

УДК 547.558.1

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ХИМИИ ПЯТИВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА*

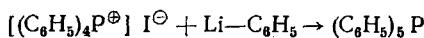
Г. Виттиг

Освещены результаты изучения синтеза и свойств пентаарилфосфоранов, затронуты вытекающие отсюда проблемы стереохимии, изложен принцип олефинирования карбонильных соединений с помощью органических фосфорамидов и их поведение в пространстве.

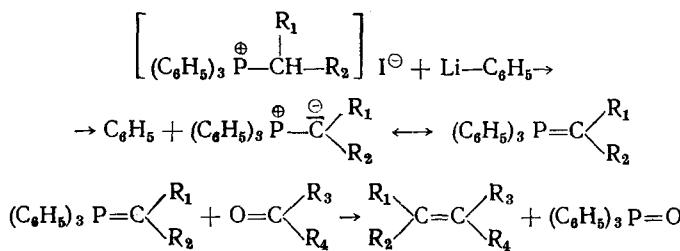
Пространственная конфигурация пентафенилфосфорана и некоторых других соединений была определена с помощью рентгенографического анализа. Несмотря на усилия, направленные на получение оптически активного пентаарилфосфорана тремя путями, получить его не удалось. Более удачными были опыты с пятивалентным мышьяком. Были синтезированы ароматические соли *спиро*-арсония, которые удалось разделить на их антиподы. Предложены и обсуждаются механизмы реакций. Библиография — 22 наименования.

Синтез пентафенилфосфорана, осуществленный в 1949 г., а также последовавшее за ним получение пентаарильных производных мышьяка, сурьмы и висмута позволили раскрыть гомеополярный характер связей с центральным пятивалентным атомом. Свойства и реакции этих связей очень интересны и открывают новые перспективы в области теории.

Пентафенилфосфоран был получен реакций иодистого тетрафенилфосфония с фениллитием^{1, 2, 3}:



Из-за своих пяти содержащих углерод групп, связанных с одним атомом фосфора, пентафенилфосфоран рассматривался как первый представитель соединений такого рода. Стабильность же этого соединения зависит от пяти арильных остатков. Действительно, если заменить в соли фосфония одну из арильных групп на другую, которая имела бы атом водорода в α -положении по отношению к фосфору, с литийорганическим реагентом получится совсем другая реакция^{4, 5, 6}:



Полученные фосфорилиды стабилизируются резонансом и могут реагировать с карбонильными группами, давая, с одной стороны, окись трифенилфосфина, а с другой — соответствующие олефины.

* Bull. Soc. Chim. France. 1966, 1162; перев. с франц. Т. В. Чернышевой.

Мы решили прежде всего изучить синтезы и свойства пентаарилфосфоранов, затем обратиться к проблемам стереохимии, которые отсюда вытекают, и, наконец, осветить принцип олефинирования карбонильных соединений с помощью органических фосфорилидов и их поведение в пространстве.

До сих пор изучение производных пятивалентного фосфора казалось нам тем более важным, что переходное состояние реакции S_N2 ,

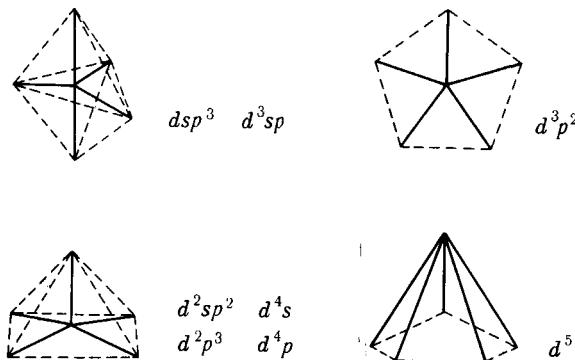


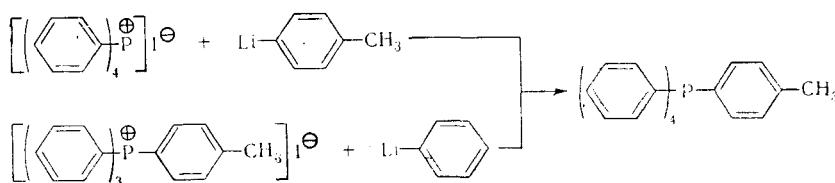
Рис. 1.

проходящее через асимметрический углерод и приводящее к перегруппировке Вальдена, становится в случае фосфора с его пятью группами, связанными с центральным атомом, состоянием перманентным. В процессе нуклеофильного замещения углерода, при наличии пяти групп, связанных с ним, состояние максимума энергии является состоянием мгновенным и вследствие этого неустойчивым. Пентаарилфосфоран, напротив, является молекулой устойчивой, позволяющей производить исследования, касающиеся стерического поведения процессов замещения.

Прежде всего необходимо знать распределение в пространстве пяти групп, связанных с фосфором. Теоретически возможны четыре типа конфигураций: вы их видите на рис. 1 вместе с электронными конфигурациями, вычисленными Кимболовым⁷.

Если опустить рассмотрение правильного пятиугольника и пентагональной пирамиды, так как они чрезсчур неправдоподобны, для пентаарилфосфоранов остаются две возможные стерические формы, т. е. тригональная бипирамида и тетрагональная монопирамида.

Чтобы разрешить этот вопрос и выяснить, какая из этих двух альтернатив годна, мы предприняли в 1953 г. синтез тетрафенил-*p*-толилфосфорана двумя разными методами.



В результате обоих опытов было получено одно и то же производное, плавящееся и разлагающееся при 123°. Другой фосфоран, тетрафенилтритиофосфоран, получился только при реакции хлористого трифенил-

тритилфосфония с фениллитием. Разлагая это производное бромистово-дородной кислотой (фосфораны не устойчивы в кислой среде), получили бромистый тетрафенилфосфоний и бромистый трифенилтритилфосфоний в молярном отношении 4:1. Опыты Разуваева и Осановой, проведенные в 1955 г., дали те же результаты. Эти авторы получили тетрафенилпентадейтерофенилфосфоран в качестве аналогичного производного двумя методами: после разложения в хлороформе (для этого достаточно соляной кислоты, содержащейся в нем) они получили бензол и пентадейтеробензол в отношении 4:1 (соответственно).

