УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XXXVI 1967 г. Вып. 4

УДК 547.241 : 547.314

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С АЦЕТИЛЕНОВЫМИ И ДИЕНОВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Б. И. Ионин, Г. М. Боголюбов и А. А. Петров

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение 587
II. Получение и химические свойства 588
1. Фосфины 588
2. Окиси фосфинов, сульфиды, селениды и четвертичные соли 599
3. Фосфонистые и фосфоновые кислоты и их производные 600
III. Электронные взаимодействия в фосфорорганических соединениях с ацетиленовыми и диеновыми заместителями 604

I. ВВЕДЕНИЕ

Интерес исследователей к химии непредельных фосфорорганических соединений, необычайно возросший в последние годы, объясняется потенциальной возможностью использования этих веществ в качестве мономеров для получения пластмасс [1], в качестве промежуточных продуктов при синтезе пластификаторов [2], растворителей для экстракции соединений редких металлов [3], импрегнантов для текстильных материалов [4], присадок к смазочным маслам [5], а также в качестве исходных веществ для синтеза разнообразных биологически активных соединений [6–10].

С другой стороны, повышенная реакционная способность и доступность непредельных фосфорорганических соединений, относящихся к различным классам, делает их ценным объектом для изучения взаимного влияния атомов в элементоорганических соединениях элементов третьего периода, в частности для выявления роли вакантных *d*-орбит в передаче электронных влияний в молекуле (см. [11–14]).

Первые попытки получения ацетиленовых производных фосфора относятся к 1921 г. [15]. Появившиеся в последующие годы работы по синтезу третичных ацетиленовых фосфинов, а также по синтезу эфиров фосфоновых кислот с 1,3-диеновыми заместителями у атома фосфора, обобщены в монографии Гефтера [1] (по 1958 год) и в некоторых обзорах [16, 17]. После 1958 года эта область химии фосфорорганических соединений стала развиваться настолько быстро, что число синтезированных соединений возросло более чем вдвое. За последние семь лет разработаны новые оригинальные пути синтеза высоконепредельных соединений с ацетиленовыми, алленовыми и 1,3-диеновыми заместителями у атома фосфора. На основании данных, полученных при изучении непредельных фосфорорганических соединений современными физическими методами (УФ, ИК и ЯМР спектроскопия, дипольные моменты), сделаны некоторые выводы о характере сопряжения фосфорсодержащих группировок с кратными связями. Обобщение всех этих новых данных является целью настоящего обзора.

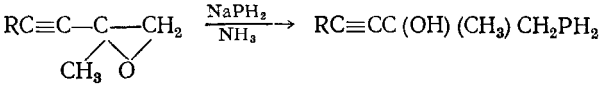
II. ПОЛУЧЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Фосфины

Первичные фосфины обычно получают восстановлением галоидфосфинов и взаимодействием фосфина или его металлических производных с галогеналкилами или карбонильными соединениями [18]. Ни один из этих способов не был использован для получения ацетиленовых или диеновых фосфинов. Попытки получения первичного фосфина с фосфиногруппой непосредственно при тройной связи восстановлением эфира фенилацетиленфосфоновой кислоты алюмогидридом лития оказались безуспешными: наряду с расщеплением связи P—C, тройная связь гидрировалась до двойной с образованием β-стирилфосфина [19, 20]:

$$C_6H_5C{\equiv}CPO(OC_2H_5)_2 \rightarrow C_6H_5CH{=}CHPH_2$$

Два описанных первичных ацетиленовых фосфина получены взаимодействием фосфида натрия с ацетиленовыми α-окисями в жидком аммиаке [21]:



где $R = C_2H_5$ или C_4H_3.

Вторичные фосфины с ацетиленовыми или диеновыми заместителями не описаны. Третичные же фосфины представляют собой наиболее изученную группу фосфинов как с предельными, так и непредельными заместителями.

Наиболее широко применим метод синтеза третичных фосфинов взаимодействием металлоорганических соединений с галогенидами трехкоординированного фосфора. Этим методом получено и большинство третичных ацетиленовых фосфинов. Начало большой серии работ в этом направлении положил Малер [15], который пытался получить карбид фосфора взаимодействием димагнийиодацетилена с треххлористым фосфором. Хотя в этом случае желаемый результат и не был достигнут [22–24], синтез стал наиболее плодотворным методом получения разнообразных третичных ацетиленовых фосфинов. В дальнейшем успешно применяли комплексы Иоцича из ацетиленовых углеводородов, ацетиленовых спиртов [25, 26] и тиоэфиров [27], мономагнийбромиды ацетилена [27, 28] и диацетилена в тетрагидрофуране, а также ди(магнийбромид)ацетилена [24, 27, 29]. Из соответствующих магнийорганических соединений и диарил- или диалкилхлорфосфинов удалось получить соединения с ениновыми [30, 31], диацетиленовыми и триацетиленовыми [30] заместителями у атома фосфора, а также ацетиленовые дифосфины [24, 27, 29]:

$$R(C{\equiv}C)_nMgX + R_2PCl \rightarrow R(C{\equiv}C)_nPR_2$$

Применение в этой реакции фенилдихлорфосфина и треххлористого фосфора позволило получить третичные фосфины с двумя [25] и тремя [32] ацетиленовыми заместителями. Реакции этого типа обычно идут с высокими выходами. Понижение выхода часто связано с неустойчивостью конечных продуктов.

Вместо магнийорганических соединений можно использовать ацетилениды натрия в жидком аммиаке. При этом вместо хлорфосфинов применяют соответствующие алкокси- или алкилтиопроизводные [27]:

$$HC{\equiv}CNa + ROPR'_2 \rightarrow HC{\equiv}CPR'_2 + RONa$$

Надо думать, что в этой интересной реакции с таким же успехом смогут быть использованы и алкил- или арилацетилениды натрия.

Для получения третичных ацетиленовых фосфинов с конечной ацетиленовой группой предложен также другой оригинальный путь. Расщепление в присутствии щелочи 1-дифенилфосфино-3-метилбутин-1-ола-3 приводит к образованию этинилдифенилфосфина с выходом 68%. К сожалению, детали эксперимента в работе не приведены [25]:

$$(C_6H_5)_2PC{\equiv}CC(CH_3)_2OH \xrightarrow{KOH} (C_6H_5)_2PC{\equiv}CH + (CH_3)_2CO$$

Наконец, *бис*(дибутилфосфино)ацетилен расщепляется фениллитием с образованием дибутилфосфина и этинилдибутилфосфина [27]:

$$(C_4H_9)_2PC{\equiv}CP(C_4H_9)_2 + C_6H_5Li \rightarrow (C_4H_9)_2PC{\equiv}CLi + C_6H_5P(C_4H_9)_2$$

$$\downarrow H_2O$$

$$(C_4H_9)_2PC{\equiv}CH$$

Перечисленные выше ацетиленовые фосфины с конечной ацетиленовой группой легко вступают в реакции замещения ацетиленового водорода. Этим путем синтезированы третичные алкилацетиленовые фосфины и ацетиленовые карбинолы с диалкилфосфиногруппой у тройной связи [25, 27].

Для получения третичных ацетиленовых фосфинов можно также исходить из диалкилфосфида лития и хлорацетиленов [33]:

$$R_2PLi + ClC{\equiv}CC_6H_5 \rightarrow R_2PC{\equiv}CC_6H_5 + LiCl$$

Эта реакция менее удобна для получения ацетиленовых фосфинов, чем, скажем, магнийорганический синтез. Однако она интересна с теоретической точки зрения, так как указывает на довольно высокую реакционноспособность галогена при тройной связи. Реакция сходного типа оказалась весьма плодотворной в синтезе эфиров фосфоновых кислот с ацетиленовыми заместителями.

Петров и Кормер предложили метод получения третичных фосфинов с алленовой группой в углеводородном заместителе, основанный на реакции присоединения фосфидов лития к алкилвинилацетиленам [34]:

$$RC{\equiv}CCH{=}CH_2 \xrightarrow{LiPR'_2} RLiC{=}C{=}CHCH_2PR'_2 \xrightarrow{H_2O} RCH{=}C{=}CHCH_2PR'_2,$$

где $R = CH_3$, C_2H_5; $R' = C_2H_5$, C_4H_9.

Из винилметилацетилена в качестве побочного продукта образуется ацетиленовый фосфин, т. е. наблюдается аллен-ацетиленовая перегруппировка [35].

Из фосфинов, содержащих сопряженные диеновые заместители, известны лишь циклические фосфолы, получаемые взаимодействием 1,4-дилитий-1,2,3,4-тетрафенилбутадиена с дигалоидфосфинами или, другой вариант,— взаимодействием 1,4-дииодпроизводного бутадиена с фенилдинатрийфосфидом [36–39]; этим способом синтезированы гетероциклы с двумя сопряженными двойными связями, содержащие ряд гетероатомов, помимо фосфора:

$$\left.\begin{array}{l} LiC(C_6H_5){=}C(C_6H_5)C(C_6H_5){=}C(C_6H_5)Li + C_6H_5PCl_2 \\ IC(C_6H_5){=}C(C_6H_5)C(C_6H_5){=}C(C_6H_5)I + C_6H_5PNa_2 \end{array}\right] \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5{-}C{-}C{-}C_6H_5 \\ \quad\;\; \| \quad\; \| \\ C_6H_5{-}C \quad C{-}C_6H_5 \\ \quad\;\; \diagdown \;\; \diagup \\ \quad\quad P{-}C_6H_5 \end{array}$$

