существования промежуточных биполярных ионов. Интермедиат **2** был зафиксирован методом ЯМР ^{31}P .²²

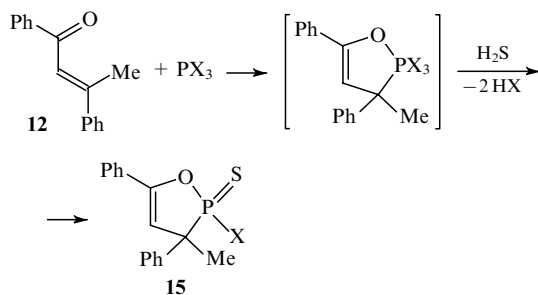
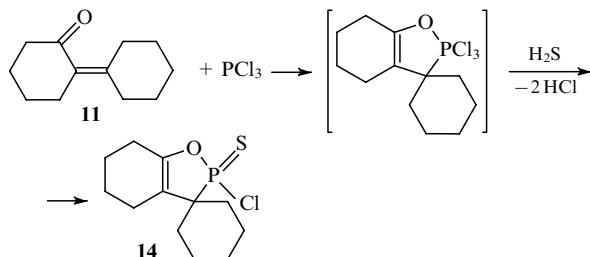
2. Реакции с α,β -непредельными карбонильными соединениями

Окись мезитила и бензильденацетофенон — первые 1,3-гетеродиены, для которых на примере PCl_3 и PBu_3 были изучены реакции с ГФ.¹⁸ Было выдвинуто предположение, что реакции с тригалогенидами фосфора идут по типу [4 + 1]-циклоприсоединения с образованием пятичленных циклов — 1,2-оксафосфол-4-енов.¹⁷ Оно подтвердилось дальнейшими исследованиями. Результаты этих ранних работ кратко суммированы в обзоре³ и здесь не рассматриваются. Однако уже после публикации обзора³ установили, что при пропускании сероводорода через смесь тригалогенида фосфора с α,β -непредельными кетонами **10–12** с хорошим выходом образуются 1,2-оксафосфолсульфиды **13–15**.^{31,32} Этот факт свидетельствует в пользу [4 + 1]-циклоприсоединения.



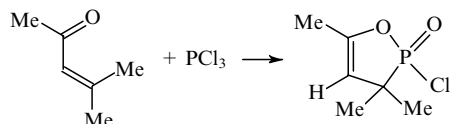


$R^1, R^2, R^3 = H, Me.$

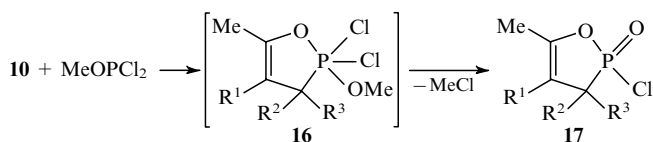


$X = Cl, Br.$

Позднее было также показано, что при нагревании в запаянной ампуле в отсутствие растворителя трихлорид фосфора реагирует с окисью мезитила с образованием 2-оксо-3,3,5-триметил-2-хлор-1,2-оксафосфол-4-ена.³³ На наш взгляд, образование этого соединения можно объяснить заменой двух атомов хлора в промежуточном продукте [4+1]-циклоприсоединения на карбонильный атом кислорода второй молекулы окиси мезитила.

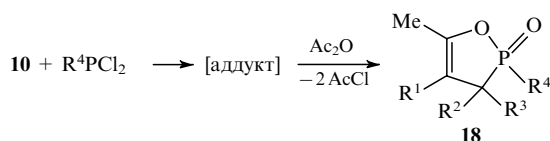


Метилдихлорфосфит реагирует с кетонами **10** также по схеме диенового синтеза с последующим отщеплением от аддукта **16** хлорметана и образованием 2-оксо-2-хлор-1,2-оксафосфол-4-енов **17**.³⁴



$R^1, R^2, R^3 = H, Me.$

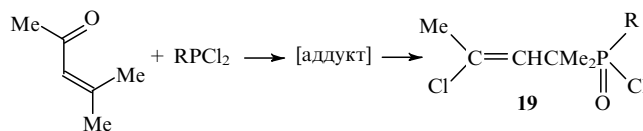
При проведении реакции дихлорфосфинов с α,β -ненасыщенными кетонами **10** в уксусном ангидриде вначале образуются аддукты типа **16**, а затем — оксафосфолены **18**.^{35–37}



$R^1, R^2, R^3 = H, Me; R^4 = Et, Ph, \text{тиенил-2}.$

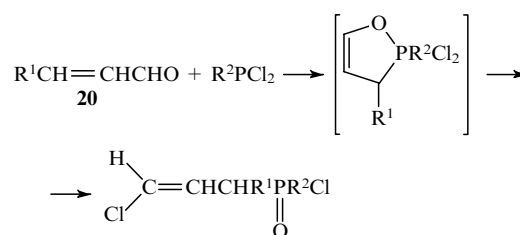
Бензилиденацетон и фенилдихлорфосфин в уксусном ангидриде в подобную реакцию не вступают.³⁵

В то же время реакция дихлорфосфинов и фенилдихлорфосфита с окисью мезитила при нагревании реагентов в запаянной ампуле в отсутствие растворителя приводит к нециклическим хлорангидридам β,γ -ненасыщенных кислот четырехкоординированного фосфора **19**. Последние являются результатом кольчато-цепной изомеризации первоначально образующихся по реакции диенового синтеза аддуктов типа **16**.³³



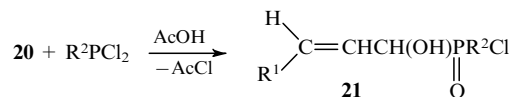
$R = Me, Et, Ph, PhO.$

Аналогичные продукты образуются при взаимодействии дихлорфосфинов с α,β -ненасыщенными альдегидами **20**. Реакция в данном случае протекает в более мягких условиях (в растворе).³⁸



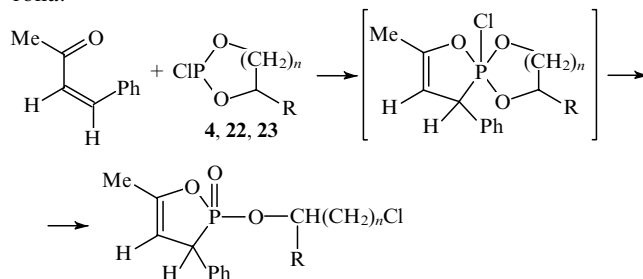
$R^1 = Me, H; R^2 = Et, Ph.$

В уксусной кислоте реакция альдегидов **20** с фенилдихлорфосфином или с PCl_3 приводит к хлорангидридам α -гидрокси- β,γ -ненасыщенных кислот четырехкоординированного фосфора **21**.³⁸



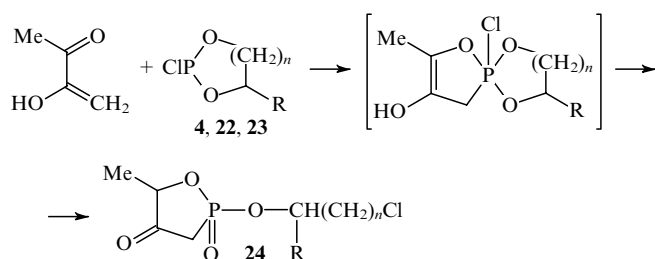
$R^1 = Et, Ph; R^2 = Ph, Cl.$

Соединения **4**, **22** и **23** реагируют с α,β -ненасыщенными кетонами **10**, как с диенами, по схемам, включающим циклоприсоединение с последующим дезалкилированием, аналогично второй стадии перегруппировки Арбузова. В результате образуются производные 1,2-оксафосфол-4-енов,^{39,40} как показано на примере реакции бензилиденацетона.

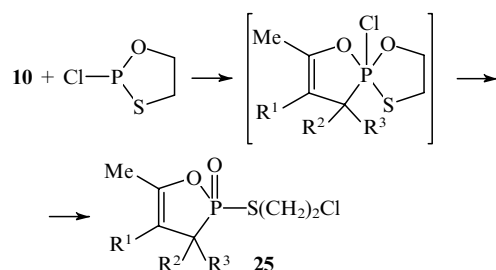


4: $R = H, n = 1$; **22:** $R = Me, n = 1$; **23:** $R = H, Me; n = 2.$

Как отмечалось в разделе II.1, биацетил реагирует с фосфоланом **4** по обычной схеме циклоприсоединения к системе связей $O=C-C=O$. В то же время в работе⁴¹ описано получение (почти в тех же условиях) из биацетила и соединений **4**, **22** и **23** совершенно других продуктов — 1,2-оксафосфолан-4-онов **24**. Авторы работы⁴¹ объяснили их образование [4+1]-циклоприсоединением соединений **4**, **22** и **23** к гетеродиену (енольной форме биацетила).



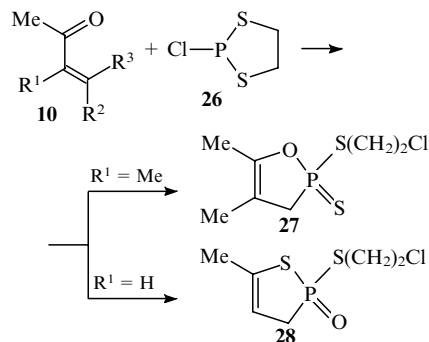
Конденсация кетонов **10** с 2-хлор-1,3,2-оксатиафосфоном протекает аналогично реакции с соединением **4**. Вторая стадия перегруппировки Арбузова промежуточного аддукта происходит с разрывом связи C—O, но не связи C—S (как и в случае реакции с бутадиеном). При этом образуются производные 2-оксо-1,2-оксафосфол-4-енов **25** с P—S-связью.⁴²



$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}$.