Результаты опытов, т. е. образование того же самого производного, полученного двумя различными путями, — с одной стороны, и статистическое разделение групп в результате гидролиза в кислой среде, — с другой, доказывают энергетическую идентичность пяти валентностей фосфора в рассмотренных производных, но не отвечают на вопрос относительно пространственной конфигурации (рис. 2 и 3).

Только рентгеноструктурный анализ, недавно примененный Уитли к кристаллическому пентафенилфосфорану, смог внести ясность в этот вопрос.

Он показал⁸, что пентафенилфосфоран имеет конфигурацию тригональной бипирамиды, как в случае пятихлористого фосфора. Аксиальные фенильные группы находятся на расстоянии 1,997 Å от центрального атома фосфора, а экваториальные группы находятся на расстоянии только 1,850 Å. Связи, идущие от двух аксиальных групп, связанных с фосфором, образуют угол 176,9°. Эту неожиданную деформацию молекулы следует приписать тесному взаимодействию соседних фенильных групп, а своим происхождением она обязана дипольному моменту молекулы, равному, по определению Мекке, 1,34 D.

Пентафенилсурьма, как показал Уитли⁹ рентгенографическим анали-

зом, наоборот, имеет структуру тетрагональной монопирамиды.

Удивительно, что фенил-*бис*-бифенилсурьма, как показал Вейсс из Гейдельбергского института, опять таки имеет структуру тригональной бипирамиды¹⁰ (рис. 4).

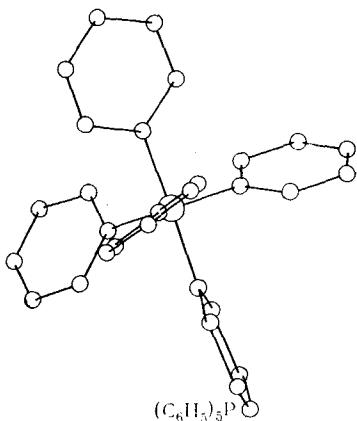


Рис. 2.

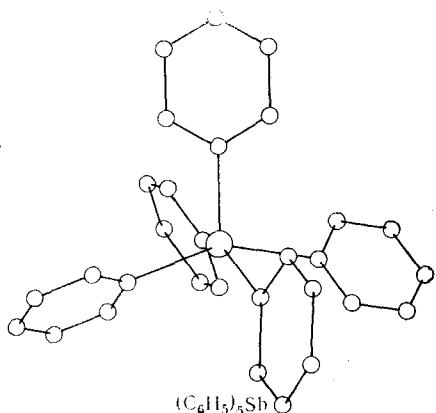


Рис. 3.

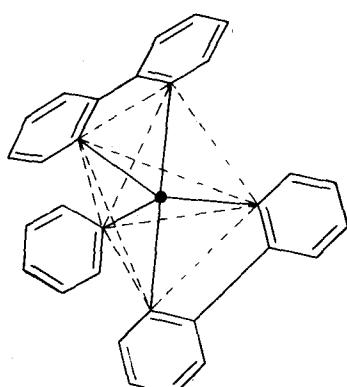
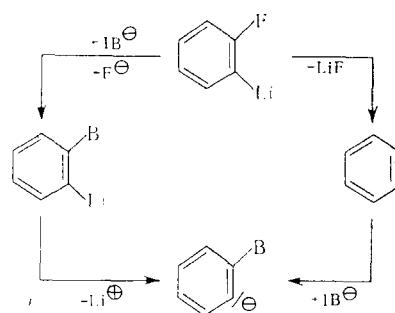


Рис. 4.

Следовательно, можно сделать вывод, что энергетические различия между структурами тетрагональной монопирамиды и тригональной бипирамиды минимальны и что эти две структуры, вероятно, уравновешиваются в растворе.

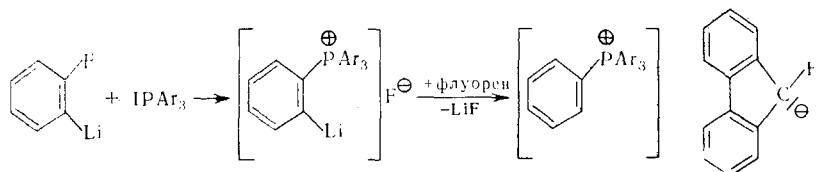
Поскольку пентафенилфосфоран имеет конфигурацию тригональной бипирамиды, фосфораны с пятью различными группами могут иметь двадцать стереоизомерных форм, разделяющихся на десять пар антиподов. Таким образом, мы коснулись проблемы синтеза оптически активного фосфорана с пятью различными арильными группами. Мы поставили перед собой задачу достичь этой цели, исходя из соли фосфония, содержащей четыре различных заместителя, и до разделения ее на оптические антиподы; последние, в свою очередь, должны были превращаться в соответствующий пентаарилфосфоран при реакции с подходящим ариллитием.

В связи с тем, что ни один из методов получения асимметрических солей тетраарилфосфония, известных до сего дня, не мог быть использован для этой цели, мы применили совсем новый метод, явившийся плодом наших исследований относительно короткой продолжительности жизни дегидробензола. По данным Гилмана и Горзиха литийфторбензол может быть получен, исходя из *o*-фторбромбензола, в результате реакции обмена металла на галоген с бутиллитием в эфире при -75° , и может сохраняться несколько часов при этой низкой температуре:

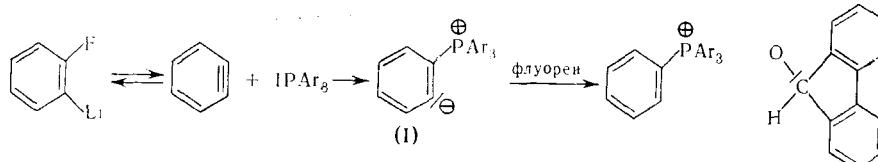


Здесь необходимо знать, получен ли тот же конечный продукт в результате удаления фторида лития и присоединения нуклеофильного партнера к дегидробензолу, предполагаемому в качестве промежуточного продукта, или в результате прямого нуклеофильного замещения фтора основанием B.