ТАБЛИЦА 1

Фосфорорганические соединения с ацетиленовыми и диеновыми радикалами *

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С; в скобках давление *мм* рт. ст.	Т. пл., С°	d_4^{20}	n_D^{20}	Ссылки на литературу
Первичные фосфины						
$CH_3C{\equiv}CC(OH)CH_2PH_2$	73	50—51 (1)	—	0,9880	1,5063	21
$n\text{-}C_4H_9C{\equiv}CC(OH)(CH_3)CH_2PH_2$	73	60—64 (0,5)	—	0,9360	1,5063	21
Третичные фосфины с конечной ацетиленовой группой						
$(C_2H_5)_2PC{\equiv}CH$	49	66—67 (77)	—	—	1,4808	27
$(n\text{-}C_3H_7)_2PC{\equiv}CH$	60	55 (11)	—	—	1,4770	27
$(n\text{-}C_4H_9)_2PC{\equiv}CH$	70	37 (0,3)	—	—	1,4765	27,29
$(n\text{-}C_5H_{11})_2PC{\equiv}CH$	72,5	65 (0,35)	—	—	1,4759	27
$(C_6H_5)_2PC{\equiv}CH$	68	—	35	—	—	25,32,40—43
Третичные фосфины с двузамещенной ацетиленовой группой						
$(n\text{-}C_4H_9)_2PC{\equiv}CCH_3$	81	66—67 (1)	—	—	1,4867	27
$(n\text{-}C_4H_9)_2PC{\equiv}CC_2H_5$	84	58 (0,25)	—	—	1,4848	27
$(n\text{-}C_4H_9)_2PC{\equiv}CCH{=}CH_2$		92 (3)	—	0,8602	1,5110	31
$(n\text{-}C_4H_9)_2PC{\equiv}CSC_2H_2$	81	78 (10^{-3})	—	—	1,5265	27
$(n\text{-}C_4H_9)_2PC{\equiv}C-C_6H_5$	70	—	44	—	—	33
$(C_6H_5)_2PC{\equiv}CC_6H_5$	79	—	43	—	—	25, 26, 33
	50		44			
$(C_6H_{11})_2PC{\equiv}CC_6H_5$	35	—	74	—	—	33
Третичные фосфины—производные ацетиленовых карбинолов						
$(n\text{-}C_4H_9)_2PC{\equiv}CC(OH)(CH_3)_2$	58	91 (0,03)	—	—	1,4871	27
$(n\text{-}C_4H_9)_2PC{\equiv}CC(OH)(CH_2)_5$	70	105 (10^{-3})	25	—	1,5090	27
$(C_6H_5)_2PC{\equiv}CC(OH)(C_6H_5)_2$	95	—	143	—	—	25
$(C_6H_5)_2PC{\equiv}CCH(OH)R$ (где R = флуоренил-9)	85	—	133	—	—	25
$(C_6H_5)_2PC{\equiv}CXOH$ **	90	—	202	—	—	25

Третичные фосфины с двумя и тремя ацетиленовыми группами						
$(RCH_2C{\equiv}C)_2P-C_6H_5$ (где R =антраценил-9)	90	—	193	—	—	52
$(HC{\equiv}C)_3P$	—	52 (30)	36—37	—	—	28
$(C_6H_5C{\equiv}C)_3P$	90	—	91	—	—	28
$(p\text{-}CH_3C_6H_4C{\equiv}C)_3P$	—	—	125	—	—	32
$(p\text{-}ClC_6H_4C{\equiv}C)_3P$	—	—	192 (разл.)	—	—	32
$(RCH_2C{\equiv}C)_3P$ (где R=антраценил-9)	89	—	256	—	—	28
Ацетиленовые дифосфины						
$(n\text{-}C_4H_9)_2PC{\equiv}CP(C_4H_9\text{-}n)_2$	96	—	33	—	—	27, 29
$(C_6H_5)_2PC{\equiv}CP(C_6H_5)_2$	—	—	86	—	—	24
Третичные фосфины с 1,2- и 1,3-диеновыми группами						
$(C_2H_5)_2PCH_2CH{=}C{=}CHCH_3$	36,5	60—61 (5)	—	0,8697	1,5050	51
$(C_2H_5)_2PCH_2CH{=}C{=}CHC_2H_5$	34	78—79 (5)	—	0,8569	1,5025	51
$(n\text{-}C_4H_9)_2PCH_2CH{=}C{=}CHC_2H_5$	28	125—126 (5)	—	0,8534	1,4952	51
Окиси фосфинов, сульфиды, селениды и четвертичные соли						
$(CH_3)_2P(O)CH{=}C{=}CH_2$	—		58—60	—	—	52
$(C_6H_5)_2P(O)CH{=}C{=}CH_2$	60		96—99	—	—	51
$(C_6H_5)_2P(O)CH{=}C{=}C(CH_3)_2$	75		70—73	—	—	51
$(C_6H_5)_2P(O)CH{=}C{=}C(CH_3)C_2H_5$	80		69—71	—	—	51
$(C_6H_5)_2P(O)CH{=}C{=}CHC_3H_7$	95		43—46	—	—	51
$(C_6H_5)_2P(O)CH{=}C{=}C(CH_2)_5$	90	—	107—109	—	—	51
$(C_6H_5)_2P(O)C{=}C{=}C(CH_3)C_2H_5$ / $HOC(CH_3)C_2H_5$	90	—	—	—	1,5711	51
$(p\text{-}Cl{-}C_6H_4)_2P(O){-}C{=}C{=}C(CH_3)C_2H_5$ / $HOC(CH_3)C_2H_5$	99	—	—	—	—	51
$(C_6H_5)_2P(O)C{\equiv}CP(O)(C_6H_5)_2$	87	—	164	—	—	23
$(p\text{-}CH_3C_6H_4C{\equiv}C)_3P{=}O$	—	—	177	—	—	32
$(C_6H_5)_2P(S)C{\equiv}C_6H_5$	колич.	—	156	—	—	33
$(C_6H_{11})_2P(S)C{\equiv}CC_6H_5$	колич.	—	111,5	—	—	33
$(C_6H_5)_2P(S)C{\equiv}CP(S)(C_6H_5)_2$	75	—	186	—	—	23

Таблица 1 (продолжение)

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С; в скобках давление *мм* рт. ст.	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Ссылки на литературу
$(p\text{-}CH_3C_6H_4C{\equiv}C)_3P{=}S$	—	—	180 (разл.)	—	—	32
$(p\text{-}CH_3C_6H_4C{\equiv}C)_3P{=}Se$	—	—	162 (разл.)	—	—	32
$[(C_6H_5)_2P\ (CH_3)\ C{\equiv}CP\ (C_6H_5)_2]^+I^-$	90	—	156	—	—	23
$[(C_6H_5)_2P\ (C_2H_5)\ C{\equiv}CP\ (C_6H_5)_2]^+I^-$	84	—	128	—	—	34
$(C_6H_5C{\equiv}C)_3PS$	50		138,4—138,8	—	—	47
$[2,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3C{\equiv}C]_3PS$	70	—	144,4—145,0	—	—	53
$(CH_3C{\equiv}C)_3PS$	35	—	198,4—198,8	—	—	47
$C_6H_5P\ (S)\ (C{\equiv}CC_6H_5)_2$	85	—	129,6—130,0	—	—	47
$C_6H_5P\ (S)\ (C{\equiv}CCH{=}CH_2)_2$	30	—	67,8—68,4	—	—	47
$C_6H_5CH{=}CHP\ (S)\ (C{\equiv}CC_6H_5)_2$	61	—	183,0—183,4	—	—	48
$CH_3P\ (S)\ (C{\equiv}CCH_3)_2$	28	—	38,2—38,8	—	—	48
$CH_3P\ (S)\ (C{\equiv}CC_6H_5)_2$	60	—	91,3—91,6	—	—	48
$(CH_3)_2P\ (S)\ C{\equiv}CCH_3$	62	—	77,5—78,2	—	—	48
$(CH_3)_2P\ (S)\ C{\equiv}CC_6H_5$	86	—	92,4—93,2	—	—	48
$(CH_3)_2P\ (S)\ C{\equiv}CCH{=}CH_2$	63	122 (5)	42,0—43,0	1,0349	1,5852	48
$CH_3P\ (O)\ (C{\equiv}CCH_3)_2$	55	—	70,5—71,0	—	—	49
$CH_3P\ (O)\ (C{\equiv}CC_6H_5)_2$	65	—	101,0—101,4	—	—	49
Эфиры фосфонистых кислот с ацетиленовыми радикалами						
$HC{\equiv}CP\ (OC_4H_9\text{-}n)_2$	74	58,8—60 (2)	—	0,9829	1,4520	40—43
$HC{\equiv}CP\ (OH)\ (OC_4H_9\text{-}n)$	78	65—66 (1,5)	—	1,0322	1,4492	40—43
Фосфоновые кислоты						
$C_6H_5C{\equiv}CP\ (O)\ (OH)_2$	—	—	142	—	—	54
$o\text{-}ClC_6H_4P\ (O)\ (OH)_2$	—	—	134	—	—	54
$C_6H_5C{\equiv}CP\ (O)\ (OH)\ C_6H_5$	колич.	—	126—127	—	—	55
$(C_6H_5C{\equiv}C)_2P\ (O)\ OH$	79	—	145—146	—	—	55
Эфиры фосфоновых кислот с ацетиленовыми радикалами						
$HC{\equiv}CP\ (O)\ (OC_2H_5)_2$	25	50—60 (0,1)	—	—	—	56,57
$HC{\equiv}CP\ (O)\ (OC_3H_7\text{-изо})_2$	25—35	75—77 (0,1)	—	—	—	56,57
$ClC{\equiv}CP\ (O)\ (OC_2H_5)_2$	56	88,5—89,5 (2,5)	—	1,1439	1,4473	58
$CH_3C{\equiv}CP\ (O)\ (OC_2H_5)_2$	—	115—116 (4)	—	1,0734	1,4460	59—6[illegible]