В реакции 2-хлор-1,3,2-дитиафосфолана (**26**) с кетонами **10** ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$) строение конечного продукта определяется природой заместителя R^1 . При $\text{R}^1 = \text{Me}$ образуется 2-тиоксо-1,2-оксафосфол-4-ен **27**, а при $\text{R}^1 = \text{H}$ — 2-оксо-1,2-тиафосфол-4-ен **28**.⁴³

При взаимодействии соединения **26** с кетоном **10** с $\text{R}^1 = \text{H}$ либо происходит перегруппировка промежуточного аддукта, либо первоначально образуется тиоксопроизводное типа **27**, которое после перегруппировки Пичимики⁴⁴ превращается в фосфорильное соединение **28**.

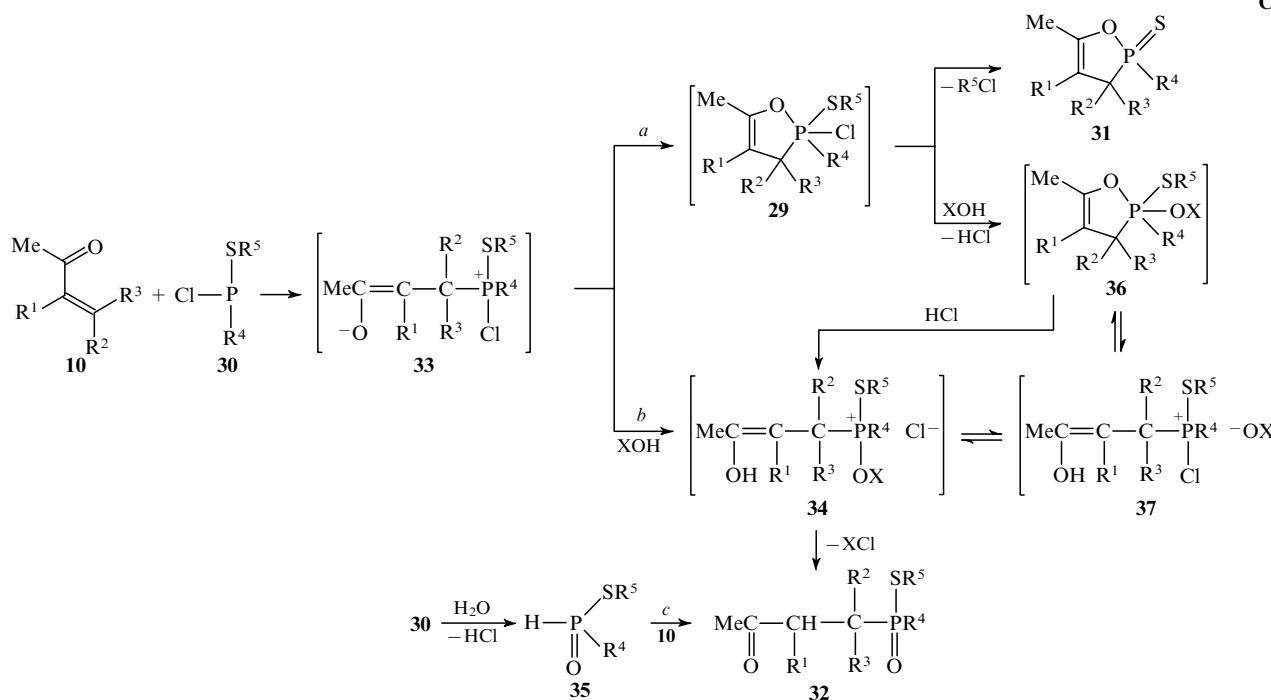


$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}; \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$.

Подобным же образом, но с отщеплением алкилгалогенида от промежуточного продукта [4+1]-циклоприсоединения **29**, реагируют с кетонами **10** алкилтиохлорфосфониты **30**. Продуктами реакции являются 2-этил(фенил)-2-тиоксо-1,2-оксафосфол-4-ены **31** (схема 1, путь *a*).⁴⁵ В присутствии протонодонорных реагентов (уксусной кислоты или воды) эта реакция приводит к *S*-алкиловым эфирам тиофосфиновых кислот **32**⁴⁶ (путь *b*). Авторы работы⁴⁶ объясняют образование продуктов **32** следующим образом. Амбидентный ион **33**, который образуется на первой стадии реакции в результате нуклеофильного C-присоединения алкилтиохлорфосфонита **30** к непредельному кетону **10**, реагирует с уксусной кислотой⁴⁶ и превращается в промежуточный нециклический аддукт **34**. Последний претерпевает перегруппировку Арбузова с отщеплением ацилхлорида и образованием конечного продукта **32**. При проведении реакции в присутствии воды вначале происходит гидролиз алкилтиохлорфосфонита **30** до соответствующей кислоты **35**, которая затем присоединяется к кетону **10** и дает эфир **32** (путь *c*).

Мы считаем возможным объединить пути *a*, *b* и *c* в единую схему, полагая, что бетаин **33** может являться общим интермедиатом для путей *a* и *b* и что процесс в присутствии воды может протекать не только по пути *c*, но и по пути *b* (последний можно считать общим для любых протонодонорных реагентов). При действии протонодонор-

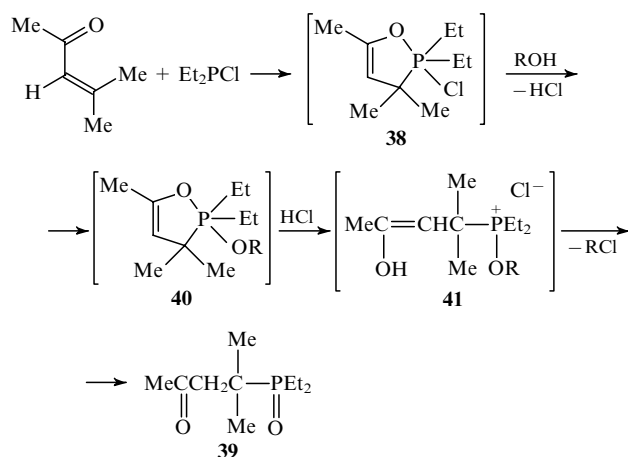
Схема 1



$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}; \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{Ph}; \text{R}^4 = \text{Et}, \text{Ph}; \text{R}^5 = \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{Pr}^i, \text{Bu}^n, \text{Bu}^i; \text{X} = \text{H}, \text{Ac}$.

ных реагентов на фосфоран **29** возможно замещение галогена на группу ОХ и образование продукта **36**. Последний присоединяет галогеноводород, переходит в ион **34**, находящийся в равновесии с ионом **37**, и далее — в конечный продукт **32**.

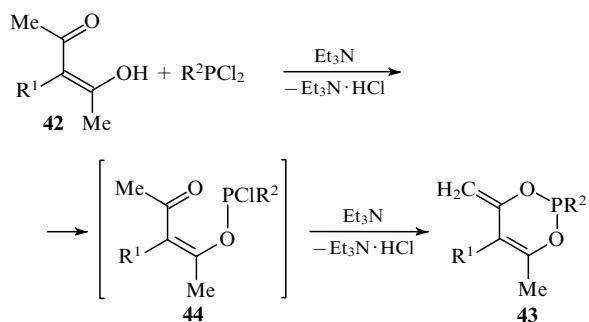
Диэтилхлорфосфин образует кристаллический аддукт **38** при нагревании с окисью мезитила в запаянной ампуле в отсутствие растворителя. Соединение **38** при обработке спиртами переходит в фосфиноксид **39** по следующей схеме:⁴⁷



R = Me, Bu.

Очевидно, что интермедиаты **38**, **40** и **41** являются аналогами интермедиатов **29**, **36** и **34** соответственно, а продукт **39** — аналогом продуктов **32**. Вполне вероятно, что образование продукта **39**, также как и образование продуктов **32**, проходит через интермедиат типа **33**. Таким образом, можно сделать вывод о том, что взаимодействие монохлорангидридов кислот Р(III) с непредельными кетонами в присутствии протонодонорных реагентов происходит одинаково, независимо от условий проведения реакции.

Своеобразно взаимодействуют ГФ в присутствии органического основания с β -дикетонами. Полагают, что β -дикетоны **42** вступают в реакцию в енольной форме, т.е. их можно рассматривать как частный случай α,β -непредельных кетонов **10** ($R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{OH}$). Реакция дихлоридов Р(III) с β -дикетонами приводит к 4-метилен-4*H*-1,3,2-диоксафосфоринанам **43** с семциклической гомодиеновой системой связей.^{48–51}



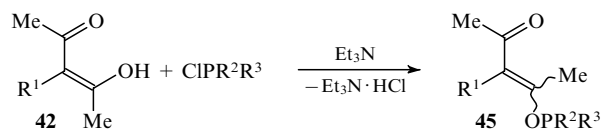
$R^1 = H, Et, Cl, Ac; R^2 = Et, Ph, MeO, EtO, Pr^iO, PriO, Me_2N,$
 $Et_2N, EtS.$

Реакция идет через промежуточные гетеродиены — α,β -непредельные кетоны **44**. Они образуются за счет О-фосфорилирования гидроксильной группы кетонов **42**, при котором диеновая система остается незатронутой. В результате последующего внутримолекулярного О-фосфорилирования замыкается шестичленный цикл и образуются

диоксафосфоринины **43** с экзоциклической метиленовой группой.^{49–51}

При использовании в реакции с кетонами **42** монохлоридов Р(III) вместо дихлоридов Р(III) процесс в большинстве случаев заканчивается образованием ациклических продуктов **45** — О-фосфорилированных производных кетонов **42**, аналогичных кетонам **44**.^{51–55}

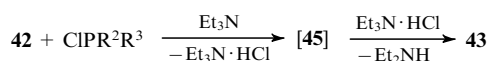
Таким образом, эта реакция, в отличие от всех рассмотренных выше, протекает вообще без участия системы сопряженных связей гетеродиена.