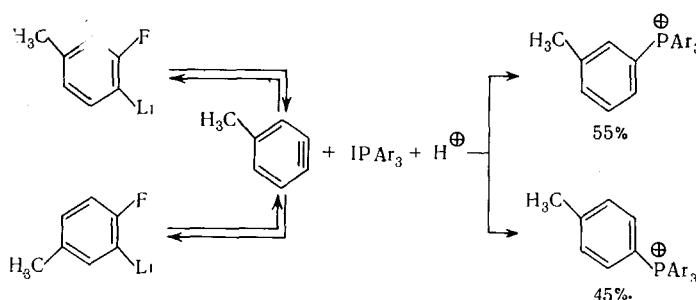
Если при низкой температуре к литийфторбензолу прибавить в качестве нуклеофильного агента трифенилфосфин и флуорен, получится смесь, окрашенная в красный цвет. При повышении температуры примерно до -40° окраска интенсифицируется; это показывает, что слабо кислый флуорен потерял протон и образовался флуоренильный анион. Добавление соляной кислоты позволяет выделить галогенид тетрафенилфосфония с выходом 70% и регенерировать весь флуорен¹¹⁻¹³. Этот результат не позволяет выяснить, на какой стадии главным образом происходит нуклеофильное замещение фтора трифенилфосфином и деметаллирование флуореном образовавшегося *o*-литиевого производного



или может быть дегидробензол, получившийся в результате удаления фторида лития, соединяется с трифенилфосфином, давая бетаин (I); в последнем случае получившееся соединение становится нейтральным под действием флуорена, образуя конечный продукт.

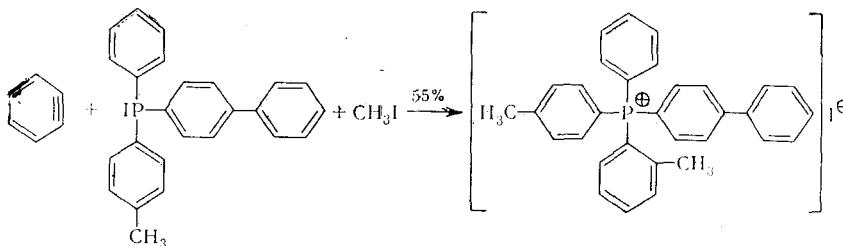


Чтобы решить этот вопрос, были проведены аналогичные опыты с двумя литий-*o*-фторбензолами, имеющими метильную группу в разных положениях¹³:



Независимо от выбора исходного материала, под действием трифенилфосфина и флуорена была выделена одна и та же смесь, состоящая из 55% мета- и 45% соли *p*-толилтрифенилфосфония. Отсюда безусловно следует, что здесь протекало образование общего промежуточного продукта — дегидротолуола, имеющего очень короткую продолжительность жизни, к которому присоединяется трифенилфосфин, образуя мета-производное.

Поскольку триарилфосфин может быть превращен в четвертичное основание с помощью дегидроароматических производных с очень короткой продолжительностью жизни и в чрезвычайно умеренных условиях, первой мы синтезировали соль асимметричного арилфосфония^{11, 12}:



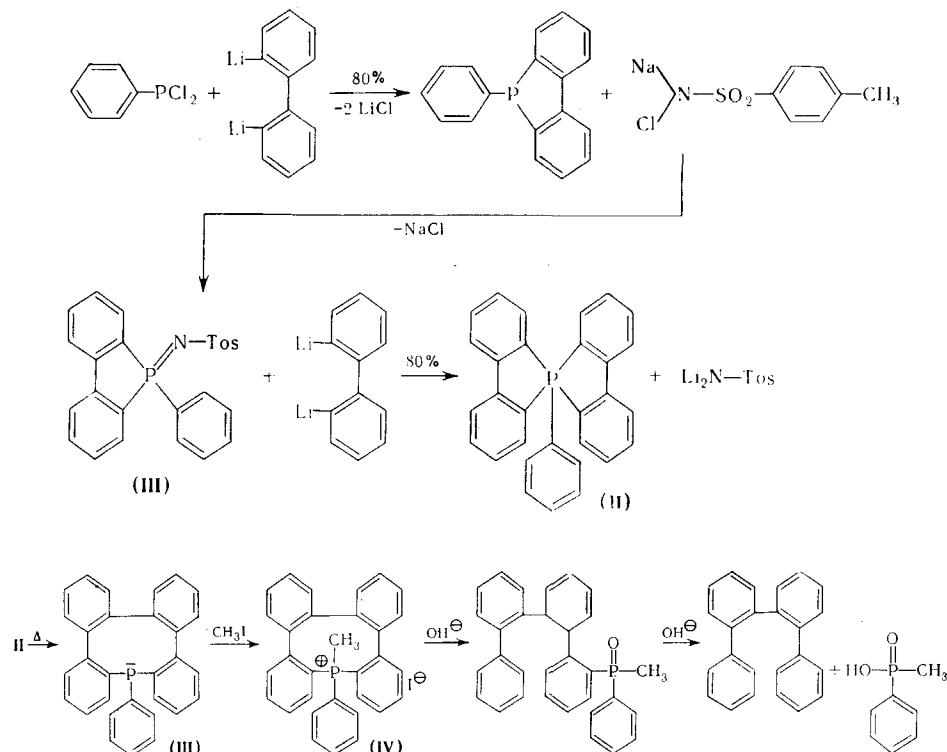
Если смешать при низкой температуре литийфторбензол с рацемическим фенил-*p*-толил-*p*-бифенилфосфином и иодистым метилом, то последнее соединение, как флуорен, реагирует сначала с первичным продуктом присоединения аниона, образуя *o*-толильное производное, которое, в свою очередь, дает нужную соль тетраарилфосфония.

Поскольку опыты по разделению оптических антипидов этого рацемического соединения до сих пор не удавались, мы направили наши усилия, в целях увеличения асимметрии соли фосфония, на получение

солей фосфония, четыре арильные группы которых имеют наибольшие различия в структуре. Эта работа продолжается и в настоящее время.

Еще глубже можно проникнуть в исследование стереохимического процесса асимметричных пентаарилфосфанов через легко проводимый синтез *спиро*-фосфоранов.