$CH_3C{\equiv}CP(O)(OC_3H_7\text{-}n)_2$	—	127—128 (4)	—	1,0279	1,4478	62
$CH_3C{\equiv}CP(O)(OC_4H_9\text{-}n)_2$	—	152—153 (6)	—	1,0029	1,4498	62
$CH_3C{\equiv}CCH_2P(O)(OC_2H_5)_2$	45—55	98 (3)	—	1,0489	1,4540	64
$C_2H_5{=}C{=}CP(O)(OC_2H_5)_2$	35	115—117 (3)	—	1,0325	1,4470	58
$CH_2{=}CHC{\equiv}CP(O)(OC_2H_5)_2$	45—55	107—108 (2,5)	—	1,0630	1,4540	65
$CH_3CH{=}CHC{\equiv}CP(O)(OC_2H_5)_2$	45—55	112—115 (2)		1,0610	1,4790	64
$CH_2{=}C(CH_3)C{\equiv}CP(O)(OC_2H_5)_2$	45—55	110—111 (3)		1,0549	1,4696	64
$C_6H_5C{\equiv}CP(O)(OC_2H_5)_2$	—	155 (1)		1,1500	1,5312	66
$C_6H_5C{\equiv}CP(O)(OC_2H_9\text{-изо})_2$	—	159—161 (1)		1,0423	1,5090	66
$CH_2CH{=}CHC{\equiv}CCH_2{-}PO(OC_2H_5)_2$	53	107—107,5 (2)		1,0588	1,4752	61
$CH_3C{\equiv}CP(O)(OC_2H_5)_2$	28	134,5—136,5 (1,5)		1,0735	1,4930	67
$C_2H_5C{\equiv}CC{\equiv}CP(O)(OC_2H_5)_2$	54	130—131 (0,5)		1,0215	1,4897	67
Производные фосфоновых кислот с алленовыми радикалами						
$CH_2{=}C{=}CHP(O)(OC_2H_5)_2$	—	89 (0,4)		—	1,4544	52
$CH_2{=}C{=}CHP(O)(OC_3H_7\text{-изо})_2$	—	126—127 (9)		1,0330	1,4580	62,63
$CH_2{=}C{=}CHP(O)(OCH_2C{\equiv}CH)_2$	—	117 (0,3)		—	1,4282 (25°)	52
$CH_2{=}C{=}CHP(O)[N(CH_3)_2]_2$	—	85 (0,17)		—	1,5046 (25°)	52
$CH_2C{=}C{=}CHP(O)(SCH_3)_2$	—	102 (0,3)		—	1,5840 (25°)	52
$CH_2{=}C{=}CHP(O)(C_2H_5)(OCH_2C{\equiv}CH)$	—	108 (0,3)		—	1,5071 (25°)	52,62,63
$CH_3CH{=}C{=}CHP(O)(OC_2H_5)_2$	—	105 (1,0)		—	1,4797 (25°)	52
$CH_2{=}C{=}C(CH_3)P(O)(OC_2H_5)_2$	—	73 (0,1)		—	1,4587 (25°)	52,63
$CH_2{=}C{=}C(C_6H_5)P(O)(OC_2H_5)_2$	—					63
$(CH_3)_2C{=}C{=}CHP(O)(OC_2H_5)_2$	—	95 (0,8)		—	1,4588 (25°)	52
$(CH_3)_2C{=}C{=}CHP(O)(C_6H_5)(OCH_2C{\equiv}CH)$	60	—	—	—	1,5344	51
$(CH_3)_2C{=}C{=}CHP(O)[OC(CH_3)_2C{\equiv}CH]_2$	78	—	—	—	1,4859	51
$(CH_3)_2C{=}C{=}CHP(O)(OC_3H_7\text{-изо})_2$	91	—	—	—	1,4917	51
$C_3H_7CH{=}C{=}CHP(O)\langle OCH{-}CH_3 / OCH_2\rangle$	95	—	—	—	1,4910	51
$C_2H_5C(CH_3){=}C{=}CH{-}P(O)\langle O{-}CH(CH_3)CH_2 / O{-}CH_2\rangle$	94,5	—	—	—	1,4950	5
$(CH_2)_4C{=}C{=}CHP(O)(OC_2H_5)_2$	—	123 (0,2)	—	—	1,4738 (25°)	52

Таблица 1 (продолжение)

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С; в скобках давление *мм* рт. ст.	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Ссылки на литературу
$(CH_2)_5C{=}C{=}CH{-}P(O)(OCH_2)(OCH{-}CH_2)$	85	—	89—91	—	—	51
$(CH_2)_5C{=}C{=}CHP(O)[OC(CH_3)_2C{\equiv}CH]_2$	88	—	78—91	—	—	51
$C_3H_7CH{=}C{=}CH{-}P(O)(C_6H_5){-}O{-}CH(C_3H_7){-}C{\equiv}CH$	95	—	—	—	1,5325	51
Хлорангидриды фосфоновых кислот с ацетиленовыми и диеновыми радикалами						
$CH_3C{\equiv}CP(O)Cl_2$	92,5	56—57 (1,5)	—	1,3953	1,4912	68
$CH_2{=}CHC{=}CP(O)Cl_2$	28	61—65 (2,5)	—	1,3784	1,5150	68
$C_6H_5{-}C{=}CP(O)Cl_2$	36	121—124 (0,5)	—	1,3650	1,5938	68
$CH_2{=}CHCH{=}CHP(O)Cl_2$	60	65—66 (1)	—	1,3107	1,5413	68
$CH_2{=}CHC(CH_3){=}CHP(O)Cl_2$	67	77,5—78 (2)	—	1,2887	1,5400	68
$CH_3CH{=}CHCH{=}CHP(O)Cl_2$	56	97—100 (3—3,5)	46—48	—	—	68
$CH_2{=}CHCH{=}CHP(S)Cl_2$	37	86—88 (1,5—2)	—	1,2992	1,5842	68
$ROCH{=}C(POCl_2)CCl{=}CH_2$						
$R{=}CH_3$	31	48—48,5 (0,002)	—	1,4562	1,5826	69
C_2H_5	43	59,5—60,5 (0,012)	—	1,3682	1,5730	69
C_3H_7	46	69—69,5 (0,012)	—	1,3152	1,5635	69
C_4H_9	55	82—82,5 (0,020)	—	1,3078	1,5620	69
$RSCH{=}C(POCl_2)CCl{=}CH_2$						
$R{=}CH_3$	80	67—67,5 (0,02)	—	1,4950	—	70
C_2H_5	58	77—77,5 (0,02)	—	1,4156	—	70
C_3H_7	62	83—84 (0,02)	—	1,3634	—	70
C_4H_9	76	81—82 (0,002)	—	1,3222	—	70
$CH_2C(CH_2Cl)CCl{=}CHPOCl_2$	59	121 (3)	—	1,5400	1,5405	71
$C_6H_5{-}CCl{=}CHPOCl_2$	54	132 (2)	—	1,4103	1,5808	72

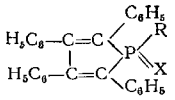
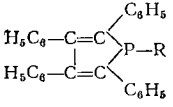
Эфиры фосфоновых кислот с 1,3-диеновыми радикалами

$CH_2C(CH_2Cl)CCl{=}CHP(O)(OR)_2$						71
$R{=}CH_3$	69	136 (3)	—	1,3155	1,4957	
C_2H_5	73	142,5 (2)	—	1,2365	1,4838	
C_3H_7	67	158 (2)	—	1,1749	1,4805	
$-CCl{=}CHP(O)(OR)_2$						72
$R{=}C_2H_5$	90,5	132 (1)	—	1,1688	1,5142	
C_3H_7	56	131 (1)	—	1,1235	1,5083	
$ROCH{=}CHCCl{=}CHPO(OR')_2$						73—76
$R{=}CH_3$ $R'{=}CH_3$	58	90—91 (0,01)	—	1,2702	1,5180	
C_2H_5 CH_3	70	75—76 (0,004)	—	1,2372	1,5150	
C_3H_7 CH_3	60	84—85 (0,006)	—	1,1972	1,5108	
C_4H_9 CH_3	70	79,5—81 (0,002)	—	1,1742	1,5057	
C_3H_7 C_2H_5	55	87—88 (0,006)	—	1,1252	1,4990	
C_4H_9 C_2H_5	64	90—91 (0,006)	—	1,1122	1,4970	
$RSCH{=}CHCCl{=}CHPO(OR')_2$						73—76
$R{=}CH_3$ $R'{=}CH_3$	44	78 (0,007)	—	1,3011	1,5791	
C_2H_5 CH_3	45	80—81 (0,0085)	—	1,2531	1,5700	
C_3H_7 CH_3	60	84—85 (0,005)	—	1,2248	1,5623	
C_4H_9 CH_3	53	83—84 (0,0002)	—	1,1960	1,5490	
CH_3 C_2H_5	57	80 (0,005)	—	1,2121	1,5498	
C_2H_5 C_2H_5	60	84 (0,004)	—	1,1861	1,5460	
C_3H_7 C_2H_5	52	84—86 (0,004)	—	1,1535	1,5436	
C_4H_9 C_2H_5	57	94—95 (0,004)	—	1,1411	1,5420	
CH_3 C_3H_7	58	84—84,5 (0,003)	—	1,1524	1,5412	
C_2H_5 C_3H_7	46	90 (0,005)	—	1,1574	1,5402	
C_3H_7 C_3H_7	35	87 (0,0003)	—	1,1114	1,5334	
C_4H_9 C_3H_7	60	93 (0,0002)	—	1,0983	1,5294	
CH_3 C_4H_9	46	78—79 (0,002)	—	1,1103	1,5302	
C_2H_5 C_4H_9	56	82 (0,0015)	—	1,1014	1,5294	
C_3H_7 C_4H_9	63	72 (0,0001)	—	1,0869	1,5270	
C_4H_9 C_4H_9	57	92 (0,008)	—	1,0770	1,5236	
C_2H_5 $CH_2{=}CHCH_2$	37	62 (0,007)	—	1,1756	1,5620	
C_3H_7 $CH_2{=}CHCH_2$	45	97,0—97,5 (0,005)	—	1,1570	1,5570	

Таблица 1 (продолжение)

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С; в скобках давление *мм* рт. ст.	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Ссылки на литературу
C_4H_9 $CH_2{=}CHCH_2$	50	104—105 (0,003)	—	1,1353	1,5508	
C_2H_5 $HC{\equiv}CCH_2$	39	125—126 (0,009)	—	1,2531	1,5804	
C_3H_7 $HC{\equiv}CCH_2$	38,4	125—126 (0,0007)	—	1,2278	1,5895	
C_4H_9 $HC{\equiv}CCH_2$	40	130—130,5 (0,009)	—	1,2073	1,5827	
$CH_3CH{=}CHCH{=}CHP(O)(OCH_3)_2$	54	101—103 (2)	—	1,0661	1,4932	68
$CH_2{=}CHCH{=}CHP(R)(OR_2)$						77
$R{=}CH_3$	25—30	80 (2)	—	1,1109	1,5300	
$n{=}C_3H_7$	25—30	93,0—93,5 (2)	—	1,0234	1,4971	
$n{=}C_4H_9$	25—30	115 (3)	—	0,9968	1,4984	
$CH_2{=}CHCH{=}CHP(Se)(OCH_3)_2$	—	98—100 (3)	—	1,3343	1,5164	77
Тиоэфиры и амиды фосфоновых кислот						
$ROCH{=}CHCCl{=}CHPO[N(C_2H_5)_2$						73—76
$R{=}C_3H_7$	50	104—105 (0,006)	—	1,0652	1,5110	
C_4H_9	50	108—109 (0,008)	—	1,0532	1,5100	
$RSCH{=}CHCCl{=}CHPOR'_2$						73—76
$R{=}C_2H_5$ $R'{=}SC_2H_5$	60	122—123 (0,015)	—	1,2702	—	
C_3H_7 SC_2H_5	55	128—129 (0,015)	—	1,2087	—	
C_4H_9 SC_2H_5	57	158—160 (0,018)	—	1,1545	—	
C_4H_9 SC_3H_7	62	148 (0,012)	—	1,1332	—	
C_2H_5 $-NCH_2-CH_2$	75	133 (0,015)	—	1,2706	1,6023	
C_3H_7 $-NCH_2-CH_2$	82	148 (0,015)	—	1,2550	1,5996	
C_4H_9 $-NCH_2-CH_2$	78	155 (0,015)	—	1,2389	1,5945	
CH_3 $N(C_2H_5)_2$	63	101 (0,009)	—	1,1107	1,5606	
C_2H_5 $N(C_2H_5)_2$	36	107 (0,007)	—	1,0992	1,5564	
C_3H_7 $N(C_2H_5)_2$	43	112 (0,005)	—	1,0916	1,5516	
C_4H_9 $N(C_2H_5)_2$	36	118 (0,006)	—	1,0690	1,5482	