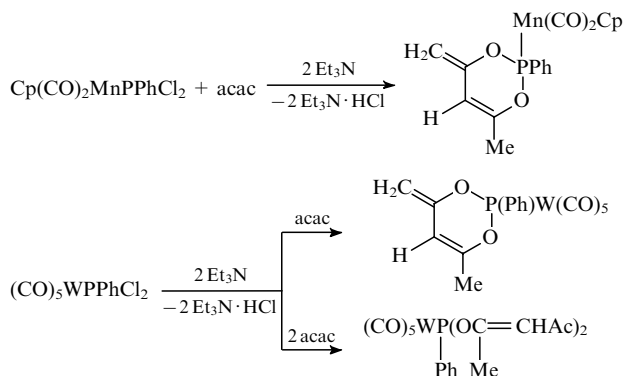
$R^1 = H, Ac, Cl$; $R^2 = EtO, Pr^iO, Me_2N, Et_2N$; $R^3 = Me, MeO, EtO, Pr^iO, Bu^iO, Ph, Et_2N$; $R^2-R^3 = O(CH_2)_2O, OCH_2CH(Me)O, o\text{-}O_2C_6H_4$.

В случае ацетилацетона установлено, что продукт реакции **45** представляет собой смесь *Z*- и *E*-изомеров со значительным преобладанием *E*-изомера.^{51, 54}

Если в реакции с ацетилацетоном (**42**, $R^1 = H$) вводить монохлориды P(III) с диалкиламиногруппой, то образующиеся линейные гетеродиены **45** за счет отщепления диалкиламина циклизуются в диоксафосфоринины **43**. Их выделяют в качестве конечных продуктов после перегонки. Для успешного проведения реакции необходимо наличие в реакционной смеси кислотных примесей, играющих роль катализатора и способствующих превращению диалкиламиногруппы в хорошую уходящую группу. Циклизация протекает особенно легко, если в промежуточно образующихся линейных гетеродиенах **45** при атоме фосфора находятся две диалкиламиногруппы. В тех случаях, когда интермедиаты **45** удается выделить или получить встречным синтезом, обнаруживается интересное обстоятельство: выходы продуктов циклизации **43** выше, чем доля Z-изомера в интермедиатах **45**. Это свидетельствует о том, что в условиях циклизации происходит Z,E-изомеризация гетеродиенов **45**.^{51, 54}


$$R^1 = H; R^2 = EtO, Pr^nO, Pr^iO, Et_2N; R^3 = Me_2N, Et_2N.$$

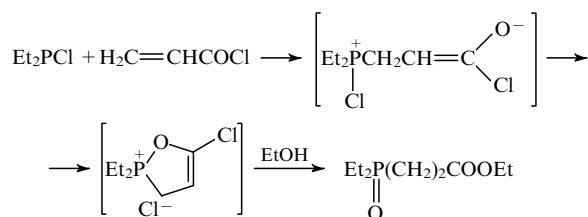
Подобно свободным дихлорфосфинам в присутствии триэтиламина реагируют с ацетилацетоном и металлокомплексы фенилдихлорфосфина. Металлсодержащие группы при этом не затрагиваются.^{56, 57}



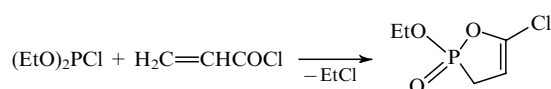
Более детально этот тип реакций был исследован на примере реакции пентакарбонилхромового комплекса **46** с ацетилацетоном.⁵⁷

Считают, что непредельные кислоты и их производные взаимодействуют с диэтилхлорфосфином по тем же или сходным механизмам, что и с дихлорангидридами кислот Р(III).^{47, 73, 76, 95–97} Однако, по-видимому, в случае диэтилхлорфосфина, за счет большей нуклеофильности атома фосфора, чем в дихлорангидридах кислот Р(III), в большей степени реализуется схема 1,4-присоединения. Это предположение подтверждается тем, что с диэтилхлорфосфином эффективно взаимодействует и метилакрилат,⁹⁸ когда образование промежуточного гидрофосфорильного соединения невозможно.

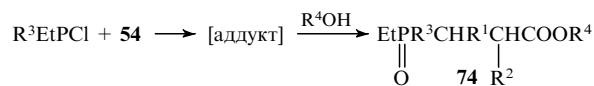
Сходная схема предложена⁹⁷ для реакции диэтилхлорфосфина с акрилоилхлоридом.



Ее подтверждает то, что при взаимодействии диэтилхлорфосфита с акрилоилхлоридом препаративно выделен 2-оксо-5-хлор-2-этокси-1,2-оксафосфол-4-ен.⁹⁷

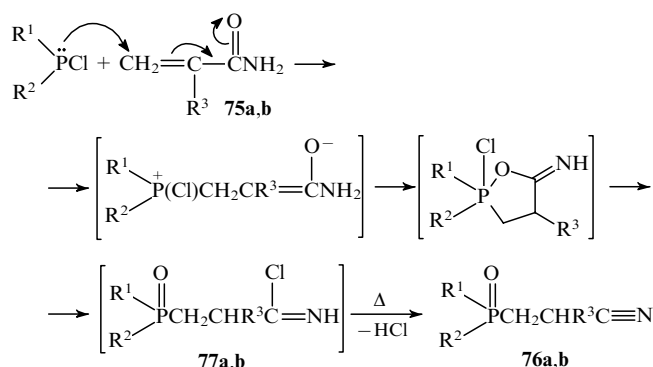


Аналогично диэтилхлорфосфину с кислотами **54** реагируют и другие монохлорфосфины. При разложении спиртами первоначально образующихся аддуктов неустойчивого строения образуются фосфиноксиды **74**.^{99, 100}



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}; \text{R}^3 = (\text{CH}_2)_2\text{CN}, \text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CN}, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, \text{тиенил-2}; \text{R}^4 = \text{Me}, \text{Et}.$

Акриламид и метакриламид (соединения **75a** и **75b** соответственно) взаимодействуют с разнообразными ГФ подобно самим кислотам. Основными продуктами реакции являются нитрилы **76a,b**, образующиеся в результате дегидрохлорирования имидоилхлоридов **77a,b**.^{76, 99, 101–110}

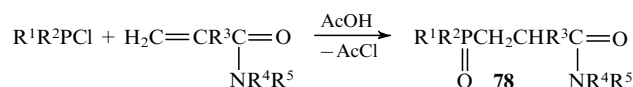


$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{Bu}^i, (\text{CH}_2)_2\text{CN}, \text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CN}, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2,$

$\text{OC}(\text{CCl}_3)\text{Me}_2, \text{OBu}, \text{OCH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2, p\text{-MeC}_6\text{H}_4, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{Cl},$

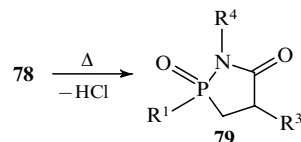
$\text{R}^3 = \text{H} (\mathbf{a}), \text{Me} (\mathbf{b}).$

В присутствии уксусной кислоты ГФ реагируют с первичными и третичными амидами акриловой кислоты с сохранением амидной группы, образуя соединения **78**.^{99, 100, 111, 112}



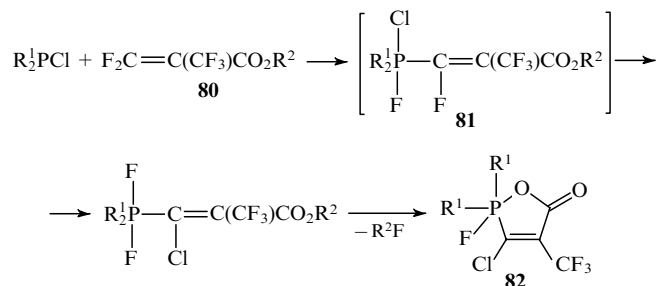
$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, p\text{-MeC}_6\text{H}_4; \text{R}^2 = \text{Cl}, \text{Et}, \text{тиенил-2}, \text{EtOOC}(\text{CH}_2)_2, \text{Me}_2(\text{CCl}_3)\text{CO}; \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}; \text{R}^4, \text{R}^5 = \text{H}, \text{Et}, \text{Pr}^i.$

В ряде случаев перегонка продуктов **78**, вероятно вследствие их термических превращений, сопровождается выделением хлороводорода и образованием 2,5-диоксо-1,2-азафосфанов **79**.¹¹²



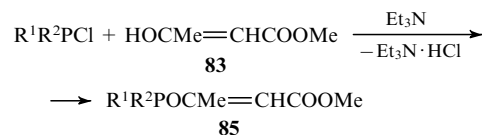
$\text{R}^1 = \text{Et}, \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{Cl}; \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}; \text{R}^4 = \text{H}, \text{Bu}, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2; \text{R}^5 = \text{H}.$

Несколько по-иному проходят реакции ГФ с некоторыми другими функциональными производными кислот. При взаимодействии диалкилхлорфосфинов с алкиловыми эфирами перфторметакриловой кислоты **80** происходит характерное для этих эфиров замещение атома фтора при $\text{C}=\text{C}$ -связи с образованием интермедиата **81**. Далее в соединении **81** происходит обмен атомами хлора и фтора. В результате образуются фосфины, которые при выделении обычно циклизуются в 5-оксо-1,2-оксафосфол-3-ены **82**.¹¹³

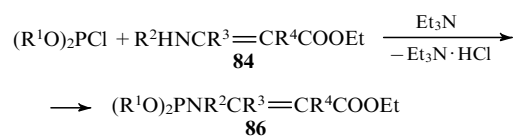


$\text{R}^1 = \text{Et}, \text{R}^2 = \text{Me}; \text{R}^1 = \text{Pr}^i, \text{R}^2 = \text{Et}.$

β -Гидроксиды **83**⁵² и β -аминопроизводные^{51, 60, 114} эфиров α, β -непредельных карбоновых кислот **84** (енольные таутомеры ацетоуксусных эфиров и β -аминокротоны соответственно) взаимодействуют с монохлоридами Р(III) в присутствии триэтиламина по схемам О- или N-фосфорилирования без затрагивания двойных связей. Реакция идет за счет наличия в гетеродиене кислого протона гидроксильной или аминогруппы и приводит к непредельным фосфитам **85** и **86** соответственно.