Наиболее простым соединением этого ряда является фенил-*бис*-би-фениленфосфоран (II), схема синтеза которого приведена ниже¹⁴:

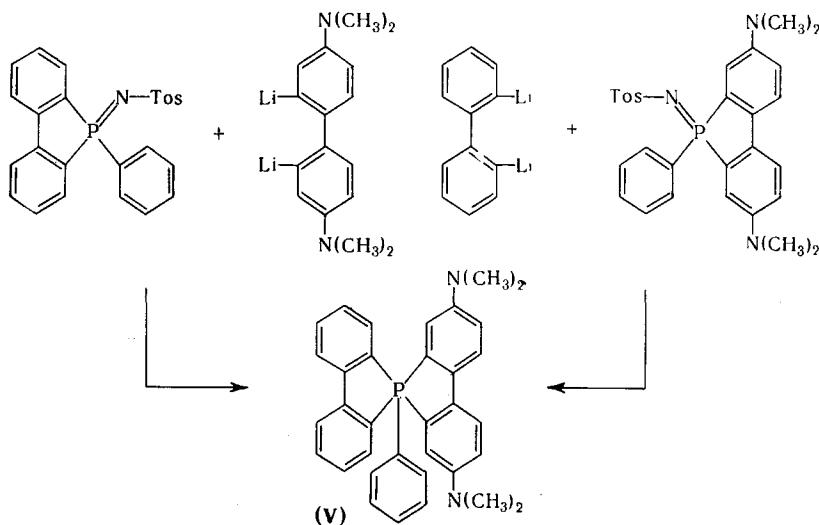


Реакция дихлорфенилфосфина с бифенилендилитием дает фенилбифениленфосфин с выходом 80%. Обработка этого фосфина тозилатом хлорамина почти количественно превращает его, после удаления хлористого натрия, в тозилимин (III)^{14, 15}. Эффект притягивания электронов сульфонильной группой положительно заряжает атом фосфора, так что дифенилдилитий в результате нуклеофильной атаки на фосфор дает конечный продукт, т. е. фенил-*бис*-бифениленфосфоран (II).

Стабильность этого фосфорана увеличивается оттого, что центральный атом фосфора составляет часть своих двух пентагональных ядер. Действительно, тогда как пентаарилфосфоран разлагается, плавясь при 124°, *спиро*-фосфоран остается стабильным до своей точки плавления 201°. Плавление превращает это соединение в изомер фосфина, т. е. в фенил-*о*-кватерфениленфосфин (III)^{14, 15}.

Структура изомера фосфина (III) была доказана путем щелочной деструкции его иодметилата (IV); так как нонагональное гетероциклическое ядро этого фосфина содержит десять электронов, он должен был бы, в соответствии с правилом Хюккеля, образовывать ароматическую систему. Но относительно сильная основность фосфина (III) противоречит этой гипотезе, так как электронный дублет фосфора не должен

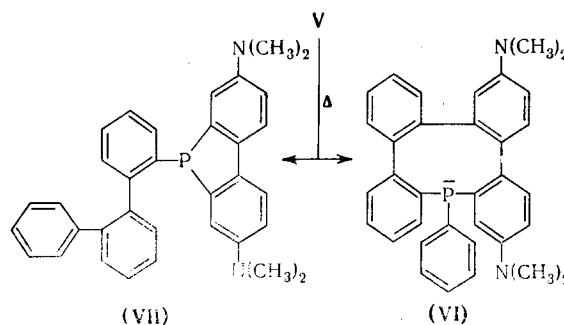
был бы так же легко подвергаться нуклеофильной атаке, как в случае, например, реакции с иодистым метилом. Следовательно, отсюда вытекает, что nonагональное ядро не является плоским.



Спиро-фосфоран (V) получается тем же путем, что и фенил-бис-бифениленфосфоран, и содержит две амино-диметильные группы.

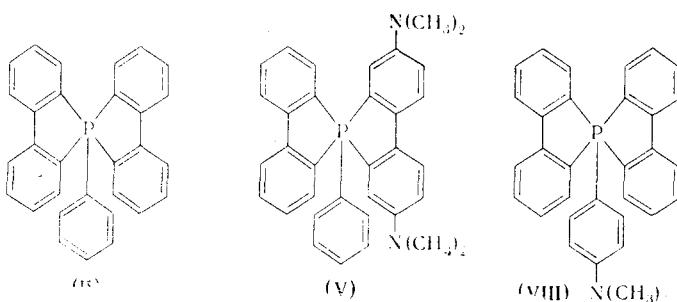
Для наших дальнейших рассуждений относительно конфигурации важно отметить, что оба описанных путей, т. е. через тозилиминфенилбифениленфосфин с дилитиевым производным тетраметилбензидина, или через дилитийдифенил с соответствующим тозилиминфосфином, дают один и тот же фосфоран (V), плавящийся при 216°.

Изомеризация этого фосфорана при плавлении дает два фосфина идентичной брутто-формулы.



Конечный фосфин (VI) получается в большем количестве; он содержит nonагональное гетероциклическое ядро, тогда как дибензофосфол (VII), интенсивно желтый и явно плоский, рассматривается только как вторичный продукт. ИК спектры позволяют хорошо отличать друг от друга эти два продукта изомеризации.

Описанные выше принципы синтеза были применены для получения трех спиро-фосфоранов: (II), (V) и (VIII),



конфигурация которых представлена на рис. 5.

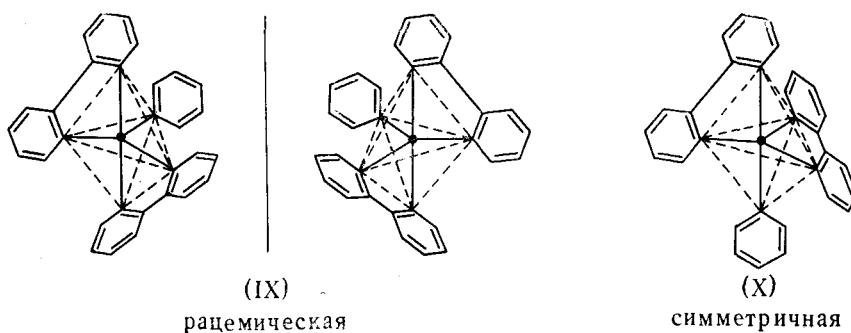


Рис. 5.