Производные 1-фосфациклопентадиена-2,4

							
X=O	R=CH_3	10	240—245,5	—	—	—	39
S	C_6H_5	88	197—198	—	—	—	39
Se	C_6H_5	93	187—188,5	—	—	—	39
O	$CH_2C_6H_5$	10	240,5—241,5	—	—	—	39
O	C_6H_5—Fe $(CO)_3$	94	226—235 (разл.)	—	—	—	39
O	C_6H_5	70	292—293	—	—	—	38
							
R=C_6H_5		84	255—256	—	—	—	36
$C_6H_5Fe(CO)_4$		колич.	186—188	—	—	—	39
$C_6H_5Fe(CO)_3$			210—215	—	—	—	39
$C_6H_5Fe_2(CO)_5$			178—183 (разл.)	—	—	—	39
$CH_2C_6H_5$		38	203—213	—	—	—	39

* В таблицу не включены соединения, приведенные в монографии[1]
** X=антрафуксон

Таким образом, видно, что методы синтеза третичных фосфинов с ацетиленовыми или диеновыми заместителями разнообразнее методов получения фосфинов с этиленовыми заместителями [40–45].

Ацетиленовые и диеновые фосфины — жидкости или кристаллические вещества с характерными свойствами фосфинов. Соединения с алкильными группами обладают неприятным запахом. Константы описанных ацетиленовых и диеновых фосфинов приведены в табл. 1, куда не включены лишь фосфины, упомянутые в работе [30] без указания констант и выхода (1-диэтилфосфинопропин, 1-диэтилфосфино-2-фенилэтин, 1-дифенилфосфинопропин, -бутадиин, -пентадиин-1,3, гептатриин-1,3,5).

Химические свойства ацетиленовых фосфинов изучены мало. Замечено, что прочность P—C-связи сильно зависит от строения фосфина. Так, *бис*(дифенилфосфино)ацетилен не расщепляется разбавленной щелочью, азотнокислым серебром или медноаммиачным раствором; расщепление происходит только при щелочном плавлении или длительном кипячении с насыщенным спиртовым раствором KOH [24]. Дибутилфосфиноацетилен диспропорционируется в присутствии щелочных катализаторов в жидком аммиаке с образованием *бис*(дибутилфосфино)ацетилена, который, как отмечалось ранее, может быть расщеплен бутиллитием [27]. Нагревание со щелочью 1-дифенилфосфино-3-метилбутин-1-ола-3, как уже упоминалось, приводит к отщеплению ацетона, но не затрагивает связи P—C≡ [25]. Повышенную прочность фосфор-ацетиленовой связи по сравнению с ацетиленовыми производными других элементов объясняют малой разницей электроотрицательностей углерода и фосфора по Полингу (2,8 и 2,1 соответственно) [24], что едва ли можно считать правильным.

Отмечалось, что первичные ацетиленовые фосфины — производные ацетиленовых спиртов — не дают производных с 2,4-динитробензоилхлоридом, *p*-толуолсульфохлоридом, фенилизоцианатом и пикриновой кислотой, а также не гидрируются над платиновой чернью и никелем Ренея [21]. Третичные же ацетиленовые фосфины способны реагировать с участием как фосфиновой, так и ацетиленовой группировок. Они присоединяют кислород, серу, селен и галоидные углеводороды по фосфору, причем соединения с алкильными заместителями у фосфора более активны, чем ароматические или триацетиленовые фосфины [24, 30, 32, 33]. Третичные ацетиленовые фосфины с конечной ацетиленовой группой, как сказано ранее, вступают в реакции замещения ацетиленового водорода. Присоединяют меркаптан по тройной связи в присутствии перекисей [27]:

$$(C_4H_9)_2PC{\equiv}CH + C_2H_5SH \rightarrow (C_4H_9)_2PCH{=}CHSC_2H_5$$

Химические свойства фосфолов не дают оснований предполагать заметную ароматичность этих соединений. Они вступают как в реакции, характерные для сопряженных диенов (диеновый синтез, образование комплексов с карбонилами железа), так и за счет неподеленной пары электронов у фосфора (присоединение кислорода, серы, селена и комплексообразование) [36–39].

Из приведенного обзора химических свойств ацетиленовых фосфинов следует, что влияние тройной связи на известные химические свойства фосфинов изучено далеко не достаточно, а вопрос пространственного строения ацетиленовых фосфинов в литературе совершенно не освещен. Проведенное рентгенографическое исследование *бис*(дифенилфосфино)-ацетилена [46] показало, что это соединение кристаллизуется в моноклинической форме с четырьмя формульными единицами в ячейке.

2. Окиси фосфинов, сульфиды, селениды и четвертичные соли

Эти соединения обычно получаются присоединением кислорода, серы, селена и галоидных углеводородов к фосфинам.

При окислении *бис*(диэтилфосфино)ацетилена перекисью водорода получена диокись этого соединения, а реакцией с элементарной серой — дисульфид. Однако при взаимодействии рассматриваемого дифосфина с иодистыми алкилами образуются лишь монопроизводные типа $(C_6H_5)_2PC{\equiv}CP(CH_3)(C_6H_5)_2I$ [24].

Присоединение кислорода, серы и селена к пара-замещенным трифенилэтинилфосфинам [32] или к циклическим фосфолам [36–39] также приводит к образованию соответствующих окисей, сульфидов и селенидов.

Окиси и сульфиды фосфолов получены и непосредственно из хлорангидридов и тиохлорангидридов фосфоновых кислот и дилитиевого производного тетрафенилбутадиена. Аналогичный путь, без фосфинов в качестве промежуточных продуктов, использован недавно для получения окисей и сульфидов третичных ацетиленовых фосфинов. При взаимодействии комплексов Иоцича с $PSCl_3$, алкил- или арилтиофосфорилдихлоридами и диалкилтиофосфорилхлоридом получены сульфиды фосфинов, содержащие один, два и три ацетиленовых заместителя, а также сопряженные ениновые радикалы у атома фосфора [47–49]:

$$RC{\equiv}CMgX + R'_nP(S)X_{3-n} \rightarrow R'_nP(S)(C{\equiv}CR)_{3-n}$$

Интересно, что при использовании комплексов Иоцича, в отличие от алкилмагнийгалогенидов, не удается получить тетразамещенных дифосфиндисульфидов. В этом отношении фенильный и стирильный заместители занимают промежуточное положение: при введении их в исходные реагенты P—P-связь образуется лишь при наличии в одном из последних алкильного заместителя [49].

При взаимодействии магнийбромфенилацетилена с хлорангидридом стирилтиофосфоновой кислоты получен сульфид третичного фосфина, содержащий две тройных и одну двойную связь в α-положении к атому фосфора [49].

Сообщалось о взаимодействии α-галоидацетиленов с трифенилфосфином, которое приводит к образованию четвертичных солей фосфония, содержащих ацетиленовый заместитель. При этом фторацетилен взаимодействует значительно быстрее хлорацетилена [50]:

$$(C_6H_5)_3P + HC{\equiv}CX \rightarrow [(C_6H_5)_3PC{\equiv}CH]^+X^-$$

В 1962 г. описан оригинальный случай арбузовской перегруппировки эфиров кислот трехкоординированного фосфора и спиртов пропаргильного типа, с одновременной ацетилен-алленовой изомеризацией. При использовании диалкил- и диарилхлорфосфинов и разнообразных ацетиленовых карбинолов этим путем получены окиси фосфинов, содержащие алленовую группировку при атоме фосфора [51, 52]. Механизм этой реакции см. ниже (II, 3).

Физические константы окисей фосфинов, сульфидов, селенидов и четвертичных фосфониевых солей, содержащих ацетиленовые или алленовые заместители у атома фосфора, приведены в табл. 1.

Химические свойства соединений этого типа изучены мало. Прочность связи P—C≡ в окисях и сульфидах фосфинов заметно ниже, чем в соответствующих фосфинах. Диокись и дисульфид *бис*(дифенилфосфино)ацетилена расщепляются с выделением ацетилена при кипячении со спиртовым едким кали и даже при хроматографировании на щелочной окиси

алюминия[24]. Окиси, сульфиды и селедины три(*p*-толилэтинил)- и три(*p*-хлорфенилэтинил)фосфинов расщепляются щелочью, азотнокислым серебром и раствором Илосвая по связи P—C≡[32].

3. Фосфонистые и фосфоновые кислоты и их производные

Фосфонистые и, особенно, фосфоновые кислоты с непредельными заместителями и их производные подвергнуты интенсивному изучению в самые последние годы.

В синтезе предельных фосфонистых кислот и их производных обычно исходят из фосфинов или галогенфосфинов, которые подвергаются окислению, гидролизу, алкоголизу и т. п. Кроме того, их получают взаимодействием галогенфосфитов с магний- или литийорганическими соединениями.

Общим методом получения насыщенных фосфоновых кислот является взаимодействие галогеналкилов с триалкилфосфитами, натрийдиалкилфосфитами или треххлористым фосфором в присутствии хлористого алюминия, а также присоединение простых производных фосфора к непредельным соединениям по кратным связям.

Синтезы непредельных соединений указанных типов помимо перечисленных методов включают такие приемы, как присоединение пятихлористого фосфора по кратным связям с последующим отщеплением хлористого водорода, перегруппировка пропаргилфосфитов и другие.

