

УСПЕХИ ХИМИИ

т. XXXVII

1968 г.

Вып. 9

УДК 547.241

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ ПРИ АТОМЕ ФОСФОРА

В. К. Промоненков и С. З. Ивин

Обзор освещает вопросы, связанные с синтезом, химическими свойствами и применением ФОС с непредельными радикалами при гетероатоме. Систематизированы методы получения веществ, отмечены особенности и границы применимости синтетических способов в соответствии с разнообразием структур рассматриваемых продуктов. В главе о свойствах соединений рассмотрены закономерности реакций присоединения нуклеофильных агентов, взаимодействия с веществами, склонными к гомолизу, некоторые перегруппировки, конденсации и другие процессы. Отмечена практическая значимость соединений с непредельными радикалами при атоме фосфора. Библиография — 344 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1577
II. Получение соединений с непредельными радикалами при атоме фосфора	1577
III. Свойства соединений с непредельными радикалами при атоме фосфора	1587

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние годы химия фосфорорганических соединений получила значительное развитие. Синтезировано большое количество веществ, имеющих важное практическое значение. В этом плане соединения с непредельными радикалами при атоме фосфора представляют вполне оправданный интерес в силу большого разнообразия их химических свойств. Уже сейчас на их основе получены негорючие и самозатухающие полимеры, эффективные препараты с разнообразным физиологическим действием и т. п.

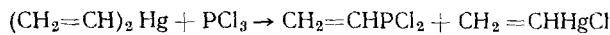
В настоящее время публикации, охватывающие основные направления таких работ отсутствуют, и предлагаемый обзор — попытка восполнить этот пробел. В обзоре рассматриваются два раздела: способы получения алкенильных соединений фосфора и их реакционная способность, обсуждаются литературные данные опубликованные до середины 1966 г.

II. ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ ПРИ АТОМЕ ФОСФОРА

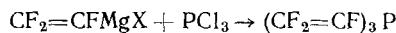
Соединения рассматриваемого типа были синтезированы около 50 лет назад при исследовании реакции пятихлористого фосфора с олефинами, однако основные методы получения этих соединений разработаны в течение последних 20 лет.

1. Взаимодействие галоидпроизводных фосфора с металлалкилами

Этот метод синтеза рассматриваемых веществ начал разрабатываться совсем недавно и относится в основном к получению соединений трехвалентного фосфора. В 1959 г. Кеш и Стоун провели винилирование треххлористого фосфора дивинилртутью¹:



Выход винилдихлорфосфина составил 50%; соединение оказалось очень чувствительным к воздуху и влаге. Аналогичную реакцию с перфторвинильными производными осуществили Стерлин и Куняняц с сотр.²:



Подобные способы предложены в патентах Фостера^{3, 4} и Федера⁵. В 1960 г. Левитт с сотр. синтезировали циклические соединения фосфора, исходя из дилитиевых производных и фенилдихлорфосфина^{6, 7}.

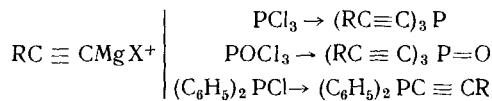
Далее укажем на работы Рабиновича⁸, Майера⁹ и Цайса¹⁰ по дальнейшему совершенствованию метода и изучению свойств этих соединений.

Кабачник, Чжан Жун-юй^{11, 12} и Разумов¹³ распространяли эти реакции на диалкил- и диалкоксихлорфосфина.

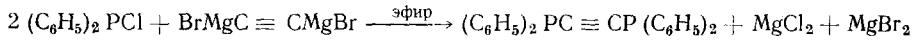
Возможны также обменные реакции алкил(арил)магнийгалогенидов с непредельными фосфинами¹⁴:



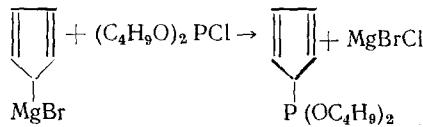
Аналогичные реакции могут быть проведены и с металлическими производными ацетиленов. Например, Ходкевич с сотр. изучили следующие реакции алкинилмагнийгалогенидов:



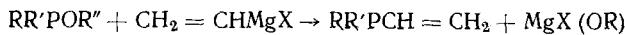
Кабачник с сотр. осуществили подобные превращения с диалкилхлорфосфитами¹⁷, Мартина и Петров — с диалкилхлорфосфинами¹⁸. Выход алкильных производных составляет 50—70%^{19—23}. Интересны работы Гартмана с сотр.^{24, 25} и Малера²⁶, получивших ацетиленовые дифосфины:



Кабачник и Цветков установили, что метод может быть применен для синтеза соединений фосфора с циклическими непредельными радикалами, например, производных циклопентадиена, индена и флуорена^{27—29}:

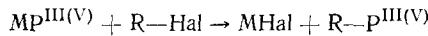


Вместо хлорфосфитов в некоторых случаях в реакцию с магнийорганическими соединениями могут вступать алкоксипроизводные³⁰:



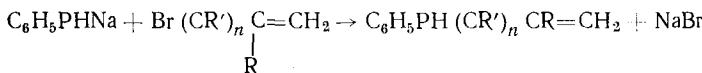
2. Взаимодействие металлических производных фосфора с галоидалкилами

Второй способ получения непредельных соединений фосфора основан на реакции:

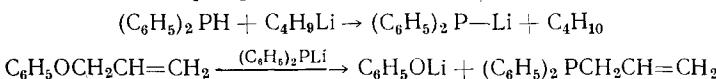


где M — щелочной металл, Hal — атом галогена.

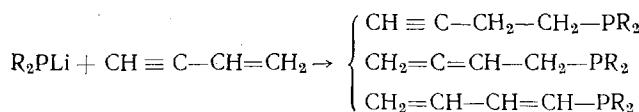
Реакции металлических производных фосфинов с галоидалкилами идут в инертной среде в широком интервале температур³¹⁻³³:



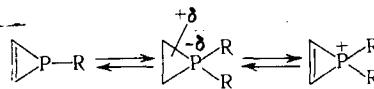
Интересным является деалкилирование вторичным фосфатид-ионом, приводящее к алкенилфосфинам³⁴:



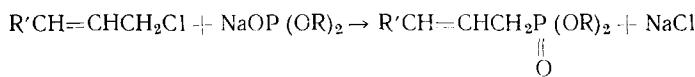
Литийфосфиды реагируют с ацетиленами^{35, 36}, образуя продукты присоединения:



В некоторых работах обсуждается возможность существования трехчленных структур с фосфором в качестве гетероатома^{37, 38}, типа:

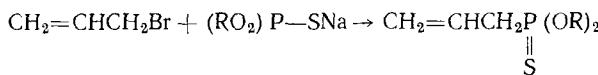


и других промежуточных алкенильных производных фосфора³⁹. Разновидностью рассматриваемого способа получения фосфорорганических соединений с непредельными радикалами при атоме фосфора является реакция Михаэлиса — Беккера. При взаимодействии непредельных галоидных алкилов с солями щелочных металлов диалкилфосфористых кислот образуются алкенилфосфонаты^{40, 41}:



Метод Михаэлиса — Беккера позволяет получать те же вещества, что и перегруппировка Арбузова, хотя и не является столь универсальным вследствие протекания во многих случаях побочных реакций, например аллильных перегруппировок^{42, 43}. Выход эфиров алкенилфосфоновых кислот по Михаэлису — Беккеру также обычно ниже, чем по Арбузову. Тем не менее этим способом получены разнообразные алкенилфосфонаты: аллил-⁴⁴, бутенил-⁴⁵, бутоксипентенил-⁴³, циклоалкенил-⁴⁶⁻⁴⁸ и другие⁴⁹⁻⁵³.

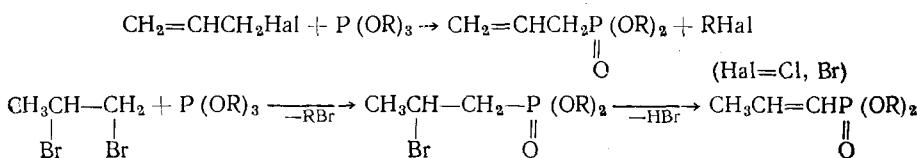
Вместо диэтилфосфористого натрия в этой реакции может быть использован диэтилтиофосфористый натрий^{43, 44}:



В этом случае практически отсутствуют дифосфонопроизводные, являющиеся продуктами последующей конденсации диалкилфосфитов с образующимися алкенилфосфонатами^{54, 55}.

3. Перегруппировка Арбузова

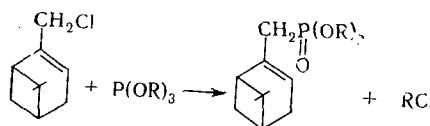
Наиболее универсальный метод синтеза фосфорорганических соединений — перегруппировка Арбузова — оказывается применимым и для получения соединений с непредельными радикалами при атоме фосфора. В качестве исходных используют или алкенилгалогениды или полигалоидалкилы; в последнем случае продукты перегруппировки подвергают дегидрогалоидированию^{56—59}.