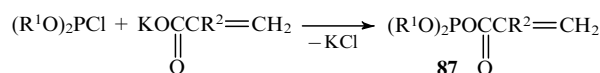


$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{EtO}, \text{Et}_2\text{N}.$



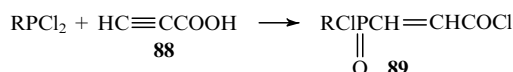
$\text{R}^1 = \text{Et}, \text{Pr}; \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}; \text{R}^4 = \text{H}, \text{CN}.$

Подобным же образом, т.е. без затрагивания гетеродиеновой системы, с диалкилхлорфосфитами реагируют соли акриловой и метакриловой кислот. Реакции приводят к смешанным ангидридам **87** — продуктам О-фосфорилирования.¹¹⁵



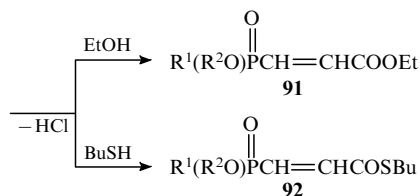
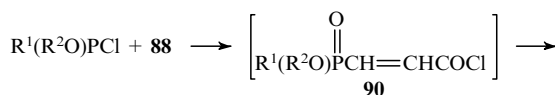
$R^1 = Et, Pr, Bu; R^2 = H, Me.$

Аналогично α, β -непредельным кислотам реагируют с ГФ и α, β -ацетиленовые кислоты. Так, пропиоловая кислота (**88**)^{70, 76, 116–118} образует с дихлорфосфинами непредельные дихлорангидриды **89**, подобные дихлорангидридам **55**.

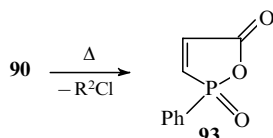


$R = Et, ClCH_2, Ph.$

При использовании в этой реакции вместо дихлорфосфинов алкилхлорфосфонитов продукты **90** не выделяли, а сразу переводили обработкой этанолом в диэфиры **91** или обработкой бутантиолом в тиоэфиры **92**. При попытке перегнать соединение **90** ($R^1 = Ph, R^2 = Me_2(CCl_3)C$) был выделен продукт его циклизации — 2,5-диоксо-1,2-оксафосфол-3-ен **93** — непредельный аналог фосфола **61**.¹¹⁹

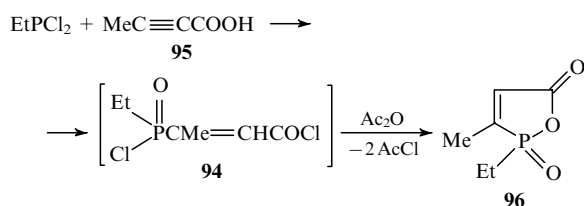


$R^1 = Et, Ph, p\text{-}MeC_6H_4; R^2 = Me_2(CCl_3)C, \text{циклопропил}CCl_3.$



$R^1 = Ph, R^2 = Me_2(CCl_3)C.$

При обработке уксусным ангидридом промежуточного продукта **94**, полученного при взаимодействии тетроловой кислоты (**95**) с этилдихлорфосфином, выделен оксафосфолен **96**.¹²⁰



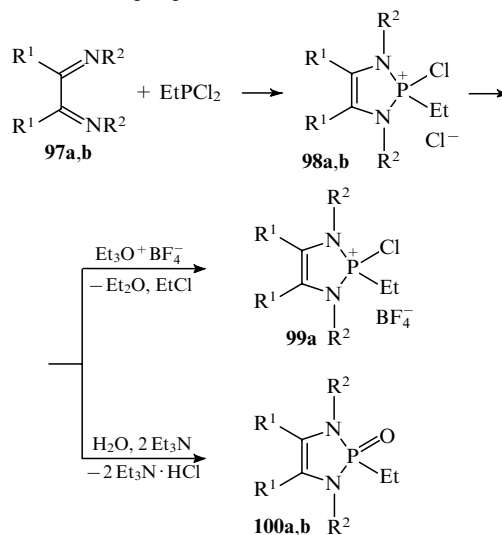
III. Реакции с азидами

Изучение взаимодействия ГФ с диенами, содержащими в цепи сопряжения один или несколько атомов азота, было начато сравнительно недавно. Основная масса исследований в этой области приходится на конец 80-х–90-е годы. В настоящее время среди различных типов гетеродиенов, способных взаимодействовать с ГФ, именно азидаены привлекают наибольшее внимание исследователей. Однако в то время как реакции азидаенов с диенофилами, не содержащими атома фосфора, давно и хорошо изучены (см., например, обзор¹²¹) обзорная литература по их взаимодействию с фосфорсодержащими диенофилами практически отсутствует.

1. Реакции с α -дииминами

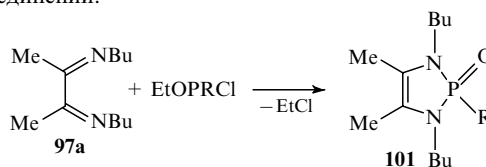
Для α -дииминов, способных принимать *s-cis*-конформацию,¹²² характерны реакции [4+1]-циклоприсоединения.^{121, 123}

В реакции дииминов **97a,b** с этилдихлорфосфином образуются циклические диаминофосфониевые соли **98a,b**. Их удобно выделять в виде соответствующих тетрафторборатов **99a**¹²⁴ или фосфиноксидов **100a,b**.^{125, 126}



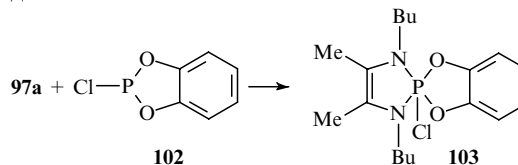
$R^1 = Me, R^2 = Bu$ (**a**); $R^1 - R^1 = (CH_2)_4$ (**b**).

В результате взаимодействия ГФ с *N,N'*-дибутилбиацетилдиимином **97a** образуются 1,3,2-диазафосфол-4-ены **101**.¹²⁷ Реакция протекает через стадию дезалкилирования, как в случае диеновых углеводородов и α -дикарбонильных соединений.

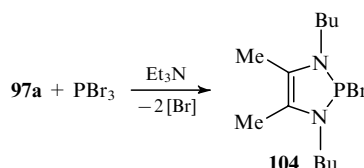


$R = Cl, EtO, Et_3N.$

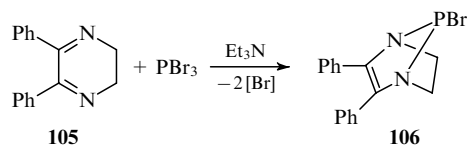
При взаимодействии 2-хлорбензо-1,3,2-диоксафосфолена **102** с диимином **97a** выделен фосфоран **103**.¹²⁸ Аналогичный продукт получен в результате реакции соединения **102** с 1,3-диенами.



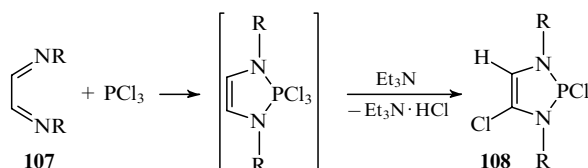
Взаимодействие диимина **97a** с трихлоридом фосфора приводит лишь к осмолению.¹²⁸ В то же время его реакция с трибромидом фосфора в присутствии органического основания проходит по схеме [4+1]-циклоприсоединения. Однако продуктом реакции является производное трехкоординированного фосфора — 2-бром-1,3,2-диазафосфол-4-ен **104**.¹²⁸



Аналогично ведет себя в реакциях с PBr_3 2,3-дифенил-5,6-дигидропиразин (**105**), который образует продукт **106** с мостиковой системой связей.¹²⁹



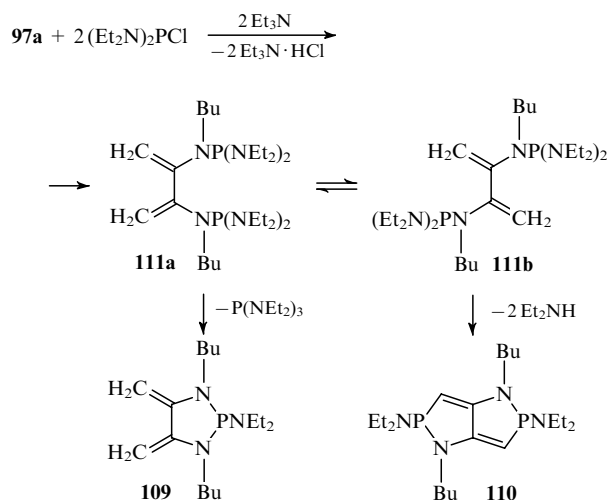
Реакции дииминов глиоксала **107** с PCl_3 в присутствии основания также проходят по схеме [4+1]-циклоприсоединения. Продуктами реакции являются производные трехкоординированного фосфора — 2,4-дихлор-1,3,2-дизафосфол-4-ены **108**. Их получение можно объяснить тем, что из промежуточного циклического аддукта элиминируется молекула HCl .^{128, 130, 131}



$\text{R} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}, \text{Bu}^t$.

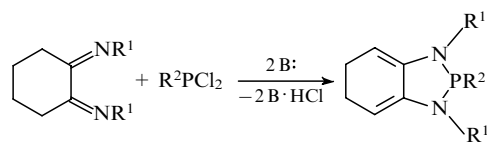
Диимин **97a** взаимодействует с тетраэтилдиамидохлорфосфитом в присутствии триэтиламина.¹³² В результате реакции образуется смесь двух 1,3-диенов — 1,3,2-дизафосфолана **109** с экзоциклической системой сопряженных двойных связей и бициклического соединения **110**.