Взаимодействие магнийбромацетилена в тетрагидрофуране с галоидными производными фосфора использовано для синтеза эфиров фосфонистых и фосфоновых кислот, содержащих конечную ацетиленовую группу при атоме фосфора. Из дибутилхлорфосфита получен дибутиловый эфир этинилфосфонистой кислоты, который гидролизован до соответствующего кислого эфира[40–43]. При использовании диалкилхлорфосфатов или диалкилфторфосфатов получено несколько эфиров этинилфосфоновой кислоты с низкими выходами и в не вполне чистом виде[56, 57]:

$$(C_4H_9O)_2PCl + BrMgC{\equiv}CH \rightarrow (C_4H_9O)_2PC{\equiv}CH \xrightarrow{H_2O} C_4H_9O\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{P}}(O)C{\equiv}CH.$$

$$(RO)_2P(O)X + BrMgC{\equiv}CH \rightarrow (RO)_2P(O)C{\equiv}CH$$

Приведены примеры применения магнийорганических соединений для синтеза непредельных фосфонитов и фосфонатов. Этот путь оказался мало удобным для синтеза фосфонистых и фосфоновых кислот вследствие экспериментальных трудностей при выделении конечных продуктов, а также ввиду малой подвижности галогена в галогенфосфатах.

При взаимодействии пятихлористого фосфора с 1,3-диеновыми углеводородами образуются продукты присоединения, которые могут быть превращены в хлорангидриды, тио- и селенохлорангидриды соответствующих фосфоновых кислот[68, 77–80]:

$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + 2\,PCl_5 \rightarrow ClCH_2CH{=}CHCH_2PCl_4\cdot PCl_5 \xrightarrow{H_2X}$$
$$\longrightarrow ClCH_2CH{=}CHCH_2P(X)Cl_2 \xrightarrow[NR_3]{} CH_2{=}CHCH{=}CHP(X)Cl_2$$

Эти же хлорангидриды могут быть получены из ениновых углеводородов и PCl_5 непосредственно в одну стадию[69–76, 81–85].

Ениновые углеводороды присоединяют пятихлористый фосфор по тройной связи[71, 81, 82]:

$$CH_2{=}CHC{\equiv}CR + 2\,PCl_5 \rightarrow CH_2{=}\underset{\underset{Cl}{|}}{C}H{-}\underset{\underset{R}{|}}{C}{=}PCl_4 \cdot PCl_5 \xrightarrow{SO_2} CH_2{=}\underset{\underset{Cl}{|}}{C}H{-}\underset{\underset{R}{|}}{C}{=}POCl_2 + POCl_3$$

Однако в случае углеводородов с однозамещенной ацетиленовой группировкой продукты этой реакции либо присоединяют еще молекулу хлористого водорода (в случае винилацетилена), либо замещают на хлор атом водорода в предельном радикале [71, 72, 81–83].

Шостаковский и Гуссейнов с сотрудниками опубликовали серию работ по присоединению пятихлористого фосфора к алкокси- и алкилтиоенинам [69, 70, 73–76, 84, 85]. В последней работе этой серии [70] авторы уточнили строение образующихся продуктов и показали, что реакция протекает по уравнению:

$$ROCH{=}CHC{\equiv}CH \xrightarrow[2.\ SO_2]{1.\ PCl_5} ROCH{=}CHCCl{=}CHPOCl_2$$

Хлорангидриды фосфоновых кислот, полученные присоединением пятихлористого фосфора к ениновым соединениям, переводили в эфиры, тиоэфиры и амиды соответствующих фосфоновых кислот обычными методами.

Для получения хлорангидридов фосфоновых кислот с 1,3-диеновыми заместителями была применена также реакция окислительного фосфорилирования винилацетилена, которая, однако, приводит к низким выходам продукта [85]:

$$CH_2{=}CHC{\equiv}CH + 2PCl_3 + O_2 \rightarrow CH_2{=}CHCCl{=}CH{-}POCl_2 + POCl_3$$

Из ацетиленовых углеводородов и пятихлористого фосфора получены фосфоновые кислоты с арилацетиленовыми заместителями у атома фосфора, а также эфиры этих кислот. Образующиеся вначале хлорангидриды хлорстирилфосфоновых кислот переводили в свободные кислоты [54] или эфиры [66] и далее дегидрохлорировали. Впервые арилацетиленфосфоновые кислоты [55], а также 4-фенилбутадиенфосфоновая кислота [87] получены именно этим методом:

$$RC{\equiv}CH + PCl_5 \rightarrow RCCl{=}CHPOCl_2 \rightarrow RCCl{=}CHP(O)(OR')_2 \rightarrow RC{\equiv}CP(O)(OR)_2$$

Однако для ацетиленовых фосфонатов такой путь не является общим. Например, при использовании *p*-метокси-β-хлорстирилфосфоновой кислоты провести дегидрохлорирование не удается; происходит разрыв связи P—C [54].

Для получения ацетиленовых фосфонатов наиболее плодотворна перегруппировка Арбузова. Ранние попытки ввести в арбузовскую перегруппировку галогениды пропаргильного типа с однозамещенной ацетиленовой связью приводили к образованию лишь изомерных соединений, содержащих ацетиленовую группу при атоме фосфора (в случае пропаргилбромида [59]) или алленовую группу [93]. То же происходило и при использовании диалкилфосфористого натрия вместо третичного фосфита [59]. Применение пропаргильных бромидов с двузамещенной ацетиленовой группой привело к образованию «нормальных» продуктов арбузовской перегруппировки [61, 64].

Галогенацетилены, содержащие атом галогена у тройной связи, также могут вступать в перегруппировку Арбузова с триалкилфосфитами, образуя нормальные продукты перегруппировки [65]. При этом наиболее активны соединения, в которых тройная связь соединена с другой кратной связью бензольным кольцом или электроноакцепторным заместителем,

таким как атом хлора [58, 64, 67]. Галоидацетилены по активности располагаются в ряд: R—F>R—Cl>R—Br>R—I, что обусловлено уменьшением поляризации связи ≡C—X в ряду. Перегруппировка с участием галогенацетиленов протекает, по всей вероятности, по обычному механизму с образованием промежуточного квази-фосфониевого соединения:

$$RC{\equiv}CX + P(OR')_3 \rightarrow RC{\equiv}CP(OR')_3X \rightarrow RC{\equiv}CP(O)(OR')_2 + R'X$$

Этим методом были получены эфиры фосфоновых кислот с фенилацетиленовым, винилацетиленовым и диацетиленовым заместителями у атома фосфора, а некоторые из них были переведены действием пятихлористого фосфора в соответствующие хлорангидриды [68]. Дихлорацетилен дает в тех же условиях с фосфитом диэтиловый эфир хлорацетиленфосфоновой кислоты и *бис*(диэтилфосфон)ацетилен [58]. При использовании монофторацетилена образуется эфир ацетиленфосфоновой кислоты с конечной ацетиленовой группой [58]. Получить с помощью арбузовской перегруппировки эфиры фосфоновых кислот с алкилацетиленовыми заместителями не удалось [58, 67].

Для синтеза соединений этого типа были предложены обходные пути. Эфир пропинилфосфоновой кислоты образуется с низким выходом при взаимодействии бромистого пропаргила с триэтилфосфитом [59] или диэтилфосфористым натрием [64]. Более удобным методом синтеза пропинилфосфонатов является взаимодействие дихлорацетона с двумя молями триэтилфосфита, с последующей обработкой этилатом натрия [59]:

$$ClCH_2{-}CO{-}CH_2Cl \xrightarrow{P(OC_2H_5)_3} CH_2{=}C(O{-}PO(OC_2H_5)_2){-}CH_2Cl \xrightarrow{P(OC_2H_5)_3}$$

$$\longrightarrow CH_2{=}C(O{-}P(O)(OC_2H_5)_2){-}CH_2{-}P(O)(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{C_2H_5ONa} CH_3{-}C{\equiv}C{-}P(O)(OC_2H_5)_2$$

а также прототропная изомеризация эфиров с алленовыми заместителями у атома фосфора [61], которая может быть проведена с выделением или без выделения промежуточного алленового соединения [62, 63, 88]:

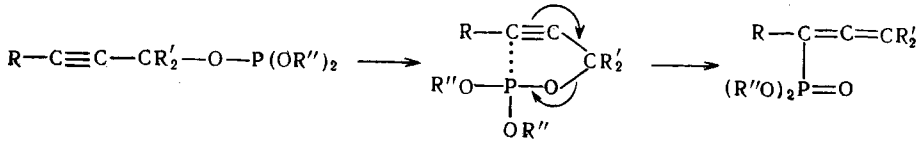
$$(RO)_2POCH_2{-}C{\equiv}CH \rightarrow CH_2{=}C{=}CHP(O)(OR)_2 \rightarrow CH_3C{\equiv}CP(O)(OR)_2$$

Последний способ не является общим, так как при использовании гомологов прототропная изомеризация идет в другом направлении или не происходит совсем [61, 63].

Способ, пригодный, по-видимому, для получения различных гомологов алкинфосфоновых кислот, был применен для синтеза фосфоната с этилацетиленовым заместителем [58]:

$$C_2H_5MgBr + ClC{\equiv}CP(O)(OC_2H_5)_2 \rightarrow C_2H_5C{\equiv}CP(O)(OC_2H_5)_2.$$

Как сказано выше, эфиры кислот трехвалентного фосфора и спиртов пропаргильного типа легко изомеризуются с образованием соединений, содержащих алленовую группу у фосфора [51, 52, 61–63]. Специальными исследованиями с применением смесей пропаргильных фосфитов Пудовик и сотрудники [88, 89] показали, что эта реакция протекает с внутримолекулярной изомеризацией с образованием промежуточного пятичленного цикла:



Эта реакция, являющаяся, по существу, разновидностью перегруппировки Арбузова, протекающей одновременно с ацетилен-алленовой изомеризацией, сделала доступными разнообразные фосфорорганические соединения, содержащие алленовую группировку у фосфора. В случае ацетиленовых гликолей наряду с алленовыми соединениями образуются и 1,3-диеновые фосфонаты, содержащие две фосфоновые группировки [51, 90, 91]:

$$(RO)_2P{-}O{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}O{-}P(OR)_2 \rightarrow (RO)_2P{-}CH_2{-}\underset{\underset{O=P(OR)_2}{|}}{C}{=}C{=}CH \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2C{=}\underset{\underset{(C_2H_5)_2PO}{|}}{C}{-}\underset{\underset{P(O)(OC_2H_5)_2}{|}}{C}{=}CH_2$$

В случае пропаргилового спирта, как уже сказано, реакция может не остановиться на стадии алленового соединения. Имеющиеся данные по синтезу алленового фосфоната бромированием и дегидробромированием аллильного соединения [92] требуют проверки.