По сравнению с фосфораном, у которого пять индивидуальных групп, которые отличаются друг от друга, *спиро*-фосфоран имеет явное преимущество. Из-за своей окончательно установленной тригональной бипирамидальной структуры пентаарилфосфоран, как указывалось выше, должен давать двадцать стереоизомеров, т. е. десять рацематов.

Зато в случае фенил-бис-бифениленфосфорана с тригональной бипирамидальной конфигурацией можно рассматривать только две возможности присоединения остатков к центральному атому.

Если каждый из двух бифениленовых остатков связывает аксиальное положение с экваториальным, то получается рацемическая форма (IX), не имеющая плоскости симметрии, но имеющая двойную ось симметрии: связь фосфор — фенил. Вращение на 180° около этой оси внутри обеих молекул-антиподов дает одну и ту же конфигурацию, т. е. оба ядра, связывающие каждую вершину с основанием, имеют идентичную конфигурацию.

Но если одна из двух бифениленовых групп связывает два экваториальных положения, получающаяся форма (X) является симметричной и не может быть разделена на антиподы. У нее нет оси симметрии, но есть плоскость симметрии, которая является плоскостью проекции. Эти две бифениленовые группы образуют прямой угол, а конфигурации их не эквивалентны. Фенильная группа в экваториальном положении в рацемической форме (IX) имеет аксиальное положение в симметричной форме (X).

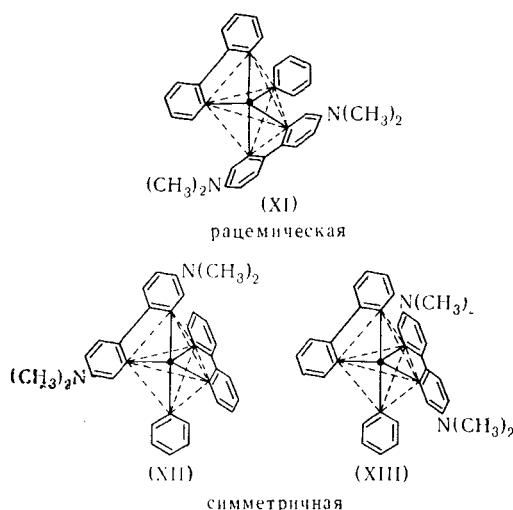
Бис-диметиламино-замещенный спиро-фосфоран (рис. 6) имеет три стереоизомера: рацемат (XI) и две симметричные оптически неактивные формы (XII) и (XIII). Из-за неравенства двух бифениленовых

группа форма с диметиламино-замещенным бифениленом вершина — основание не идентична форме замещенного бифенилена основание — основание.

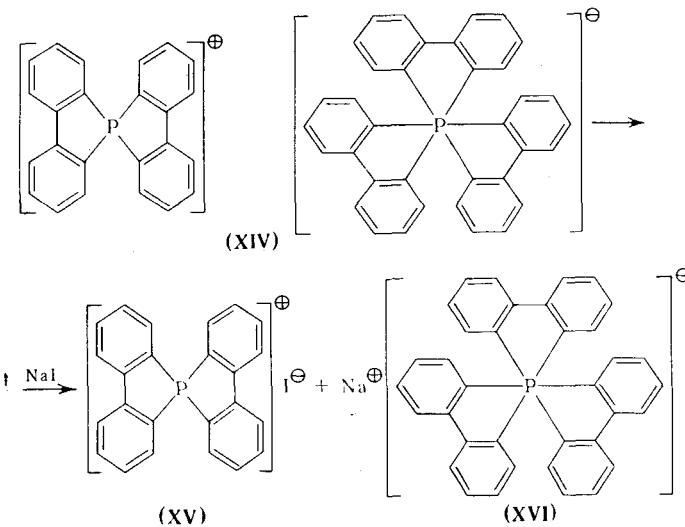
Мы уже говорили о том, что практически тот же *спиро*-фосфоран (V) может быть получен независимо от того, в каком порядке во время синтеза к атому фосфора присоединяются два пентагональных ядра. Это значит, что оба ядра имеют одну и ту же структуру и что молекула должна была бы обладать двойной осью симметрии. Только рацемическая форма (XI) удовлетворяет этому условию. Все попытки разделить рацемический *спиро*-фосфоран (XI) на его оптические антиподы оказались тщетными; никакой классификации конфигурации установить не удалось, главным образом из-за нашей неуверенности в основах наших рассуждений, т. е. в том, что структура центрального атома остается без изменений во время атаки, которой он обязательно должен подвергнуться.

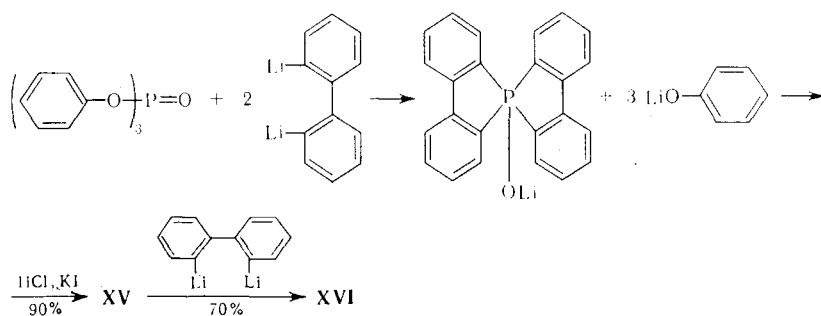
Мой старый сотрудник, Хельвинкель из Гейдельберга,

недавно применил разработанный лично им новый метод получения оптически активных *спиро*-фосфоранов¹⁶. Обрабатывая суспензию пятихлористого фосфора в эфире дилитийбифениленом, Хельвинкель получил с 50%-ным выходом *спиро*-*трис*-бифениленфосфат спиро-*бис*-бифениленфосфония (XIV):



Упс. 6.