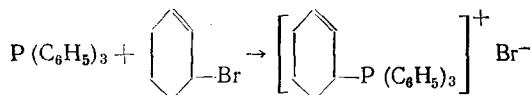
Скорость процесса зависит от ряда причин — температуры, соотношения реагентов, характера галоидного алкила, а также строения исходного трехвалентного соединения фосфора. Лиорбер и Разумов нашли, что эфиры аллилфосфонистой кислоты вступают в перегруппировку Арбузова значительно легче, чем эфиры алкил- и винилфосфонистых кислот. Таким образом, в зависимости от характера радикала, соединенного с фосфором, соединения трехвалентного фосфора могут быть расположены в следующий ряд⁶⁰:



В реакцию Арбузова хорошо вступают некоторые высшие алкилгалогениды^{61—63}:

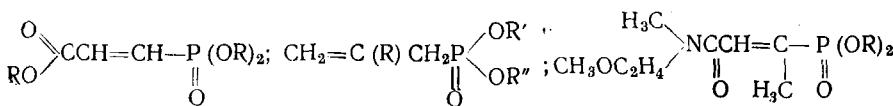


При реакции с триарилфосфинами образуются фосфонийгалогениды^{64—67}:

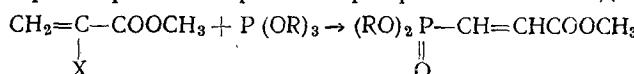


Если в качестве галоидного алкила брать α -галоидкетоны, перегруппировка может носить более глубокий характер^{67—69}.

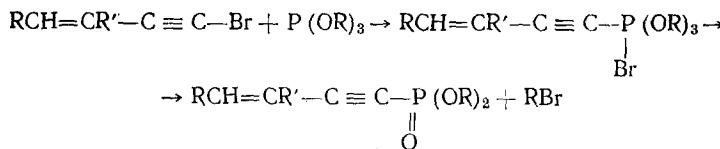
В настоящее время перегруппировка Арбузова является широко разработанным методом синтеза алкенилфосфонатов, позволяющим получать весьма сложные соединения, например^{70—74}:



Очень интересна реакция триалкилфосфитов с α -галоидакрилатами⁷⁵:

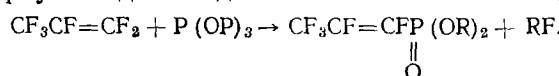


Ионин и Петров нашли, что перегруппировку Арбузова можно распространить на галоидацетилены^{76, 77}:

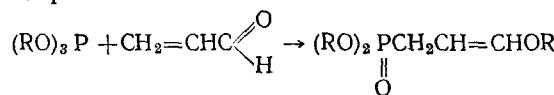


Особенно легко такие перегруппировки протекают в случае, если ацетиленовая связь сопряжена с кратной связью или с бензольным ядром^{78, 79}.

Киунянц с сотр. показали, что в реакцию с триалкилфосфитами могут вступать перфторолефины⁸⁰⁻⁸⁴, что является первым примером перегруппировки Арбузова для соединений с «ванильным» галоидом:

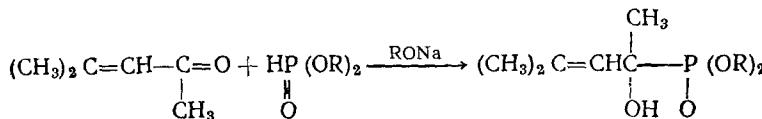


По схеме перегруппировки Арбузова триалкилфосфиты реагируют и с α, β -ненасыщенными карбонильными соединениями⁸⁵⁻⁸⁸, реакция протекает весьма специфично:

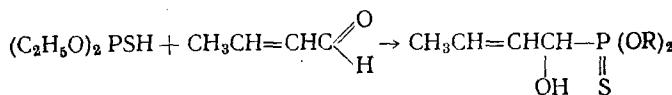


4. Реакции присоединения диалкилфосфитов

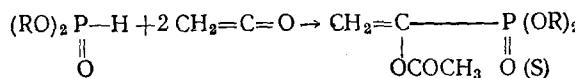
Очень своеобразными и, как правило, простыми в препаративном отношении оказываются способы получения алкенилфосфонатов на основе различных реакций диалкилфосфитов. Так, Абрамов, Пудовик и др. нашли, что диалкилфосфиты легко реагируют с непредельными карбонильными соединениями с образованием производных α -оксиаллилфосфоновой кислоты⁸⁹⁻⁹³