Физические константы фосфонистых и фосфоновых кислот с ацетиленовыми и диеновыми заместителями, а также их функциональных производных по фосфору приведены в табл. 1.

Непредельные фосфонистые и фосфоновые кислоты вступают в реакции по атому фосфора, характерные для насыщенных аналогов. Взаимодействием эфиров фосфоновых кислот с ацетиленовыми заместителями с пятихлористым фосфором получены хлорангидриды соответствующих ацетиленовых кислот [68], которые обладают свойствами, характерными для хлорангидридов насыщенных фосфоновых кислот. Для них описаны реакции алкоголиза в присутствии триэтиламина и амидирование по фосфоновой группе [68, 70, 73–76, 85].

По кратным связям эфиров фосфоновых кислот указанного типа легко присоединяются нуклеофильные реагенты, причем возможно присоединение как одной, так и двух молекул с образованием соответственно винильного или насыщенного производных [94, 95].

Алленовые фосфонаты присоединяют по двойной связи, соседней с атомом фосфора [95]. По кратным связям эфиров диеновых фосфиновых кислот в присутствии основных катализаторов легко присоединяются такие нуклеофильные реагенты, как диалкилфосфиты, меркаптаны, вторичные амины и спирты. При этом эфиры кислот с 1,3-диеновыми заместителями присоединяют преимущественно в положение 1,4 [97].

Описаны реакции диенового синтеза, в которых эфиры бутадиенфосфоновой и бутадиентиофосфоновой кислот участвуют в качестве диеновой компоненты [98].

Имеются указания патентного характера на возможность полимеризации эфиров бутадиенфосфоновой кислоты в присутствии перекиси бензоила [78].

Наконец, следует упомянуть интересный случай расщепления P—C≡связи при попытке присоединить спирт к эфиру пропинфосфоновой кислоты. При этом образуется эфир фосфорной кислоты [95].

В заключение обзора методов синтеза и химических свойств заметим, что описано несколько эфиров ацетиленовых спиртов фосфорной и фосфоновой кислот [99–103]. Методы синтеза этих соединений существенно не отличаются от методов синтеза насыщенных аналогов. Работы по синтезу эфиров кислот трехвалентного фосфора и пропаргильных спиртов [104–106] требуют проверки, так как в действительности, очевидно, полученные соединения имеют иное строение [51, 52, 62, 107].

III. ЭЛЕКТРОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ С АЦЕТИЛЕНОВЫМИ И ДИЕНОВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Возможность сопряжения фосфора с ароматическими заместителями и с двойной связью неоднократно обсуждалась в литературе. Большинство авторов приходит к выводу, что четырехкоординированный атом фосфора вовлекается в сопряжение в незначительной степени [11–13, 108–110]. Сопряжение фосфора с тройной связью и влияние фосфора на протяженные высоконепредельные системы еще мало изучены.

В одной из работ, посвященных синтезу фосфациклопентадиенильных соединений [39], обсуждалась ароматичность этих структур. Пентафенилфосфол [36–39] обнаруживает химические свойства, характерные для неароматических диеновых систем, что говорит против участия электронов фосфора в ароматическом секстете, в противоположность пирролу, который, как известно, обладает заметной ароматичностью.

Аналогично положение линейных высоконепредельных систем, в которых атом фосфора связан с ацетиленовыми или ениновыми заместителями. Здесь также сопряжение в самом заместителе гораздо более заметно, чем сопряжение этого заместителя с атомом фосфора. На это указывает, в частности, удивительное постоянство частот тройной связи при атоме фосфора в ИК спектрах, которые практически не зависят ни от валентного состояния атома фосфора, ни от природы прочих заместителей при атоме фосфора и определяются, главным образом, строением ацетиленового заместителя. Частоты валентных колебаний —C≡C— и ≡C—H связей в фосфорорганических соединениях с конечной ацетиленовой группой лежат в областях 2040—2090 и 3165—3300 $см^{-1}$, соответственно [27, 28, 30, 51, 52, 56–58, 60]. Интересно, что в фосфине $(n\text{-}C_4H_9)_2 \cdot PCH_2CH_2C{\equiv}CH$ эти частоты заметно повышены (2120 и 3318 $см^{-1}$) [35]. Частоты валентных C≡C колебаний двузамещенной тройной связи определяются строением ацетиленового заместителя: для тройных связей, сопряженных с фенильным ядром кратной связью или с заместителем, содержащим неподеленные пары электронов, они, как правило, понижены и лежат в пределах 2080—2180 $см^{-1}$ [27, 28, 30–35, 47, 48, 53, 58, 61, 64, 65, 67, 68, 111].

Частоты несопряженных тройных связей, соединенных с фосфором, а также сопряженных и несопряженных, удаленных от фосфора, находятся, как правило, в области 2200 $см^{-1}$ и выше [30, 47, 48, 59–62, 67] (см., однако, [27]). В фосфонатах с диацетиленовыми заместителями присутствуют две полосы тройных связей, причем частота тройной связи, соединенной с атомом фосфора, понижена [67].

Наличие двух полос наблюдается также в ИК спектрах производных фосфоновых кислот с 1,3-диеновыми заместителями при атоме фосфора. Частоты валентных колебаний двойных связей лежат в обычной области (1540—1640 $см^{-1}$). Частоты алленовых группировок при атоме фосфора лежат в обычных пределах (1925—1965, 862—867 $см^{-1}$) [34, 35, 51, 52, 61]. Частоты фосфорильной группы в ненасыщенных соединениях фосфора мало отличаются от таковых в насыщенных соединениях [112], что также указывает на незначительность сопряжения этой группировки с кратными связями.

Несмотря на то, что обычное $\pi-\pi$-сопряжение в высоконепредельных органических системах по величине более значительно, чем сопряжение фосфора с $\pi-\pi$-системами, наличие последнего можно предположить на основании данных по дипольным моментам (табл. 2). Это следует, в частности, из значительных величин дипольных моментов ацетиленовых и особенно сопряженных ацетиленовых фосфонатов [65, 113].

Литературные данные ЯМР — H^1 спектроскопии фосфорорганических соединений с одним непредельным заместителем при атоме фосфора не

дают возможности судить о наличии сопряжения с атомом фосфора. Было, правда, отмечено, что смещение сигнала ацетиленового протона в область низкого поля в этинилдифенилфосфине по сравнению с этинилдиалкилфосфинами говорит о наличии сопряжения [30], однако этот эффект с таким же успехом можно объяснить индуктивным влиянием ароматических заместителей, тем более, что в этой же работе указано на сдвиг сигнала ацетиленового протона в область низкого поля при переходе от фосфинов к окисям фосфинов под влиянием сильно электроотрицательной P=O-группы [30].

ТАБЛИЦА 2

Дипольные моменты диэтиловых эфиров непредельных фосфиновых кислот

Соединение	μ, *D*
$CH_2{=}CHCH_2PO(OC_2H_5)_2$	2,86
$CH_3CH{=}CHPO(OC_2H_5)_2$	2,92
$C_6H_5CH{=}CHPO(OC_2H_5)_2$	3,68
$CH_3C{\equiv}CPO(OC_2H_5)_2$	3,94
$CH_2{=}C(CH_3)C{\equiv}CPO(OC_2H_5)_2$	3,84
$CH_2{=}CHC{\equiv}CPO(OC_2H_5)_2$	3,88
$CH_3CH{=}CHC{\equiv}CPO(OC_2H_5)_2$	4,06
$C_6H_5C{\equiv}CPO(OC_2H_5)_2$	4,17
$C_2H_5C{\equiv}CC{\equiv}CPO(OC_2H_5)_2$	4,39

Химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия J_{PH} для протонов, отделенных от атома фосфора несколькими углерод-углеродными связями (в том числе и непредельными) меняются в соответствии с общими представлениями о порядке изменения этих величин, возникшими в результате изучения других классов соединений. Так, например, накопление тройных связей в заместителе при атоме фосфора смещает сигнал конечного протона в область сильных полей. Эффект объясняется диамагнитной анизотропией тройных связей [30].

Окисление и присоединение серы к ацетиленовым фосфинам вызывает резкое увеличение константы взаимодействия $J_{P,H}$ в связи с возрастанием электроотрицательности атома фосфора [30].

С увеличением числа тройных связей $J_{P,H}$ протонов конечной метильной группы уменьшается ввиду возрастания расстояния между взаимодействующими ядрами. В общем случае $J_{P,H}$ уменьшается обратно пропорционально кубу расстояния между ядром атома фосфора и протоном, и высказано предположение о прямом диполь-дипольном механизме этого взаимодействия [67].

В случае фосфинов ацетиленовый протон от фосфора расщепляется сильнее через две тройные связи, чем через одну тройную связь (1,45 и 0,5 *гц* соответственно). Этот интересный факт пока не получил объяснения [30].

В спектрах ЯМР-P^{31} химический сдвиг диэтилфосфоновой группы при тройной связи имеет постоянную величину около +9 *м. д.* (относительно 85%-ной H_3PO_4). Малая разница в химических сдвигах ацетиленовых фосфонатов с тройной связью в α, β- и β, γ-положении к атому фосфора (29 *м. д.* *) была интерпретирована как свидетельство слабого сопряжения фосфоновой группы с тройной связью [64].

Таким образом, в той мере, в какой вообще возможно судить об электронном взаимодействии фосфора с непредельными системами на основании тех же методов, что и о π—π-сопряжении [11–13], следует сделать вывод, что фосфор сопрягается с π—π-сопряженным заместителем хуже, чем сопряжен сам заместитель. При этом все же следует указать на несколько лучшее сопряжение тройной связи с фосфорсодержащими группировками по сравнению с двойной связью [111].

Второй интересной группой рассматриваемого класса соединений являются фосфорорганические соединения с тремя непредельными заме-

* *м. д.*— миллионные доли.