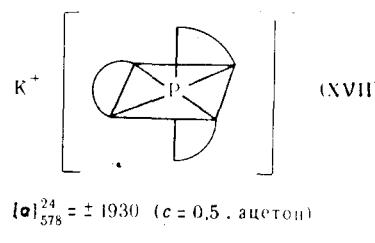




В этой соли (XIV) желтая окраска выдает катион *спиро-бис-бифениленфосфония*, который до сих пор тщетно искали; кроме того, его анион содержит атом фосфора, координированный с шестью ароматическими группами. Этот ониевый комплекс (XIV) может быть разделен с помощью иодида натрия в ацетоне, с одной стороны, на *спиро-бис-бифениленфосфоний иодид* (XV), с другой стороны,— на *спиро-трис-бифениленфосфат натрия* (XVI). Оба они бесцветны.

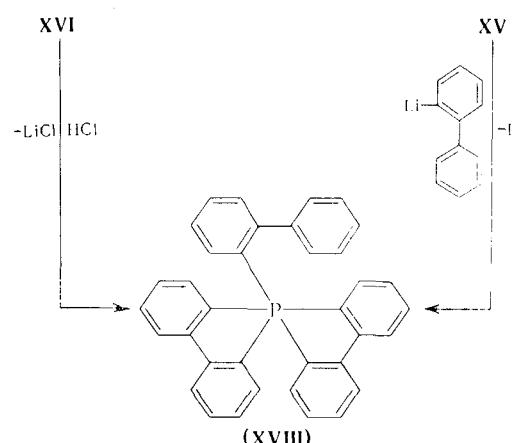
Иодид (XV) получается почти количественно реакцией трифенилфосфата с двумя молекулами дилитиобифенилена с последующим гидролизом в кислой среде. Другая реакция соли (XV) с одной молекулой дилитиобифенилена дает тоже с хорошим выходом *трис-бифениленфосфат* (XVI) (рис. 7).

В связи с этим следует отметить аналогию между октаэдрической структурой аниона *спиро-фосфата* и структурой триоксалатных комплексов Вернера, в которые входят такие трехвалентные переходные металлы, как хром и кобальт. Действительно, как и эти триоксалаты, *спиро-трис-бифениленфосфат* может быть разделен на свои оптические антиподы при переходе через диастереоизомерные соли, которые он образует с катионом метилбруцина. Новое разделение оптических изомеров алкалоида было осуществлено с помощью иодида калия в ацетоне¹⁷. Это позволило получить очень устойчивые калиевые соли *трис-бифениленфосфата* (XVII).



$$[\sigma]_{578}^{24} = \pm 1930 \quad (c = 0,5 \text{ в ацетоне})$$

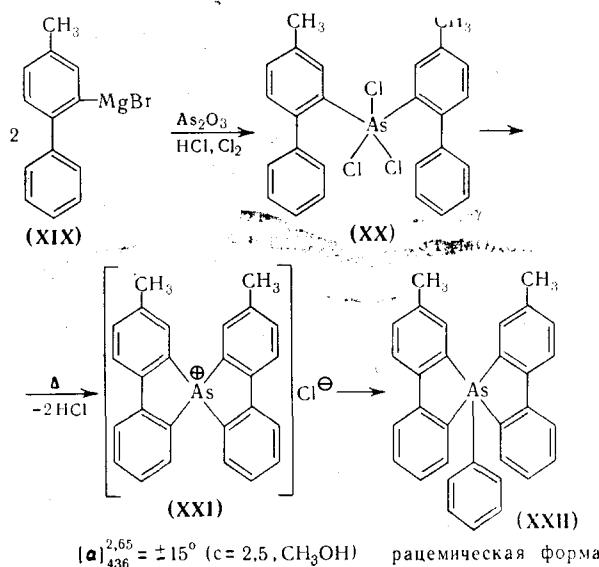
Рис. 7.



Небольшое количество соляной кислоты в метаноле за несколько минут превращает при комнатной температуре оптически активные антиподы (XVI) в оптически неактивный *бис*-бифенилен-спиро-бифенилфосфоран (XVIII). Его структура выяснена отдельными синтезами (XV) и (XVIII)¹⁶.

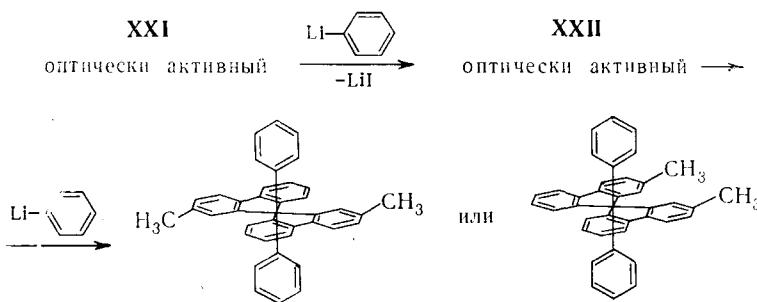
Таким образом, даже этот третий путь, по крайней мере на своем начальном этапе, не позволил нам достичь нашей цели, состоящей в получении оптически активного пентаарилфосфорана. Эти повторяющиеся неудачи удержали нас от расширения поля наших исследований.

Вдохновили нас результаты, полученные при проведении нескольких опытов с пятивалентным мышьяком. Мы синтезировали ароматические соли спиро-арсония, которые нам удалось разделить на оптические антиподы. Хлористый *бис*-(4-метилбифенил)арсоний был получен следующим образом:



Соединение Гриньара (XIX), полученное из 2-бром-4-метилбифенила и магния в эфире, было обработано мышьяковистым ангидридом. Подкисление реакционной смеси соляной кислотой привело к образованию *бис*-(4-метилбифенил)-хлорарсина, который при хлорировании, в свою очередь, был превращен в трихлорид (XX). При нагревании в вакууме хлорид (XX) превращается в хлорид спиро-арсония (XXI). Эта соль легко конденсируется с фениллитием, образуя фенил-*бис*-(4-метилбифенил)арсоран (XXII).

Поскольку хлористый спиро-арсоний (XXI) имеет тетраэдрическую структуру и, следовательно, должен быть асимметричным, мы решили разделить его на оптические антиподы, чтобы конденсировать их с фениллитием и выяснить, является ли фенил-*бис*-фениленарсоран (XXII) оптически активным.