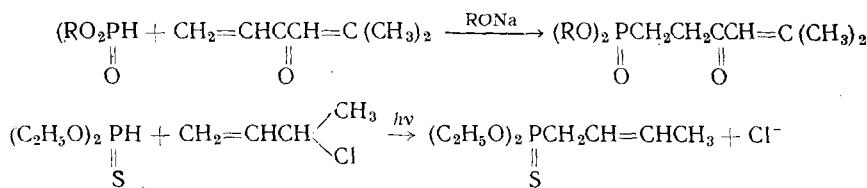
Аналогично реагируют и диалкилтиофосфиты⁹⁴:



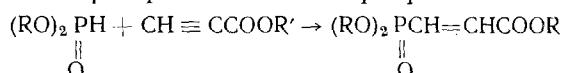
При реакции с кетоном образуются эфиры α -ацетоксивинилфосфоновой кислоты⁹⁵⁻⁹⁷:



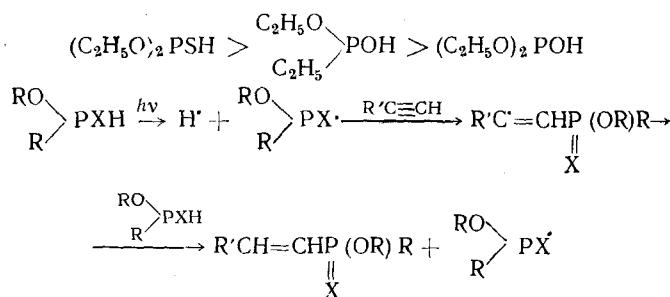
Пудовик с сотр. нашли, что диалкилфосфиты легко присоединяются к некоторым α, β -непредельным карбонильным соединениям, давая алкинилфосфонаты⁹⁸⁻¹⁰⁵:



Выход продуктов составляет 50—70%. С производными пропиоловой кислоты получаются β -карбалкоксивинилфосфонаты¹⁰⁶:

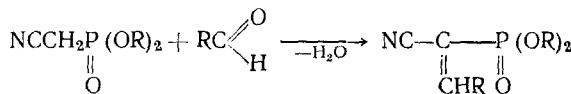


Пудовик с сотр. показали, что реакции диалкилфосфористых кислот с некоторыми ацетиленами могут проходить по радикальному механизму. Присоединение идет против правила Марковникова; скорость процесса уменьшается в ряду ¹⁰⁵:

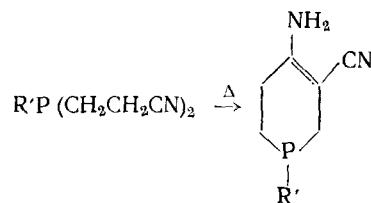


5. Некоторые особые методы получения алкенилфосфонатов

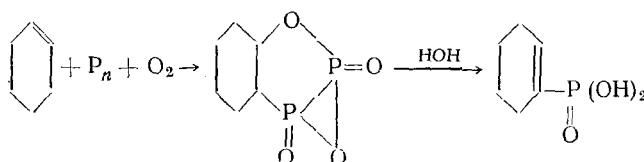
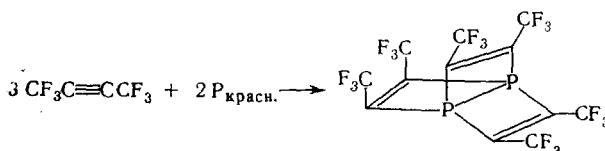
По данным Кириллова и Петрова, нитрил фосфонуксусной кислоты вступает в конденсацию Кновенагеля¹⁰⁷:



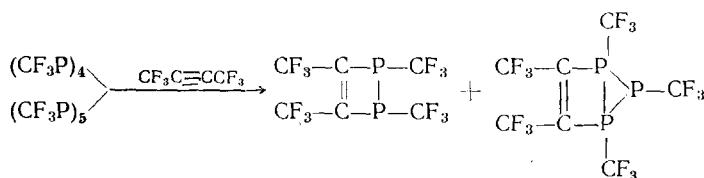
Алкил-бис (β -цианэтил)-фосфины в кипящем толуоле претерпевают изомеризацию в фосфорины ¹⁰⁸⁻¹¹¹:



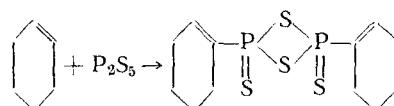
Некоторые циклические алкенилфосфины могут быть получены на основе элементарного фосфора¹¹²⁻¹¹⁴:

или ^{115, 116}

Аналогичные полифосфиновые гетероциклы образуются с высокими выходами при нагревании тетра- и пента(трифторметил)-фосфинов с симм-гексафтторбутином ¹¹⁷:

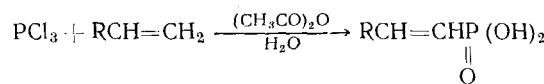


Своеобразные алкенильные структуры образуются при взаимодействии пятисернистого фосфора с олефинами ^{118, 119}:

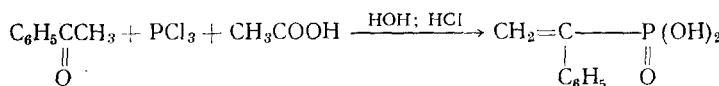


6. Реакции с использованием треххлористого фосфора

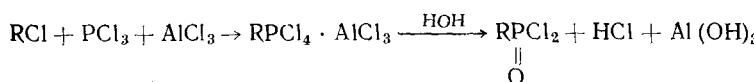
Значительное число работ посвящено изучению вопроса о возможности использования треххлористого фосфора для получения соединений с C—P-связью, в том числе и алкенилфосфонатов. Чаще всего второй компонентой являются олефины ¹²⁰:



Иногда в реакцию вводят кетоны ^{121–125}:

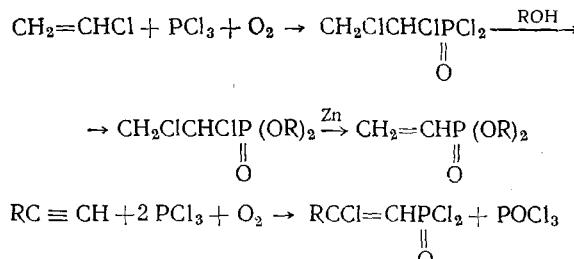


Киннер, Перрен и другие исследователи успешно использовали в этих процессах комплексообразующую способность хлористого алюминия ^{126, 127}:

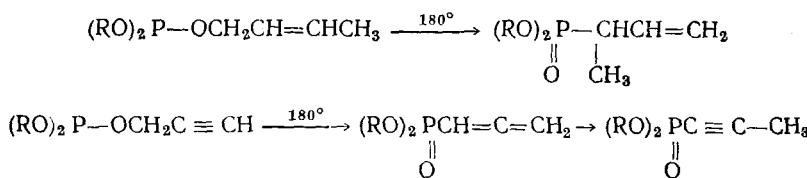


где R — алкенил.

Большая серия работ Соборовского, Зиновьева и сотр. касается окислительного хлорфосфинирования углеводородов, в том числе непредельных, что делает некоторые алкенилфосфонаты весьма доступными¹²⁸⁻¹³⁴:



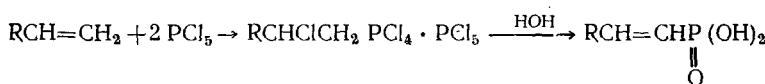
В последнее время найден и успешно разрабатывается способ получения алкенилфосфонатов термической (так называемой «псевдокляйзеновской») перегруппировкой различных эфиров фосфористой кислоты, прежде всего аллиловых и пропаргиловых¹³⁵⁻¹⁴⁰:



Предложен возможный механизм изомеризации^{139, 140}.

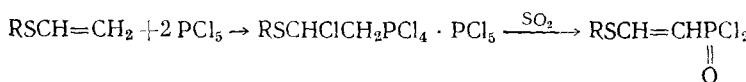
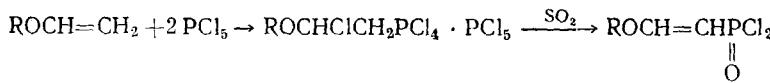
7. Реакции пятихлористого фосфора и его производных с непредельными соединениями

Наиболее известным и разработанным способом получения различных соединений с алкениловыми радикалами при фосфоре является взаимодействие пятихлористого фосфора с олефинами. Еще в 1894 г. Марш и Гарднер сообщили^{141, 142}, что камfen вступает в реакцию с PCl_5 с образованием продукта, дающего после гидролиза камфенилфосфоновую кислоту. Позднее были описаны реакции пятихлористого фосфора со стиролом, изобутиленом и другими ненасыщенными углеводородами, и найдено, что процесс идет лучше с несимметричными полярными системами; при этом PCl_4 -группа идет к более гидрогенизированному атому углерода, а хлор — к менее гидрогенизированному^{143, 144}. Бергман и Бонди отмечали, что для получения хороших выходов необходим по меньшей мере двойной избыток PCl_5 ¹⁴⁵⁻¹⁴⁷:



Оказалось, что обработку промежуточно образующихся комплексов можно проводить не только водой в различных условиях¹⁴⁸⁻¹⁵⁰, но и пятисернистым фосфором^{151, 152}, серой¹⁵²⁻¹⁵⁵, сероводородом¹⁵⁶⁻¹⁵⁹, селенистым водородом¹⁶⁰, элементарным фосфором^{151, 158} или термически^{151, 159}. Выход получаемых таким путем хлорангидридов или тиохлорангидридов алкенилфосфоновых кислот лежит в пределах 60—80%. Метод был успешно распространен на различные производные стирола^{148, 161-163}, диеновые углеводороды¹⁶⁴⁻¹⁶⁶ и ацетилены^{148, 167-172}.

Установлено, что в зависимости от строения исходного диена и условий реакции присоединение пятихлористого фосфора может идти как в 1,2-^{153, 173}, так и в 1,4-положения ¹⁷⁴. Анисимов, Несмеянов, Колобова и др. широко распространяли реакции пятихлористого фосфора на алкилвиниловые ¹⁷⁵⁻¹⁷⁸ и алкилтиониниловые ^{179, 180} эфиры:

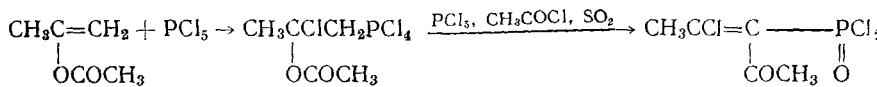


Было найдено, что присоединение PCl_5 , как это видно из вышеприведенных уравнений, происходит по правилу Марковникова ¹⁷⁸⁻¹⁸²; циклоалкениловые эфиры реагируют аналогично ^{183, 184}.

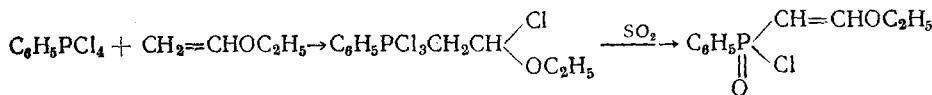
Обработка промежуточно образующихся комплексов элементарным фосфором привлекает сейчас все большее внимание как удобный метод получения α, β -непредельных фосфинов ^{185, 186}:



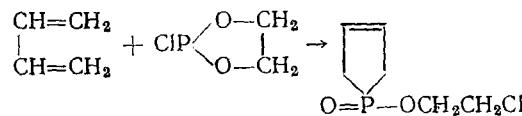
Как нашли Луценко, Кириллов и др., к большому разнообразию продуктов приводит взаимодействие пятихлористого фосфора со сложными эфирами енолов. В качестве продуктов могут быть выделены различные замещенные алкенилфосфонаты ¹⁸⁷⁻¹⁹²:



Кроме пятихлористого фосфора к олефинам, особенно диенам, могут присоединяться другие производные пятивалентного фосфора, прежде всего алкил- и арилтетрахлорфосфины ¹⁹³⁻¹⁹⁶:



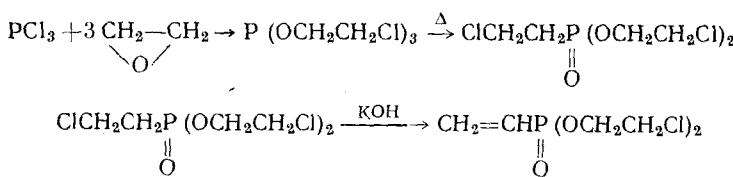
В последнее время обнаружено, что к диенам с большой легкостью могут присоединяться некоторые производные трехвалентного фосфора, прежде всего треххлористый ^{197, 198} и трехбромистый ¹⁹⁹⁻²⁰¹ фосфор, алкил- и арилгалоидфосфины ^{202, 203}, алкил- и арилгалоидфосфиты ²⁰⁴⁻²¹², например



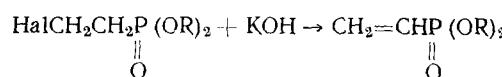
8. Отщепление воды и кислот от предельных фосфорорганических соединений

Завершая обзор методов получения соединений с непредельными радикалами при атоме фосфора, остановимся на различных способах отщепления элементов воды и кислот от предельных фосфорорганических соединений. Этому вопросу в литературе уделяется большое внимание.