стителями при атоме фосфора, имеющие структуру, близкую к тетраэдрической. Как показал Круикшанк [114], в тетраэдрических ионах типа XC_4^{n-}, где X=P, S, Cl, можно предположить сильное π-d-связывание за счет эффективного перекрывания двух из пяти вакантных d-орбит центрального атома ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}) и восьми несвязывающих $2p\pi$-орбит атомов кислорода (по две ортогональных орбиты у каждого атома). Помимо подходящей симметрии указанных орбит, взаимодействие обеспечивается уменьшением их энергии и повышением величины интегралов перекрывания [115, 116] вследствие наличия положительного заряда на центральном атоме.

Можно провести определенную аналогию между тетраэдрическими ионами и сульфидами третичных фосфинов с тремя ацетиленовыми заместителями при атоме фосфора. Действительно, каждая из тройных связей имеет по две ортогональных π-орбиты; семиполярно связанный атом серы имеет две ортогональных p-орбиты. Правда, при наличии семиполярно связанной серы сульфиды третичных фосфинов должны были бы иметь дипольные моменты порядка 10 D (перенос одного электрона на длину связи), тогда как в действительности их моменты не достигают и половины этой величины. Но как раз этот факт объясняют p—d-взаимодействием серы с фосфором [117].

Авторами настоящего обзора изучены дипольные моменты, УФ, ИК и ЯМР—H^1 спектры ряда сульфидов третичных непредельных фосфинов [47–49]. Показано, что в УФ спектрах длинноволновая полоса претерпевает батохромный сдвиг по мере накопления при атоме фосфора непредельных заместителей, при этом интенсивность поглощения меняется непропорционально числу непредельных заместителей (табл. 3). Этот факт интерпретирован как подтверждение сопряжения непредельных заместителей с центральным атомом фосфора.

ТАБЛИЦА 3

УФ спектры сульфидов третичных непредельных фосфинов

Соединение	λ_{max}, $m\mu$	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-3}$
$(CH_3)_2P(S)C{\equiv}CCH_3$	221	4,34
$CH_3P(S)(C{\equiv}CCH_3)_2$	234	3,38
$P(S)(C{\equiv}CCH_3)_3$	250	4,46
$(CH_3)_2P(S)C{\equiv}CC_6H_5$	246	20,50
$CH_3P(S)(C{\equiv}CC_6H_5)_2$	253	38,45
$P(S)(C{\equiv}CC_6H_5)_3$	256	49,13
$(C_6H_5)_2P(S)CH{=}CHC_6H_5$	264	29,89
$C_6H_5P(S)(CH{=}CHC_6H_5)_2$	267	47,24
$P(S)(CH{=}CHC_6H_5)_2$	277	46,12

Выше было указано, что частота тройной связи в ИК спектрах сульфидов третичных ацетиленовых фосфинов практически не зависит от числа ацетиленовых заместителей при атоме фосфора. Как показало изучение ЯМР—H^1 спектров этих соединений, это не означает отсутствия передачи электронных взаимодействий через атом фосфора [48]. В табл. 4 приведены химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия для протонов метильных групп, связанных с атомом фосфора [40 *Мгц*, 10 мол.% в $CCl_4(CH_3)_4Si$, внутренний стандрат].

По мере накопления при атоме фосфора ацетиленовых заместителей, а также с увеличением их электроноакцепторных свойств константа спин-спинового взаимодействия с ядром атома фосфора возрастает, а химический сдвиг протонов понижается. Однако для протонов метильных групп, расположенных у тройной связи, обычная зависимость химического сдвига от электроноакцепторных свойств заместителей нарушается [53] (табл. 4).

Прежде всего следует отметить, что химический сдвиг протонов метильных групп метилацетиленовых заместителей имеет величину од-

ТАБЛИЦА 4

Химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия протонов метильных групп в сульфидах ацетиленовых фосфинов

Соединение	σ_{CH_3}, *м. д.*	J_{CH_3}, *Р, гц*	$\sigma_{C\equiv CCH_3}$, *м.д.*	$J_{C\equiv CCH_3}$, *Р, гц*
$(CH_3)_2P(S)C\equiv CCH{=}CH_2$	—1,9	12,9	—	—
$(CH_3)_2P(S)C\equiv CCH_3$	—1,9	13,5	—2,2	2,4
$CH_3P(S)(C\equiv CCH_3)_2$	—2,0	14,4	—2,1	4,1
$P(S)(C\equiv CCH_3)_3$	—	—	—1,0	4,7
$(CH_3)_2P(S)C\equiv CC_6H_5$	—2,0	15,0	—	—
$CH_3P(S)(C\equiv CC_6H_5)_2$	—2,2	16,0	—	—

ного порядка с химическими сдвигами протонов метильных групп, расположенных непосредственно при атоме фосфора, в то время как (ввиду большей электроноприпятягивающей способности тройной связи) сигнал первых должен был бы находиться в области более низкого поля. Кроме того, по мере накопления тройных связей при атоме фосфора сдвиг протонов метильных групп при тройной связи должен был бы еще сместиться в область низкого поля, тогда как в действительности он повышается (табл. 4). Полученные данные можно объяснить наложением трех эффектов. С одной стороны, действительно происходит понижение электронной плотности под влиянием электроотрицательных заместителей, но с другой стороны, имеет место магнитное экранирование протонов за счет диамагнитной анизотропии тройной связи, которое до некоторой степени компенсирует эффект электроотрицательности. Наконец, возможно, по мере накопления при атоме фосфора одинаковых ацетиленовых заместителей происходит понижение парамагнитного вклада фосфора в анизотропию за счет повышения симметрии молекулы, что приводит к дополнительному повышению экранирования. В результате, при переходе к триацетиленовому производному, вследствие максимального использования *d*-орбит достигается максимальная сферичность электронного облака молекулы и химический сдвиг протона резко возрастает. Константа спин-спинового взаимодействия возрастает в том же порядке, что и в предыдущем случае, а величина ее заметно меньше в связи с увеличением расстояния между протонами и ядром фосфора, что соответствует общим представлениям о порядке ее изменения. К аналогичному выводу о возможности сопряжения с атомом фосфора в тетраэдрических молекулах сульфидов третичных непредельных фосфинов приводит изучение дипольных моментов указанных соединений [49].

Сравнение дипольных моментов фенил- и *p*-толилацетиленовых третичных фосфинов и фосфинсульфидов указывает на направление вектора суммарного момента от ацетиленовых заместителей к атому фосфора. При таком направлении момента следовало ожидать понижения дипольного момента молекулы с повышением электроноприпятягивающей способности заместителей. Это, действительно, наблюдается у галогенидов трехкоординированного фосфора, третичных ацетиленовых фосфинов, а также у тиофосфорилгалогенидов. Однако в случае сульфидов третичных ацетиленовых фосфинов обнаружено заметное повышение дипольных моментов с возрастанием суммы индуктивных констант заместителей при атоме фосфора. Это повышение можно объяснить наличием некоторого положительного электронного эффекта, направленного одинаково с вектором суммарного момента молекулы. Эффект может быть вызван наличием собственных моментов заместителей, вклад которых в суммарный момент молекулы возрастает с увеличением числа этих заместителей.

С другой стороны, его можно объяснить π—d-взаимодействием ацетиленовых заместителей или галогенов с атомами фосфора, которое повышается с увеличением числа этих заместителей от 1 до 3, когда становится возможным максимально эффективное использование d-орбит, т. е. увеличивается параллельно с μ. У сульфидов ацетиленовых фосфинов по мере накопления ацетиленовых заместителей π,π-взаимодействие нарастает быстрее, чем отрицательный индуктивный эффект заместителей и наблюдается общее повышение дипольного момента. У тиофосфорилгалогенидов, наоборот, быстрее нарастает отрицательный эффект (по мере накопления атомов галогена) и наблюдается общее понижение дипольных моментов [53].

ТАБЛИЦА 5

Дипольные моменты сульфидов ацетиленовых фосфинов[49]

Соединение	$\Sigma\sigma^*$	μD
$(p\text{-}CH_3C_6H_4C{\equiv}C)_3PS$	+3,99	5,47
$(C_6H_5C{\equiv}C)_3PS$	+4,05	5,32
$(CH_3C{\equiv}C)_3PS$	+3,90	5,20
$C_6H_5P(S)(C{\equiv}CC_6H_5)_2$	+3,30	5,20
$CH_3P(S)(C{\equiv}CC_6H_5)_2$	+2,70	5,14
$C_6H_5CH{=}CHP(S)(C{\equiv}CC_6H_5)_2$	+3,11	5,12
$(CH_3)_2P(S)C{\equiv}CC_6H_5$	+1,35	4,91
$(CH_3)_2P(S)C{\equiv}CCH_3$	+1,30	4,90
$(CH_3)_2P(S)C_2H_5$	−0,10	4,66

Опубликованные данные позволяют сделать вывод, что сопряжение фосфора с высоконепредельными π — π-системами менее значительно, чем сопряжение в самих π — π-системах. Кроме того, фосфор может участвовать в сопряжении с непредельными заместителями, расположенными около атома фосфора тетраэдрически и, хотя это сопряжение невелико, его можно обнаружить с помощью физических методов исследования. При этом, однако, следует учитывать возможность принципиально иных объяснений поведения фосфорорганических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. Гефтер, Фосфорорганические мономеры и полимеры, Изд-во АН СССР, М., 1960.
2. A. F. Childs, Rev. Pure Appl. Chem., **10**, 81 (1961).
3. Экстракция в аналитической химии, ИЛ, М., 1961.
4. R. Tattersall, Rubber and Plast. Age, **37**, 98 (1956).
5. В. Н. Тишкова, В. И. Исагулянц, Присадки к маслам и топливам, Гостоптехиздат, М., 1962.
6. D. F. Heath, Organophosphorus Poisons. Anticholinesterases and Related Compounds, Oxford, 1961.
7. Н. Н. Мельников, Усп. химии, **22**, 253 (1953).
8. Г. Шрадер, Там же, **22**, 712 (1953).
9. А. И. Разумов, Там же, **26**, 975 (1957).
10. Р. О'Брайн, Токсичные эфиры кислот фосфора, «Мир», 1964.
11. М. И. Кабачник, Тр. 3-й Всес. конф. по химии и применению фосфорорганических соединений (в печати).
12. M. I. Kabachnik, Tetrahedron, **20**, 655 (1964).
13. М. И. Кабачник, В. А. Гиляров, Р. В. Кудрявцев, ЖОХ, **35**, 1476 (1965).
14. Н. А. Лошадкин, Механизм нуклеофильного замещения у тетраэдрического атома фосфора (прилож. к книге [10]).
15. E. de Mahler, Bull. Soc. chim. France, [4], **29**, 1071 (1921).
16. P. S. Grofts, Quart. Rev., **12**, 341 (1958).
17. L. D. Freedman, G. O. Doak, Chem. Rev., **57**, 479 (1957).
18. G. M. Kosolapov. Organophosphorus Compounds, Chapt. I, N. Y., 1950.
19. Г. М. Боголюбов, Н. А. Разумова, А. А. Петров, ЖОХ, **33**, 2149 (1963).
20. Г. М. Боголюбов, А. А. Петров, ЖОХ, **33**, 3774 (1963).
21. Ф. Я. Первеев, К. Рихтер, ЖОХ, **30**, 784 (1960).
22. H. Brand, Дипломная работа, Брауншвейг, 1950 (цит. по [24]).
23. C. Beermann, Диссертация, Брауншвейг, 1953 (цит. по [24]).
24. H. Hartmann, C. Beermann, H. Czempik, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **287**, 261 (1956).