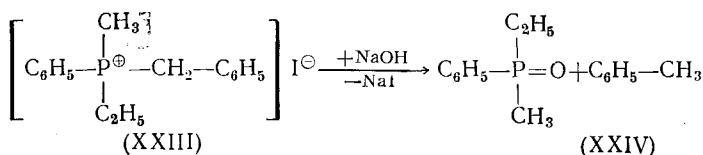
После разделения с помощью диастереоизомеров *D*-(—)-дibenзоилтарtrатов регенерированные иодиды *спиро*-арсония имели в метаноле специфические вращения $[\alpha]_{436}^{26,5} \pm 15^\circ$. Реакции обоих антиподов с фениллитием в умеренных условиях дали только рацемический фенил-*бис*-(4-метилбифенил)-арсоран (XXII), идентичный тому, что был получен, исходя из рацемата (XXI).

исходя из рацемата (АА1). Можно дать два объяснения ветвистии с которыми галогениды ветвистость в процессе превращения наиболье понятным и, как нам думается, наиболье вероятным из двух.

экспериментальных данных, в соотв- арсония теряют оптическую актив- в *спиро*-арсоран. Мы ограничимся думается, наиболье вероятным из

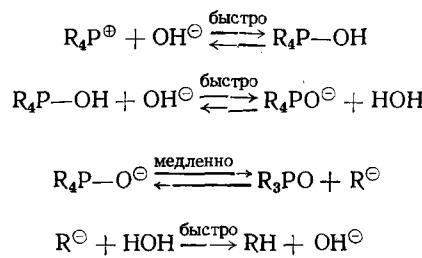
Мы видели, как под действием фениллития на иодистый спиро-арсогидрид (XXI) появляется фенил-бис-(метилбифенилен)-арсоран (XXII). Последний теряет оптическую активность при присоединении второй молекулы фениллития, образующей ониевый комплекс, потому что это промежуточное соединение имеет октаэдрическую структуру, а, следовательно, и симметричную конфигурацию. Это предположение основано на том, что производные пятивалентного фосфора, как и производные мышьяка и сурьмы, могут присоединять литийорганические реагенты, давая ониевые комплексы, поддающиеся выделению. С другой стороны, комплексы мышьяка и сурьмы очень легко разлагаются, даже водой, и дают пентаарил-арсораны и -стибораны.

Мы располагаем многочисленными данными о том, что ониевые комплексы, т. е. координационные соединения с отрицательно заряженным центральным атомом, характеризуются увеличением подвижности анионов связанных с ними групп. Под этим углом зрения следует объяснять щелочной гидролиз четвертичных солей фосфония¹⁶. Возьмем, например, реакцию метилэтилбензилфенилфосфонийиодида (XXIII) с едким натром, дающую окись метилэтилфенилфосфина (XXIV) и толуол.



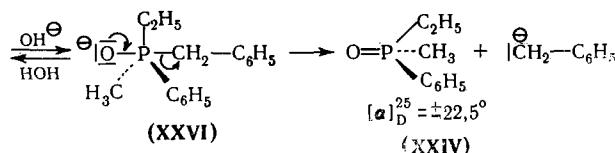
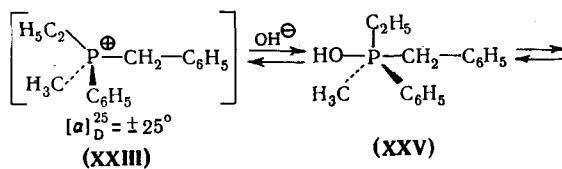
Опыт показывает, что по отношению к концентрации гидроксильных ионов здесь реакция второго порядка, а по отношению к концентрации соли фосфония — первого порядка. Более того, как показывает приведенный ниже механизм, оптически активная соль фосфония стерео-

специфично превращается в окись фосфина с инверсией конфигурации¹⁹.



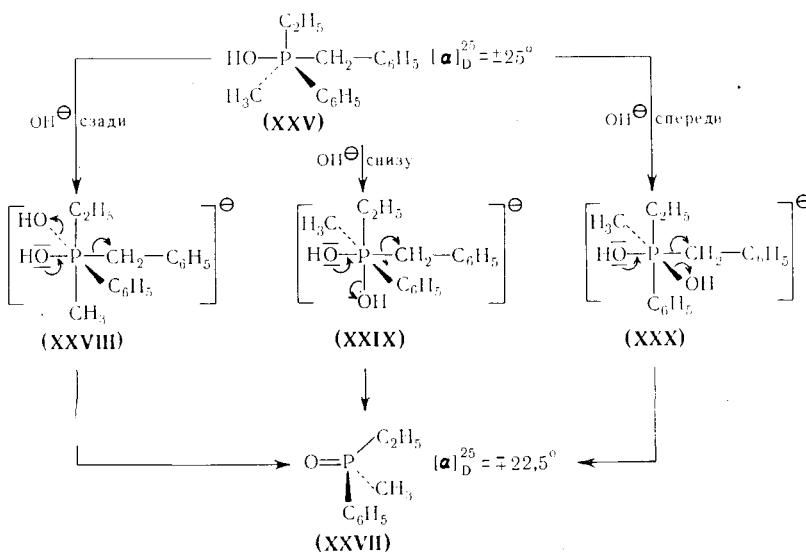
Вследствие этого присоединение иона гидроксила к атому фосфора иона фосфония дает нейтральный фосфоран (XXV), а последний, будучи депротонированным вторым гидроксильным ионом, образует неустойчивый анион (XXVI). Катализитическое действие воды заставляет последний терять анион бензила, который стабилизируется, давая толуол, и тогда выделяется окись фосфина (XXIV).

Поскольку здесь имеет место количественная инверсия (100%), стерически процесс следующих друг за другом этапов может быть представлен так:



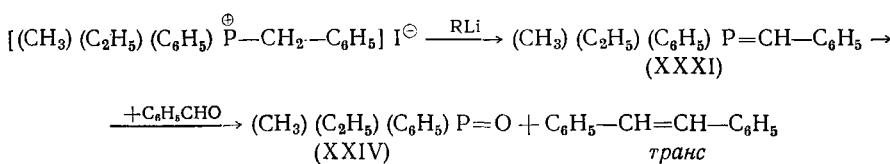
В принципе, можно ожидать, что ион гидроксила атакует центральный атом фосфора с других сторон тетраэдра. Но так как анион бензила, стабилизированный резонансом, гораздо легче диссоциирует, чем анион метила, этила или фенила, именно от этой промежуточной стадии и зависит механизм реакции. Атаки, идущие со стороны граней тетраэдра, привели бы к частичной рацемизации конечных продуктов.