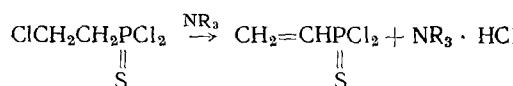
Дело в том, что различного вида β -галоидфосфонаты в настоящее время являются одними из самых широко доступных фосфорорганических веществ и получаются, как правило, взаимодействием галогенидов фосфора или их производных с окисями алкиленов с последующей термической изомеризацией²¹³⁻²¹⁸:



В качестве дегидрогалоидирующих средств могут быть использованы самые различные агенты основного характера, и прежде всего водные или водноспиртовые растворы щелочей^{213—225}.

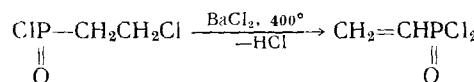


Вторыми по широте применения в качестве дегидрогалоидирующих средств являются третичные амины, в особенности триэтиламин. В этом случае в реакцию могут быть введены и галоидангидриды 218, 225:

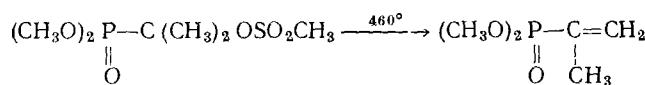


В качестве дегалоидирующих агентов можно использовать ацетаты щелочных металлов²²⁶⁻²³⁰, соду²³¹, трет.-бутилат калия²²⁷, гидриды щелочных металлов²²¹ и активированный уголь²³²⁻²³⁴.

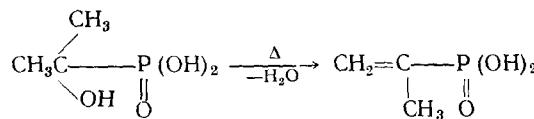
Термическое отщепление галоидводородов, прежде всего хлористого водорода, применимо к сравнительно узкому кругу веществ, но является перспективным в технологическом отношении и сейчас эффективно разрабатывается²³⁵⁻²⁴¹.



Отщепление элементов негалоидоводородных кислот проходит менее полно и часто сопровождается побочными процессами^{97, 242}:



Еще менее разработана термическая дегидратация, хотя имеются некоторые обнадеживающие результаты, показывающие, что в принципе такой процесс возможен ^{243, 244}.



В целом метод синтеза фосфорорганических структур с непредельными радикалами при гетероатоме посредством отщепления элементов кислот в настоящее время наиболее широко употребим как в лабораторной, так и в промышленной практике^{242, 245-254}.

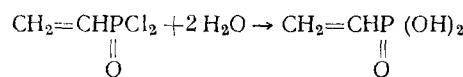
III. СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ ПРИ АТОМЕ ФОСФОРА

1. Реакции, не затрагивающие непредельную связь

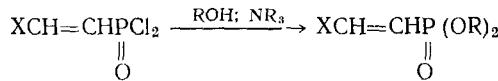
а. Синтез эфиров, тиоэфиров амидов

Следует отметить, что если способы получения рассматриваемых соединений разработаны сравнительно полно, то их химические свойства обследованы в гораздо меньшей степени. Изучению подверглись лишь обменные реакции галоидангидридов алкенилфосфоновых кислот, некоторые реакции нуклеофильного присоединения и склонность к полимеризации. В очень небольшой степени изучены процессы окисления и восстановления и некоторые специфические перегруппировки и конденсации.

При гидролизе галоидангидридов алкенилфосфоновых кислот образуются непредельные фосфоновые кислоты^{255, 156}:

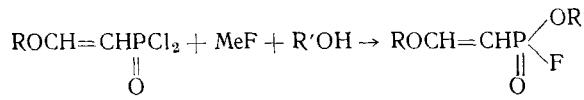


Эфиры этих кислот чаще всего получают из их хлорангидридов и спиртов в инертном растворителе; в качестве акцепторов хлористого водорода применяют различные третичные амины²⁵⁷⁻²⁶⁷:

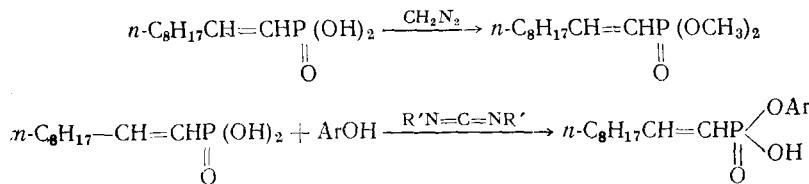


где X=H, Alk, Hal, SR и т. д.