25. W. Chodkiewicz, P. Cadiot, A. Willemart, C. r., **250**, 866 (1960).
26. J. C. Billiotte, G. Pourcelot, Le Quan Minh, J. Soulie, W. Chodkiewicz, P. Cadiot, A. Willemart, Bull. soc. chim. France, **1960**, 1890.
27. W. Voskul, J. F. Arens, Rec. trav. chim., **81**, 993 (1962).
28. W. Voskul, J. F. Arens, Там же, **83**, 1301 (1964).
29. H. Czempik, Тезисы, Брауншвейг, 1957 (цит. по [27]).
30. C. Charrier, M.-P. Simmonin, W. Chodkiewicz, P. Cadiot, C. r., **258**, 1537 (1964).
31. И. А. Маретина, А. А. Петров, ЖОХ, **34**, 1685 (1964).
32. H. Hartmann, A. Meixner, Naturwiss., **50**, 403 (1963).
33. K. Issleib, G. Harzfeld, Chem. Ber., **95**, 268 (1962).
34. А. А. Петров, В. А. Кормер, ЖОХ, **30**, 1056 (1960).
35. А. А. Петров, В. А. Кормер, ДАН, **132**, 1095 (1960).
36. E. H. Brayl, W. Hübel, Chem. Ind., **1959**, 1250.
37. F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3163 (1959).
38. F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, L. U. Matternas, D. S. Lehman, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5099 (1960).
39. E. H. Brayl, W. Hübel, J. Caplier, Там же, **83**, 4406 (1961).
40. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, Чжан Жун-юй, ДАН, **131**, 1334 (1960).
41. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, Чжан Жун-юй, ЖОХ, **32**, 3340 (1962).
42. М. И. Кабачник, Чжан Жун-юй, Е. Н. Цветков, ЖОХ, **32**, 3351 (1962).
43. M. I. Kabachnik, E. N. Tsvetkov, Chang Chung-yu, Tetrahedron Letters, **1962**, 5.
44. L. Maier, D. Seiferth, F. G. A. Stone, E. G. Rochow. Naturforsch., **12b**, 263 (1957).
45. W. J. Jones, W. C. Davies, S. T. Bowden, C. Edwards, W. E. Davis, L. H. Thoms, J. Chem. Soc., **1947**, 1446.
46. D. Mootz, H. Brinkle, Naturwiss., **48**, 402 (1962).
47. Г. М. Боголюбов, А. А. Петров, ЖОХ, **35**, 704 (1965).
48. Г. М. Боголюбов, А. А. Петров, ЖОХ, **35**, 988 (1965).
49. Г. М. Боголюбов, А. А. Петров, ЖОХ, **36**, 724 (1966).
50. H. G. Viehe, E. Franchimont, Chem. Ber., **95**, 319 (1962).
51. A. P. Boiselle, N. A. Meinhardt, J. Org. Chem., **27**, 1828 (1962).
52. V. Mark, Tetrahedron Letters, **1962**, 281.
53. Г. М. Боголюбов. Канд. диссерт. ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1965.
54. E. Bergmann, A. Bondi, Ber., **66**, 278 (1933).
55. Г. К. Федорова, Я. П. Шатурский, А. В. Кирсанов. Пробл. орг. синт., **1965**, 258, 263.
56. B. B. Hunt, B. C. Saunders, P. Simpson, Chem. Ind., **1960**, 47.
57. B. C. Saunders, P. Simpson, J. Chem. Soc., **1963**, 3351.
58. Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, **35**, 1917 (1965).
59. H. I. Jacobson, M. J. Griffin, S. Preis, E. V. Jensen, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2608 (1954).
60. C. M. Welch, E. J. Gonzales, J. D. Guthrie, J. Org. Chem., **26**, 3270 (1961).
61. Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, **34**, 1174 (1964).
62. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, ЖОХ, **33**, 707 (1963).
63. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, ДАН, **151**, 1110 (1963).
64. Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, **33**, 2863 (1963).
65. Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, **32**, 2387 (1962).
66. К. Н. Анисимов, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 1006.
67. Б. И. Ионин, В. Б. Лебедев, А. А. Петров, ДАН, **152**, 1354 (1963).
68. Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, ЖОХ, **35**, 1409 (1965).
69. М. Ф. Шостаковский, И. И. Гусейнов, Г. С. Васильев, ЖОХ, **30**, 2836 (1960).
70. Г. С. Васильев, Е. Н. Прилежаева, В. Ф. Быстров, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, **35**, 1350 (1965).
71. К. Н. Анисимов, Г. М. Куницкая, Н. А. Словохотова, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 64.
72. К. Н. Анисимов, Г. М. Куницкая, Там же, **1961**, 274.
73. И. И. Гусейнов, Г. С. Васильев, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, **32**, 378 (1962).
74. М. Ф. Шостаковский, Л. И. Шимонина, И. И. Гусейнов, ЖОХ, **31**, 734 (1961).
75. М. Ф. Шостаковский, И. И. Гусейнов, Г. С. Васильев, ЖОХ, **30**, 2832 (1960).
76. Г. С. Васильев, И. И. Гусейнов, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, **34**, 1216 (1964).
77. А. Н. Пудовик, Э. А. Ишмаева, ЖОХ, **35**, 358 (1965).
78. C. M. Kosolapov, Ам. пат. 2389576; С. А., **40**, 1536 (1946).

79. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 923, 927.
80. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, ЖОХ, **31**, 1693 (1961).
81. Б. А. Вовси, Ю. А. Шаранин, А. А. Петров, Л. К. Маслий, Т. В. Яковлева, Научн. докл. высш. школы, Химия и хим. технол., **1958**, 335.
82. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева, В. И. Савич, ЖОХ, **29**, 4096 (1959).
83. К. Н. Анисимов, Г. К. Федорова, ДАН УкрССР, **1960**, 1245.
84. М. Ф. Шостаковский, И. И. Гусейнов, Г. С. Васильев, ЖОХ, **32**, 375 (1962).
85. М. Ф. Шостаковский, И. И. Гусейнов, Г. С. Васильев, ЖОХ, **32**, 380 (1962).
86. Ю. М. Зиновьев, Л. И. Мулер, Л. З. Соборовский, ЖОХ, **24**, 380 (1954).
87. E. Bergmann, A. Bondi, Ber., **64**, 1455 (1931).
88. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, ЖОХ, **33**, 3096 (1963).
89. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Л. Н. Яковенко, ЖОХ, **33**, 3443 (1963).
90. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, ЖОХ, **33**, 708 (1963).
91. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Н. А. Патрушева, ЖОХ, **34**, 2907 (1964).
92. М. Х. Шафиев, Тр. Самаркандск. пед. ин-та, **5**, 29 (1947).
93. А. Н. Пудовик, ЖОХ, **20**, 92 (1950).
94. А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусаинова, И. М. Аладжева, ЖОХ, **33**, 1045 (1963).
95. А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусаинова, А. Б. Агеева, ЖОХ, **34**, 3938 (1964).
96. А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусаинова, И. М. Аладжева, ЖОХ, **34**, 2470 (1963).
97. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Э. А. Ишмаева, ЖОХ, **32**, 237 (1962).
98. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Э. А. Ишмаева, ЖОХ, **33**, 2509 (1963).
99. E. D. Bergmann, D. Herrman, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4013 (1951).
100. H. Reinhardt, D. Bianchi, D. Mölle, Chem. Ber., **90**, 1656 (1957).
101. G. E. Walter, I. Hornstein, Ам. пат. 2574516; С. А., **46**, 9580 (1952).
102. H. Tolkmith, Ам. пат. 2693483; С. А., **49**, 9867 (1955).
103. F. J. Lowers, R. F. Monroe, Ам. пат. 2809982 (15.10.1957); С. А., **52**, 2902 (1958).
104. Г. Камай, Е. А. Герасимова, Тр. КХТИ им. С. М. Кирова, **1957**, № 23, 138.
105. R. C. Morris, J. L. Van Winkle, Ам. пат. 2728789; С., **1957**, 8357; С. А., **50**, 10759 (1960).
106. D. C. Rowlands, Ам. пат. 2728791, РЖХим., **1958**, 2204.
107. R. C. Miller, Meeting of the Am. Chem. Soc., Chicago, September, 1961; Abstracts (Organic Division), стр. 430 (цит. по [51, 52]).
108. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., **1954**, 332; R. F. Hudson, Advances in Inorganic Chem. Radiochem., **5**, 347 (1963).
109. R. F. Hudson, Pure Appl. Chem., **9**, 371 (1964).
110. Е. М. Попов, Е. Н. Цветков, Чжан Жуй-юй, Т. Я. Медведь, ЖОХ, **32**, 3255 (1962).
111. Б. И. Ионин, Кандид. диссерт., ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1963.
112. Е. М. Попов, М. И. Кабачник, Л. С. Маянц, Усп. химии, **30**, 846 (1961).
113. Б. И. Ионин, К. С. Мингалева, А. А. Петров, ЖОХ, **34**, 2630 (1964).
114. D. W. J. Cruickshank, J. Chem. Soc., **1961**, 5486.
115. W. Moffit, Proc. Roy. Soc., **A200**, 409 (1950).
116. H. H. Jaffe, J. Phys. Chem., **58**, 185 (1954).
117. G. M. Phillips, J. S. Hunter, L. E. Sutton. J. Chem. Soc., **1945**, 146.

Ленинградский технологический
институт