Хотя этот механизм реакции и является общепринятым, существует еще второй, который, по нашему мнению, может явиться предметом дискуссии. Прежде всего, как мы только что говорили, ион гидроксила присоединяется к катиону фосфония, чтобы образовать то же самое промежуточное соединение (XXV) с пятивалентным фосфором. Но второй ион гидроксила присоединяется, чтобы образовать соответствующий одинственный комплекс (XXVII). Действительно, поскольку второй гидроксильный ион может атаковать с трех граней основания тригональной билирамиды фосфора, получаются три стереоизомерных аниона (XXVIII), (XXIX) и (XXX), имеющие октаэдрическую конфигурацию:



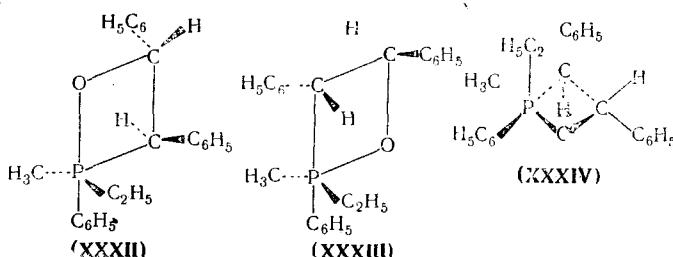
Итак, мы знаем, что все группы, связанные в ониевые комплексы, анионно активны. С другой стороны, ион бензила отделяется легче, чем любой другой из трех углеводородов, из-за своей резонансной устойчивости. Следовательно, ясно, что гидроксильная группа у одной из вершин октаэдра с помощью второй гидроксильной группы у фосфора перемещает анион бензила к другому краю октаэдра в направлении стрелок. Одновременно образуется двойная связь фосфор — кислород — в результате удаления второй, экваториальной гидроксильной группы. Все три промежуточные соединения, о которых идет речь, дают одну и ту же окись фосфина (XXIV), группы которой расположены в порядке, обратном порядку групп исходной соли фосфония.

Независимо от интерпретации, которая была дана процессу разложения соли фосфония, катализированному основанием, можно отметить, что речь здесь идет о стереоспецифической реакции, дающей окись метилэтилфенилфосфина (XXIV)^{19, 20}, которая имеет специфическое вращение $\pm 22.5^\circ$.



Равно интересно отметить, что илид (XXXI), полученный из каждой оптически активной соли фосфония, стереоспецифично реагирует с бензальдегидом во время реакции олефинирования карбопильного соединения, образуя окись этилметилфенилфосфина (XXIV) и *транс*-стильбен (96%). Здесь вращение окиси фосфина составляло $\pm 21,5^\circ$, в противоположность окиси фосфина, полученного с едким натром.

Трудно сказать, являются ли первые фазы реакции, показанные Мак Ивеном на тригональных пирамидальных или тетрагональных конфигурациях, истинно промежуточными или только переходными состояниями (XXXII), (XXXIII) и (XXXIV)¹⁹⁻²²:



Но эта неуверенность никоим образом не влияет на наши рассуждения относительно стереохимии. В соответствии с данными Хааке и Вестхаймера, мы утверждаем, что упомянутые переходные состояния являются более вероятными и что реакция в этом случае протекает с полным сохранением конфигурации, давая продукты, полученные после олефинирования карбонильного соединения. Опыт это подтверждает. Поскольку фенильные группы из-за большого объема преимущественно стремятся занять *транс*-положение в системах с промежуточным тетрагональным ядром, в некоторых условиях мы нашли избыток *транс*-стильбена.

Этим последним замечанием я и кончу. Я не сомневаюсь, что некоторые аспекты проблемы, о которой шла речь, еще не полностью освещены, даже запутаны. Это и не удивительно, если вспомнить, что химия пятивалентного фосфора существует всего лишь около 15 лет. Следовательно, наши исследования в этой области только начинаются. И именно эти еще не точно определенные гипотезы стимулируют дискуссию и открывают путь к многочисленным исследованиям, некоторые из которых ведутся в настоящее время в наших лабораториях в Гейдельберге.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Wittig, M. Rieber, Ann., **562**, 187 (1949).
 2. G. Wittig, K. Clauss, Там же, **577**, 26 (1952).
 3. G. Wittig, K. Clauss, Там же, **578**, 136 (1952).
 4. G. Wittig, G. Geissler, Там же, **580**, 44 (1953).
 5. U. Schölkopf, Angew. Chem., **71**, 260 (1959).
 6. S. Trippett, Quart. Rev., **17**, 406 (1963).
 7. G. E. Kimball, J. Chem. Phys., **8**, 188 (1940).
 8. P.-J. Wheatley (частное сообщение).
 9. P.-J. Wheatley, J. Chem. Soc., **1964**, 3718.
 10. J. Weiss (частное сообщение).
 11. G. Wittig, H. Matzura, Angew. Chem., **76**, 187 (1964).
 12. G. Wittig, H. Matzura, Angew. Chem., intren. Edit., **3**, 231 (1964).
 13. H. Matzura, Dissertation, Heidelberg, 1964.
 14. G. Wittig, A. Maegcker, Chem. Ber., **97**, 747 (1964).
 15. G. Wittig, E. Kochendörfer, Там же, **97**, 741 (1964).
 16. D. Hellwinkel, Там же, **98**, 576 (1965).
 17. D. Hellwinkel, Heidelberg, 1964.
 18. G. Wittig, D. Hellwinkel, Chem. Ber., **97**, 769 (1964).
 19. W. E. McEwen et al., J. Amer. Chem. Soc., **86**, 2378 (1964).
 20. A. Blaude-Font, C. A. Van der Werf, W. E. McEwen, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 2396 (1960).
 21. G. Wittig, W. Böll, Chem. Ber., **95**, 2529 (1962).
 22. P. C. Haake, F. H. Westheimer, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1102 (1961).