Авторы работы¹³² предположили, что в результате N-фосфорилирования обеих иминогрупп с последующим дегидрохлорированием происходит промежуточное образование диена **111** в виде смеси *s-цис*- (**111a**) и *s-транс*-конформеров (**111b**) (аналогично образованию фосфорилированных енаминов из иминов предельных альдегидов^{128, 133}). Далее *цис*- и *транс*-формы соединения **111** реагируют по-разному. Элиминирование трис(диэтиламино)фосфита из *s-цис*-формы **111a** приводит к моноциклическому дизафосфолану **109**. *s-транс*-Изомер **111b** в результате отщепления двух молекул диэтиламина превращается в диазидифосфобикиклооктадиен **110**. Бициклическое соединение **110** было выделено в индивидуальном состоянии, а образование фосфолана **109** доказано спектральными методами.¹³²



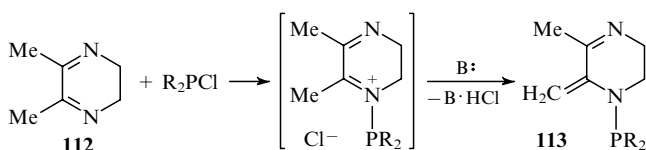
В результате реакции PCl_3 и дихлорфосфитов с дииминами, содержащими экзоциклическую систему двойных связей, в присутствии основания образуются бициклические производные 1,3,2-дизафосфолана, содержащие циклогекса-

диеновый фрагмент. Продукты этой реакции являются бициклическими аналогами фосфоланов **109**.¹²⁶



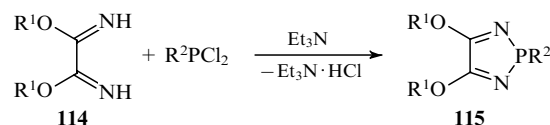
$\text{R}^2 = \text{Cl}, \text{AlkO}, \text{Alk}_2\text{O}$.

Реакция циклического аналога диимина **97** — 2,3-диметил-5,6-дигидропиразина (**112**) с диалкилхлорфосфинами (какими именно — не уточняется) в присутствии основания проходит с образованием монофосфорилированного тетрагидропиразина **113** с одной экзоциклической метиленовой группой,¹²⁹ то есть реакция идет лишь по одной из связей $\text{C}=\text{N}$.



$\text{R} = \text{Alk}$.

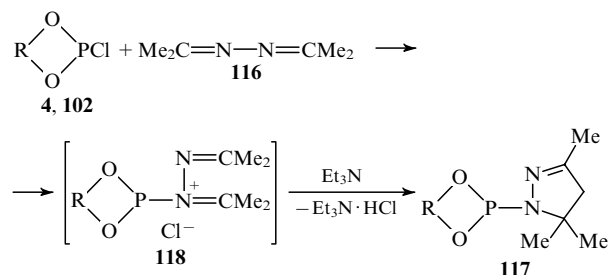
Диалкилдииминооксалаты **114** за счет отщепления двух подвижных протонов образуют с дихлорфосфинами и дихлорфосфитами производные 1,3,2-дизафосфолов **115**,¹³⁴ т.е. циклизуются без участия гетеродиеновой системы.



$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}; \text{R}^2 = \text{Bu}, \text{Ph}, p\text{-MeC}_6\text{H}_4, p\text{-ClC}_6\text{H}_4, \text{PhO}, p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O}, p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{O}$.

2. Реакции с азинами

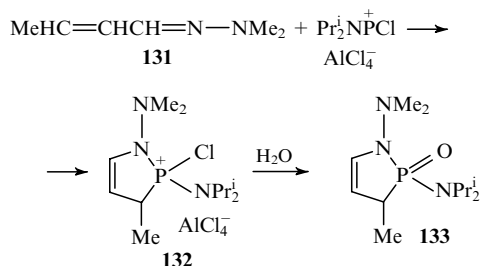
Утверждалось,^{39, 135} что при взаимодействии циклических хлорфосфитов с азинами, так же как и с другими 1,3-сопряженными системами, происходит [4+1]-циклоприсоединение; образовавшийся 1,3,2-диоксафосфолановый цикл раскрывается по схеме второй стадии реакции Арбузова и получаются 3,5-дигидро-1,2,4-дизафосфол-1-ены. Однако позднее было установлено, что в результате реакции диоксафосфоланов **4** и бензодиоксафосфоланов **102** с ацетоназином (**116**) в присутствии триэтиламина образуются 3,5,5-триметил-4,5-дигидропиразолинофосфиты **117**. Первоначально происходит электрофильная атака атома азота кетазина **116** атомом фосфора, подобно тому, как это происходит в реакциях ГФ с имидами.^{128, 133} Образующаяся иммониевая соль **118** в результате пиразолиновой конденсации дает конечный продукт **117**.¹³⁶



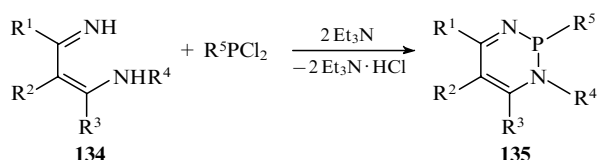
$\text{R} = (\text{CH}_2)_2$ (**4**), $o\text{-C}_6\text{H}_4$ (**102**).

В результате реакции диэтилхлорфосфита с ацетоназином **116** в присутствии триэтилфосфита выделено только соединение **119** — продукт присоединения диэтилфосфита к

Взаимодействие тетраалюмината диизопропиламинохлорфосфения с диметилгидразоном кротонового альдегида (**131**)¹⁴⁴ происходит по классической схеме [4+1]-циклоприсоединения аналогично взаимодействию с 1,3-диенами^{28–30} и α -дикарбонильными соединениями²⁷ и приводит к циклической фосфониевой соли **132**, гидролиз которой дает 2-оксо-1,2-азафосфол-4-ен **133**.



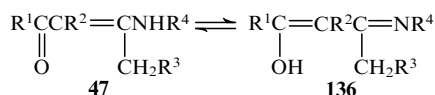
Аминоенимины **134** взаимодействуют с хлоридами P(III) в присутствии триэтиламина. В результате циклизации за счет отщепления двух молекул HCl получаются 1,3,2-диазафосфоринины **135**,¹⁴⁵ также как в рассмотренной ранее (см. раздел III.3) реакции диалкилдииминооксалатов и дихлорфосфинов, приводящей к производным 1,3-диазафосфолонов.



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}; \text{R}^2, \text{R}^4 = \text{Ph}, p\text{-MeC}_6\text{H}_4, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}; \text{R}^3 = \text{H}, \text{Ph}; \text{R}^5 = \text{Ph}, \text{Cl}.$

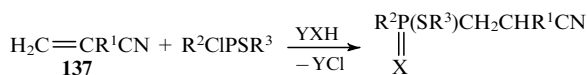
Это один из примеров синтеза азотистых гетероциклов на основе азида, подробно описанного в обзорах^{146–148}.

В настоящий раздел может быть включено и обсуждение взаимодействия ГФ с азотистыми аналогами β -дикетонных — енаминокетонами **47**, рассмотренное нами в разделе II.2.а. Действительно, последние способны существовать и в иминной форме **136**.¹⁴⁹



Таутомеры **47** и **136** могут реагировать с ГФ параллельно, приводя к одним и тем же конечным продуктам.

Наконец, к рассмотренным здесь реакциям ГФ с ениминовыми системами $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ формально близки реакции ГФ с гетероениновыми системами $\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$. Акрило- и метакрилонитрилы **137** в присутствии доноров протона реагируют с хлоралкилтиофосфонитами по следующей схеме:⁴⁶



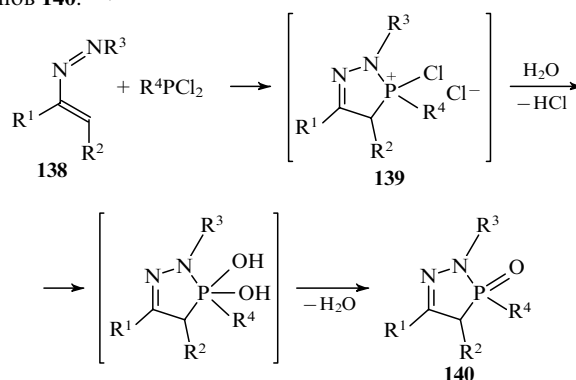
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}; \text{R}^2 = \text{Et}, \text{Ph}; \text{R}^3 = \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}; \text{X} = \text{O}, \text{S}; \text{Y} = \text{H}, \text{Ac}.$

Эти реакции аналогичны описанным в разделе II.2.а реакциям соединений **30** с α, β -непредельными кетонами в присутствии доноров протона и идут по тому же механизму.

4. Реакции с азоалкенами

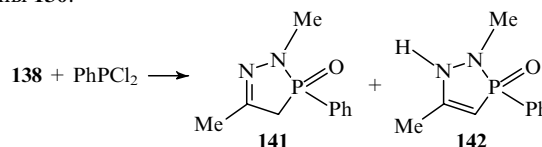
Дихлорфосфины взаимодействуют с азоалкенами **138** с образованием продуктов [1+4]-циклоприсоединения — циклических фосфониевых солей **139**. Соединения **139**, гидролизуясь,

дают смесь диастереомеров — 3-оксо-1,2,3-диазафосфол-5-енов **140**.^{143, 150}



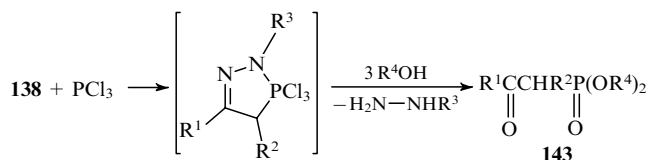
$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Ph}, \text{Bn}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}; \text{R}^3 = \text{Me}, \text{Ph}; \text{R}^4 = \text{Me}, \text{Ph}, \text{Bu}^t, \text{Bn}, o\text{-ClC}_6\text{H}_4, p\text{-MeC}_6\text{H}_4, p\text{-MeOC}_6\text{H}_4.$

Реакция азоалкена **138** ($\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{H}$) с PhPCl_2 приводит к смеси продуктов с различным положением двойной связи — фосфол-5-ену **141** и фосфол-4-ену **142**, так же как это наблюдается при изомеризации фосфоранов **129** в фосфораны **130**.



Аналогичное перемещение двойной связи в цикле часто наблюдается и для фосфолонов, образующихся в реакциях ГФ с диеновыми углеводородами.^{5, 6}

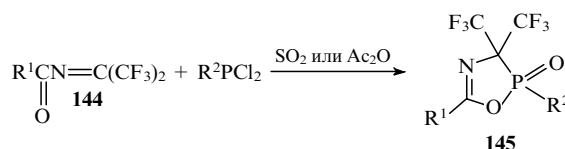
Взаимодействие азоалкенов **138** с PCl_3 приводит к диазафосфоловым интермедиатам, из которых под действием спиртов элиминируется гидразиновый фрагмент и образуются β -кетофосфонаты **143**.¹⁵¹



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}, \text{Ph}; \text{R}^4 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}; \text{R}^1-\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_4; \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Me}.$

IV. Реакции с оксаазидами

Взаимодействие ГФ с 1,3-оксаза-1,3-диенами (*N*-ацилкетимины) **144** протекает по схеме [4+1]-циклоприсоединения и приводит к 5-оксо-1,3,5-оксазафосфол-2-енам **145**.¹⁵²



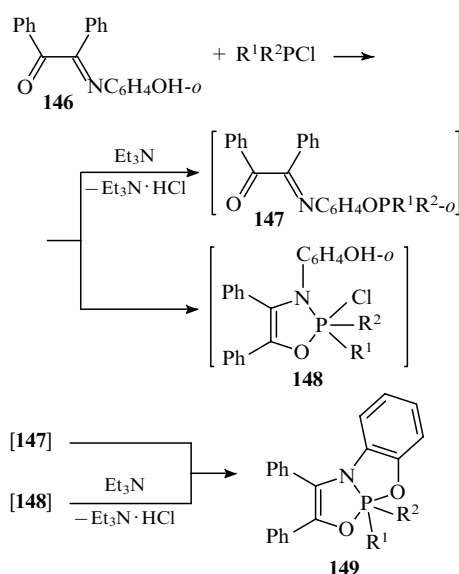
$\text{R}^1 = \text{CF}_3, \text{OEt}; \text{R}^2 = \text{Me}, \text{OEt}.$

Реакция идет только в присутствии уксусного ангидрида или диоксида серы. Триалкилфосфиты¹⁵³ реагируют по той же схеме без этих добавок.

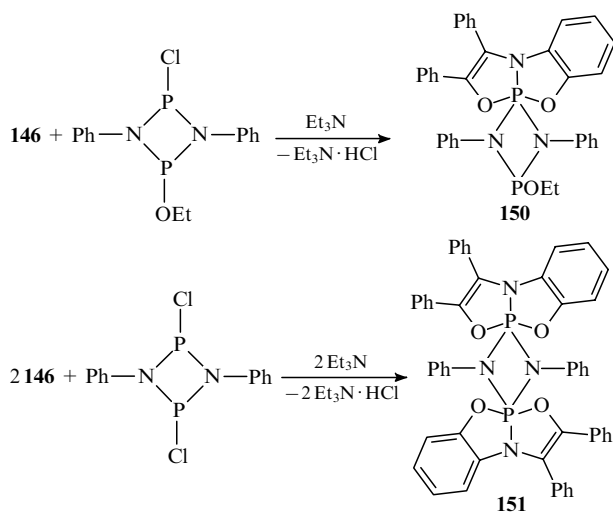
Возможность присоединения ГФ к 1,4-оксаза-1,3-диенам (моноиминам α -дикетонных) была продемонстрирована на примере *o*-гидроксифенилимина бензила (**146**).^{154, 155} Последний реагирует с различными ГФ с образованием промежуточ-

ных соединений **147** и **148** и далее полициклических фосфоранов **149** или с образованием дифосфетанов **150** и **151**.

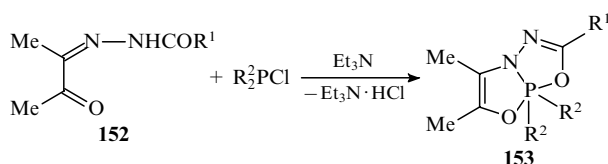
Ключевой стадией этого взаимодействия является реакция [4+1]-циклоприсоединения, предшествующая фосфорилированию по гидроксильной группе и/или следующая за ней.



$R^1, R^2 = \text{Me, Ph, OMe, OPh, OCH}_2\text{Ph, NMe}_2$; $R^1 - R^2 = \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O, O}(\text{CH}_2)_3\text{O, S}(\text{CH}_2)_3\text{S, } o\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{MeN}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}$.



Аналогичным образом реагируют ацилмоногидразоны биацетила **152**. Как и в случае оксазидиена **146**, к конечному бициклическому диазидоксафосфору **153** приводят реакции [4+1]-циклоприсоединения и О-фосфорилирования.¹⁵⁴



$R^1 = \text{Me, Ph, Bn}$; $R^2 = \text{Me, Ph}$.

V. Заключение

Хотя некоторые суждения о механизмах рассматриваемых в этом обзоре реакций нельзя назвать бесспорными, все же обобщая изложенный выше материал, можно констатировать следующее: несмотря на многообразие типов ГФ, гетеродиенов и образующихся продуктов, начальные стадии этих реакций сводятся к трем типам:

1) 1,4-присоединение, в частности, [4+1]-циклоприсоединение (синхронное или поэтапное);

2) взаимодействие по одной из кратных связей гетеродиена;

3) взаимодействие без затрагивания кратных связей.

Различия же в строении конечных продуктов, образующихся в результате каждого из этих трех типов взаимодействия, определяются дальнейшими превращениями первичных продуктов реакции.

Чаще всего обсуждаемые реакции идут по типу [4+1]-циклоприсоединения. В результате обычно образуются циклоаддукты с пятикоординированным фосфором. Иногда их удается выделить или зафиксировать спектрально. Конечными же продуктами реакций ГФ с α -дикетонами, их дииминами и моно-*o*-гидроксианилами, α,β -непредельными кетонами, азоалкенами и 1,2-оксазидиенами, идущими по типу [4+1]-циклоприсоединения, являются разнообразные пятичленные гетероциклы фосфоленового типа с P(III), P(IV) или P(V). По этой же схеме, но не во всех случаях, взаимодействуют с ГФ и α,β -непредельные карбоновые кислоты и их производные. При этом конечными продуктами являются ациклические соединения. В некоторых случаях линейные продукты образуются и из непредельных карбонильных соединений.

Если ГФ первоначально реагируют лишь по одной из двух двойных связей гетеродиеновой системы, то вторая двойная связь может как вовлекаться, так и не вовлекаться в цепь дальнейших превращений. Эта схема реализуется при взаимодействии ГФ с различными типами гетеродиенов в присутствии органического основания, например, для реакций с кротоновым альдегидом и с азотистыми аналогами α,β -непредельных альдегидов — ениминами. Эти соединения, в противоположность своим симметричным аналогам (α -дикетонам, α -дииминам), не вступают в реакции [4+1]-циклоприсоединения с повышением координационного числа фосфора: ГФ реагируют с их нуклеофильным центром (атом кислорода или азота), фосфорилируя его. Аналогично по одной из $\text{C}=\text{N}$ -связей, реагируют некоторые циклические α -диимины (дигидропирозины) и азины. То же происходит при взаимодействии тетраэтилдихлорфосфита с ациклическим α -диимином: каждая из $\text{C}=\text{N}$ -связей вступает в реакцию независимо друг от друга. Одной из особенностей реакций ГФ с гетеродиенами в присутствии органического основания является вовлечение в реакцию обычно пассивной алкильной группы, примыкающей к не затронутой в первой стадии реакции двойной связи. Под действием основания эти группы отщепляют протон, что приводит к образованию новой двойной связи и/или замыканию фосфорсодержащих циклов. Реакции по одной из двойных связей могут осуществляться и в отсутствие основания и соответственно без дегидрогалогенирования. Так, непредельные альдегиды реагируют с 2-хлор-1,3,2-диоксафосфаном по связи $\text{C}=\text{O}$, что приводит к образованию фосфорсодержащих олигомеров. Перфторметакрилаты взаимодействуют с дихлорфосфинами только по связи $\text{C}=\text{C}$ без затрагивания сложноэфирной функции. К взаимодействию по связи $\text{C}=\text{C}$ можно отнести и реакции с ГФ α,β -непредельных кислот в том случае, если они проходят через стадии обмена атома хлора на карбоксильный гидроксил с последующим взаимодействием образующихся гидрофосфорильного соединения и хлорангидрида непредельной кислоты по типу реакции Пудовика. Аналогично реагируют с α,β -непредельными кетонами и алкилтиохлорфосфониты в присутствии протонодоноров.

Наконец, некоторые гетеродиены (способные к отщеплению одного или двух протонов в присутствии органического основания) и соли α,β -непредельных карбоновых кислот взаимодействуют с ГФ вообще без участия сопряженных связей. В результате этих реакций образуются продукты фосфорилирования. В этих случаях ГФ ведут себя как обыч-

ные галогенангидриды кислот. При наличии у атома фосфора подходящих заместителей возможны последующие внутримолекулярные реакции образующегося фосфорилированного гетеродиена. Они проходят уже с затрагиванием диеновой системы и приводят к его циклизации. Так реагируют ациклические производные Р(III), первоначально получающиеся из ГФ и энольных таутомеров β -дикетонов или их азотных аналогов.

Литература

1. Пат. 2663738 США; *Chem. Abstr.*, **49**, 7602 (1955)
2. Пат. 2663737 США; *Chem. Abstr.*, **49**, 7601 (1955)
3. А.Н.Пудовик, В.К.Хайруллин. *Успехи химии*, **37**, 745 (1968)
4. K.D.Berlin, D.M.Hellwege. In *Topics in Phosphorus Chemistry*. Vol. 6. (Eds M.Grayson, E.J.Grillith). Interscience, New York, 1969. P.1
5. L.D.Quin. *Trivalent Phosphorus Compounds as Dienophiles in 1,4-Cycloaddition Reactions*. Academic Press, New York, 1967
6. L.D.Quin. *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus: Systems, Based on the Phosphorus–Carbon Bond*. Wiley, New York, 1981
7. F.G.Mann. *The Heterocyclic Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth*. Wiley-Interscience, New York, 1970
8. N.S.Isaacs, C.N.El-Din. *Synthesis*, 967 (1989)
9. R.Boukherroub, E.Garrigues, G.Manuel. *Phosphorus Sulphur Silicon Relat. Elem.*, **105**, 101 (1995)
10. P.Le Floch, F.Mathey. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 817 (1989)
11. P.Le Floch, L.Ricard, F.Mathey. *Polyhedron*, **9**, 991 (1990)
12. P.Le Floch, D.Carmichael, F.Mathey. *Organometallics*, **10**, 2432 (1991)
13. H.T.Teunissen, F.Bickelhaupt. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 3537 (1992)
14. H.T.Teunissen, F.Bickelhaupt. *Phosphorus Sulphur Silicon Relat. Elem.*, **76**, 335 (1993)
15. H.T.Teunissen, J.Hollebeek, P.J.Nieuwenhuizen, B.L.M.van Baar, F.J.J.de Kanter, F.Bickelhaupt. *J. Org. Chem.*, **60**, 7439 (1995)
16. H.T.Teunissen, F.Bickelhaupt. *Organometallics*, **15**, 794 (1996)
17. J.B.Conant. *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 2683 (1917)
18. Р.С.Эдмундсон. В кн. *Общая органическая химия. Т. 5.* (Под ред. Д.Бартона, У.Д.Оллиса). Химия, Москва, 1983. С.79
19. Т.Х.Газизов. *Реакция Арбузова*. Изд-во КГУ, Казань, 1991
20. В.А.Кухтин, И.П.Гозман. *Докл. АН СССР*, **158**, 157 (1964)
21. И.П.Гозман, В.А.Кухтин. *Журн. общ. химии*, **37**, 881 (1967)
22. Я.А.Левин, И.П.Гозман, С.Г.Салихов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2609 (1968)
23. G.Meggendorfer, R.Schwarz, I.Ugi. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 2493 (1980)
24. А.Н.Пудовик, В.К.Хайруллин, Ю.Ю.Самитов, Р.Р.Шагидуллин. *Журн. общ. химии*, **37**, 865 (1967)
25. А.Н.Пудовик, В.К.Хайруллин, И.И.Харитонов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 466 (1969)
26. Е.С.Климов, А.А.Бумбер, О.Ю.Охлобыстин. *Журн. общ. химии*, **53**, 1739 (1983)
27. M.R.Mazieres, T.C.Kim, R.Wolf, M.Sanchez. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **127**, 79 (1990)
28. C.K.SooHoo, S.G.Baxter. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7443 (1983)
29. A.H.Cowley, R.A.Kemp, J.G.Lasch, N.C.Norman, C.A.Stewart. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7444 (1983)
30. A.H.Cowley, R.A.Kemp. *Chem. Rev.*, **85**, 367 (1985)
31. Пат. 801568 Англия; *Chem. Abstr.*, **53**, 9251 (1959)
32. Б.А.Арбузов, А.О.Визель, Л.И.Шукина, Т.А.Зябликова, Р.Р.Шагидуллин. *Журн. общ. химии*, **46**, 2501 (1976)
33. С.Х.Нуртдинов, Н.В.Дмитриева, В.С.Цивунин, Т.В.Зыкова, Г.Х.Камай. *Журн. общ. химии*, **40**, 2189 (1970)
34. К.И.Новицкий, Н.А.Разумова, А.А.Петров. В кн. *Химия органических соединений фосфора*. (Под ред. С.Н.Данилова). Наука, Ленинград, 1967. С.248
35. K.Bergesen. *Acta Chem. Scand.*, **19**, 1784 (1965)
36. А.Н.Пудовик, В.К.Хайруллин, Р.М.Кондратьева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2548 (1970)
37. Р.З.Алиев, В.К.Хайруллин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2785 (1973)
38. С.Х.Нуртдинов, В.И.Савран, Т.В.Лицова, Т.В.Зыкова, В.С.Цивунин. В кн. *Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров*. Казань, 1980. С.46; деп. в ОНИТЭХим., Черкассы, №13ХП-Д81 (1981)
39. Н.А.Разумова, А.А.Петров, А.Х.Вознесенская, К.И.Новицкий. *Журн. общ. химии*, **36**, 244 (1966)
40. Н.А.Разумова, А.А.Петров. *Докл. АН СССР*, **158**, 907 (1964)
41. А.Х.Вознесенская, Н.А.Разумова. *Журн. общ. химии*, **38**, 1553 (1968)
42. Н.А.Разумова, Л.С.Ковалев, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **38**, 126 (1968)
43. Л.С.Ковалев, Н.А.Разумова, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **38**, 2277 (1968)
44. К.В.Вацуро, Г.В.Мищенко. *Именные реакции в органической химии*. Химия, Москва, 1976
45. Н.И.Ризположенский, В.Д.Акамсин, Р.М.Елисеенкова, Р.Р.Шагидуллин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2765 (1972)
46. В.Д.Акамсин, Р.М.Елисеенкова, Н.И.Ризположенский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 80 (1973)
47. С.Х.Нуртдинов, В.С.Цивунин, Т.В.Зыкова, Г.Х.Камай. *Журн. общ. химии*, **37**, 692 (1967)
48. J.von Seyerl, G.Huttner. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **35**, 1373 (1980)
49. Ф.С.Мухаметов, Л.В.Степашкина, Э.Е.Коршин, Р.Р.Шагидуллин, Н.И.Ризположенский. *Журн. общ. химии*, **53**, 1274 (1983)
50. Ф.С.Мухаметов, Э.Е.Коршин. *Журн. общ. химии*, **54**, 2795 (1984)
51. Ф.С.Мухаметов. *Журн. общ. химии*, **61**, 10 (1991)
52. М.И.Кабачник, П.А.Российская, М.П.Шабанова, Д.М.Пайкин, Л.Ф.Ефимова, Н.М.Гампер. *Журн. общ. химии*, **30**, 2218 (1960)
53. Д.М.Маленко, Л.А.Репина, А.Д.Синица. *Журн. общ. химии*, **54**, 2402 (1984)
54. Ф.С.Мухаметов, Э.Е.Коршин, Р.Р.Шагидуллин, Н.И.Ризположенский. *Журн. общ. химии*, **53**, 2703 (1983)
55. Э.Е.Коршин, Ф.С.Мухаметов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1918 (1984)
56. J.von Seyerl, D.Neugebauer, G.Huttner. *Angew. Chem.*, **89**, 896 (1977)
57. J.von Seyerl, D.Neugebauer, G.Huttner, C.Krüger, Y.-H.Tsay. *Chem. Ber.*, **112**, 3637 (1979)
58. С.Х.Нуртдинов, И.В.Цивунина, В.И.Савран, Н.М.Исмаилова, Т.В.Зыкова, В.С.Цивунин. *Журн. общ. химии*, **51**, 1549 (1981)
59. Ф.С.Мухаметов, Р.М.Елисеенкова, Э.Е.Коршин. *Журн. общ. химии*, **59**, 321 (1989)
60. Ф.С.Мухаметов, Р.М.Елисеенкова, Э.Е.Коршин. *Журн. общ. химии*, **56**, 2054 (1986)
61. Д.М.Маленко, Н.В.Симурова, А.Д.Синица. *Журн. общ. химии*, **62**, 1426 (1992)
62. Е.Л.Гефтер, М.И.Кабачник. *Докл. АН СССР*, **114**, 541 (1957)
63. А.А.Кутырев, В.В.Москва. *Успехи химии*, **56**, 1798 (1987)
64. А.А.Кутырев. *Журн. общ. химии*, **66**, 474 (1996)
65. В.К.Хайруллин. *Докл. АН СССР*, **162**, 827 (1965)
66. В.К.Хайруллин, Р.Р.Шагидуллин. *Журн. общ. химии*, **66**, 289 (1996)
67. В.К.Хайруллин, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **36**, 494 (1966)
68. А.Н.Пудовик, В.К.Хайруллин, В.Н.Елисеенков. *Журн. общ. химии*, **37**, 455 (1967)
69. В.К.Хайруллин, Т.И.Собчук, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **37**, 710 (1967)
70. В.К.Хайруллин, В.Н.Елисеенков, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **37**, 871 (1967)
71. В.К.Хайруллин, Г.В.Дмитриева, А.Н.Пудовик. В кн. *Химия органических соединений фосфора*. (Под ред. С.Н.Данилова). Наука, Ленинград, 1967. С.40
72. В.К.Хайруллин, Р.М.Кондратьева, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **38**, 288 (1968)
73. Т.Х.Газизов, А.П.Пашинкин, Г.В.Дмитриева, Л.Л.Тузова, В.К.Хайруллин, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **42**, 1730 (1972)
74. В.К.Хайруллин, Г.В.Дмитриева, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1166 (1969)

75. В.Н.Елисеенков, А.Н.Пудовик, В.К.Хайруллин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1582 (1966)
76. В.К.Хайруллин. В кн. *Проблемы органической и физической химии*. (Под ред. Я.А.Левина). ИОФХ АН СССР, Казань, 1971. С.109
77. А.Н.Пудовик, Т.Х.Газизов, А.П.Пашинкин, В.А.Харламов. *Журн. общ. химии*, **45**, 2123 (1975)
78. Т.Х.Газизов, А.П.Пашинкин, В.А.Харламов, В.И.Коваленко, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **47**, 1226 (1977)
79. А.Н.Пудовик, В.К.Хайруллин, М.А.Васянина. *Журн. общ. химии*, **37**, 411 (1967)
80. И.В.Коновалова, Л.А.Бурнаева. *Реакция Пудовика*. Изд-во КГУ, Казань, 1991
81. A.N.Pudovic, I.V.Konopvalova. *Synthesis*, **81**, (1979)
82. Т.Х.Газизов, М.А.Васянина, А.П.Пашинкин, Н.П.Аношина, З.И.Гольдфарб, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **41**, 1957 (1971)
83. А.Н.Пудовик, В.К.Хайруллин, Т.И.Собчук. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 932 (1966)
84. В.К.Хайруллин, Г.В.Дмитриева, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **37**, 1838 (1967)
85. К.И.Новицкий, Н.А.Разумова, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **36**, 1649 (1966)
86. В.К.Хайруллин, Р.Р.Шагидуллин, Т.И.Собчук, А.Н.Пудовик. В кн. *Химия органических соединений фосфора*. (Под ред. С.Н.Данилова). Наука, Ленинград, 1967. С.35
87. В.К.Хайруллин, А.Н.Пудовик, Н.И.Харитонов. *Журн. общ. химии*, **39**, 608 (1969)
88. В.К.Хайруллин, Р.З.Алиев. *Журн. общ. химии*, **44**, 1683 (1974)
89. В.К.Хайруллин, Л.И.Нестеренко. *Журн. общ. химии*, **46**, 795 (1976)
90. В.К.Хайруллин, М.А.Васянина, А.Н.Пудовик, Ю.Ю.Самитов. В кн. *Химия органических соединений фосфора*. (Под ред. С.Н.Данилова). Наука, Ленинград, 1967. С.29
91. В.К.Хайруллин, М.А.Васянина, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 950 (1967)
92. А.Н.Пудовик, В.К.Хайруллин, Р.П.Шагидуллин, Т.И.Собчук, В.Н.Елисеенков, М.А.Васянина. В кн. *Химия и применение фосфорорганических соединений*. (Под ред. М.И.Кабачника). Наука, Москва, 1972. С.220
93. В.Д.Акасин, Н.И.Ризположенский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1976 (1967)
94. А.Н.Пудовик, Э.С.Батыева, О.Г.Синяшин. *Тиопроизводные кислот трехвалентного фосфора*. Наука, Москва, 1990
95. В.С.Цивунин, Г.Х.Камай, С.Х.Нуртдинов. *Журн. общ. химии*, **36**, 1223 (1966)
96. В.С.Цивунин, Г.Х.Камай, С.Х.Нуртдинов. *Журн. общ. химии*, **36**, 1827 (1966)
97. С.Х.Нуртдинов, В.С.Цивунин, Т.В.Зыкова, Г.Х.Камай. *Журн. общ. химии*, **38**, 2517 (1968)
98. В.С.Цивунин, С.Х.Нуртдинов, Р.Р.Шагидуллин, Г.Х.Камай. *Журн. общ. химии*, **39**, 1561 (1969)
99. В.К.Хайруллин, Г.В.Дмитриева, И.А.Александрова, М.А.Васянина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2744 (1973)
100. В.К.Хайруллин, Р.З.Алиев. *Журн. общ. химии*, **43**, 2165 (1973)
101. А.Н.Пудовик, В.К.Хайруллин, Т.И.Собчук. *Докл. АН СССР*, **174**, 104 (1967)
102. А.Н.Пудовик, В.К.Хайруллин, Г.В.Дмитриева. *Докл. АН СССР*, **174**, 372 (1967)
103. В.К.Хайруллин, Р.М.Кондратьева, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2097 (1967)
104. В.К.Хайруллин, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **37**, 2742 (1967)
105. В.К.Хайруллин, Т.И.Собчук, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **38**, 584 (1968)
106. В.К.Хайруллин, М.А.Васянина, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **38**, 858 (1968)
107. В.К.Хайруллин, Р.М.Кондратьева, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **38**, 2071 (1968)
108. А.Н.Пудовик, В.К.Хайруллин. *Журн. общ. химии*, **39**, 1724 (1969)
109. В.К.Хайруллин, М.А.Васянина, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1603 (1967)
110. В.К.Хайруллин, Р.М.Кондратьева, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2334 (1969)
111. А.Н.Пудовик, М.А.Васянина, В.К.Хайруллин. *Журн. общ. химии*, **40**, 1030 (1970)
112. А.Н.Пудовик, В.К.Хайруллин, Г.В.Дмитриева. *Журн. общ. химии*, **40**, 1034 (1970)
113. И.Л.Кнулянец, У.Утебаев, Е.М.Рохлин, Э.П.Лурье, Е.И.Мысов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 875 (1976)
114. А.М.Кибардин, И.Н.Белова, М.А.Пудовик, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2654 (1985)
115. А.Н.Пудовик, Э.И.Кашеварова, В.М.Горчакова. *Журн. общ. химии*, **34**, 2213 (1964)
116. В.К.Хайруллин, Т.И.Собчук, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **36**, 296 (1966)
117. В.К.Хайруллин, Г.В.Дмитриева, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 468 (1970)
118. В.К.Хайруллин, Г.В.Дмитриева, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1254 (1971)
119. М.А.Васянина, В.К.Хайруллин, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 452 (1970)
120. В.К.Хайруллин, Г.В.Дмитриева, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1249 (1971)
121. D.L.Boger. *Tetrahedron*, **39**, 2869 (1983)
122. J.M.Kliegman, R.K.Barnes. *Tetrahedron*, **26**, 2555 (1970)
123. F.Orsini, G.Sala. *Tetrahedron*, **45**, 6531 (1989)
124. А.М.Кибардин, Ю.Б.Михайлов, Т.В.Грязнова, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1684 (1986)
125. А.М.Кибардин, Р.И.Грязнов, Т.В.Грязнова, V.G.Lodochnikov. In *The XIVth Conference on Phosphorus Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Cincinnati, 1998. P.109
126. А.М.Кибардин, Ю.Б.Михайлов, Т.В.Грязнова, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2655 (1985)
127. А.М.Кибардин, Т.Х.Газизов, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1452 (1980)
128. А.М.Кибардин, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **63**, 2430 (1993)
129. Т.В.Грязнова, V.G.Lodochnikov, А.М.Кибардин, А.Н.Пудовик. In *The XIth International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds. (Abstracts of Reports)*. Kazan, 1996. P.114
130. А.М.Кибардин, И.А.Литвинов, В.А.Наумов, Ю.Т.Стручков, Т.В.Грязнова, Ю.Б.Михайлов, А.Н.Пудовик. *Докл. АН СССР*, **298**, 369 (1988)
131. А.М.Кибардин, Т.В.Грязнова, К.М.Еникеев, Ю.Б.Михайлов, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1684 (1987)
132. А.М.Кибардин, И.А.Литвинов, В.А.Наумов, Ю.Я.Ефремов, Т.В.Грязнова, А.Н.Пудовик. *Докл. АН СССР*, **297**, 376 (1987)
133. А.М.Кибардин, Т.Х.Газизов, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2186 (1980)
134. Г.В.Дреговаль, Г.И.Деркач. *Журн. общ. химии*, **33**, 2952 (1963)
135. А.А.Петров, Н.А.Разумова, А.Х.Вознесенская. *Журн. общ. химии*, **34**, 3512 (1964)
136. А.М.Кибардин, Р.Л.Янилкина, Р.З.Мусин, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **62**, 1981 (1992)
137. П.И.Грязнов, С.Н.Курочкина, Р.З.Мусин, А.Н.Пудовик, А.М.Кибардин. *Журн. общ. химии*, **66**, 383 (1996)
138. П.Г.Угрюмов. *Журн. общ. химии*, **29**, 4091 (1959)
139. А.М.Кибардин, Э.Я.Левина, В.Б.Михайлов, Ю.Б.Михайлов, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1943 (1988)
140. Э.Я.Левина, А.Н.Пудовик, Ш.К.Латыпов, Р.З.Мусин, А.М.Кибардин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 490 (1989)
141. Э.Я.Левина, А.Н.Пудовик, А.М.Кибардин. *Журн. общ. химии*, **60**, 759 (1990)
142. A.Schmidpeter, J.H.Weinmaier, W.S.Sheldrick, D.Schomburg. *Z. Naturforsch., B, Anorg. Chem., Org. Chem.*, **34**, 906 (1979)
143. G.Baccolini, R.Dalpozzo. *Heteroatom. Chem.*, **1**, 333 (1990)
144. А.М.Ариф, А.Н.Совлей, R.M.Kren, D.L.Westmoreland. *Heteroatom. Chem.*, **1**, 117 (1990)
145. J.Barluega, J.Jordon, F.Palacios, V.Gotor. *Synthesis*, 309 (1985)
146. D.L.Boger. *Chem. Rev.*, **86**, 781 (1986)
147. J.S.Sandhu, B.Sain. *Heterocycles*, **26**, 777 (1987)
148. J.Barluega, M.Tomas. In *Advances in Heterocyclic Chemistry. Vol. 57*. (Ed. A.R.Katritzky). Academic Press, San Diego, 1993
149. Я.Ф.Фрейманис. *Химия енаминокетонів, енаминоимінов, енаминотионов*. Зинатне, Рига, 1974

150. G.Baccolini, P.E.Todesco. *J. Org. Chem.*, **39**, 2650 (1974)
151. G.Baccolini, P.E.Todesco, R.Dalpozzo, A.De Nino. *Gazz. Chim. Ital.*, **126**, 272 (1996)
152. О.В.Коренченко, А.Ю.Аксиненко, В.Б.Соколов, И.В.Мартынов. В кн. 6-я Всесоюзн. конф. по химии фторорганических соединений. (Тез. докл.). Новосибирск, 1990. С.252
153. K.Burger, K.Geith, D.Hübl. *Synthesis*, 189 (1988)
154. A.Schmidpeter, J.H.Weinmaier. *Angew. Chem.*, **87**, 517 (1975)
155. A.Schmidpeter, J.H.Weinmaier. *Chem. Ber.*, **111**, 2086 (1978)

REACTIONS OF HALOPHOSPHINES WITH CONJUGATED HETERODIENES

E.Ya.Levina, A.M.Kibardin

A.E.Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences

8, Ul. Akad. Arbuzova, 420083 Kazan, Russian Federation, Fax +7(843)275-2253

Data on the reactions of halophosphines PHal_3 , -PHal_2 and >PHal with hetero-1,3-dienes, giving mostly phosphorus-containing heterocycles, are surveyed and described systematically. The influence of the nature, the number and positions of heteroatoms (O, N) in the heterodiene system and of the nature of the substituents at the phosphorus atom on the reaction route and mechanism is analysed.

Bibliography — 155 references.

Received 29th April 1998