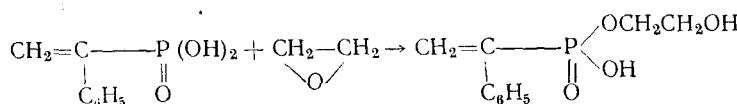
Выходы эфиров, получаемых этими способами, составляют 40—60 %. Некоторые эфирофторангидриды могут быть получены одновременным действием на дихлорид спирта и фторида металла²⁶⁸:



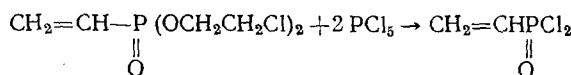
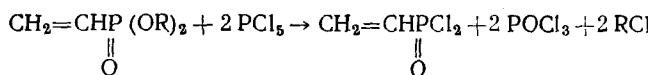
Высшие непредельные фосфоновые кислоты этерефицируются диазометаном, а также спиртами и фенолами в присутствии карбодиимида²⁶⁹:



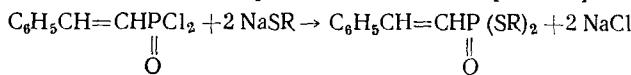
Ивин с сотр. показали, что некоторые высшие алкенилфосфоновые кислоты реагируют с α -окисями олефинов с образованием моно- β -оксигалкиловых эфиров²⁷⁰:



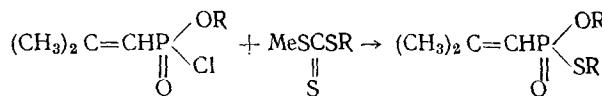
Возможна обратная реакция — взаимодействие алкиленфосфонатов с пятихлористым фосфором^{256, 268}:



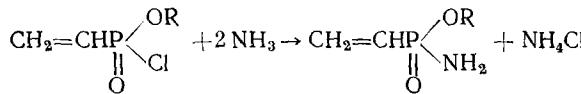
Тиоэфиры алкенилфосфоновых кислот получаются с хорошими выходами при взаимодействии меркаптидов с дихлорангидридами²⁷¹⁻²⁷⁴:



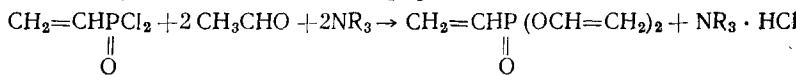
К аналогичному результату приводит реакция с солями алкилтритиоугольной кислоты²⁷⁴:



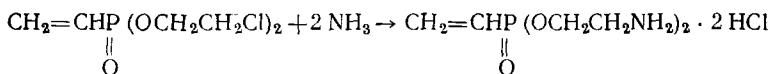
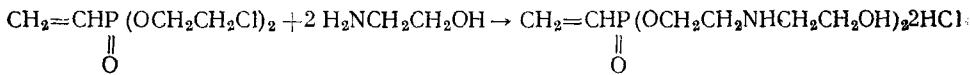
При взаимодействии дихлорангидридов с аммиаком и аминами образуются амиды алкенилфосфоновых кислот²⁷⁵⁻²⁷⁹:



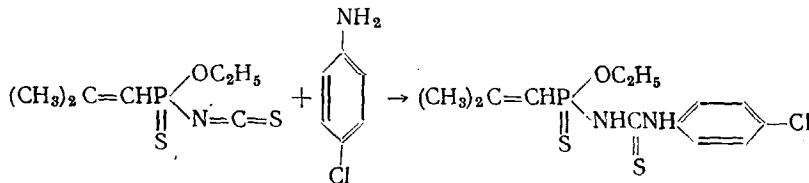
Гефтер, Кабачник и др. распространили на алкенилфосфонаты общий метод получения виниловых эфиров^{280, 281}:



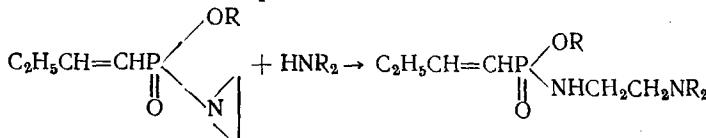
При наличии атомов галоида в предельном радикале возможен их обмен на аминогруппы, группы NR_2 и т. п.²⁸²:



Тиоцианаты алкенилфосфонатов вступают во все характерные для них превращения²⁸³:

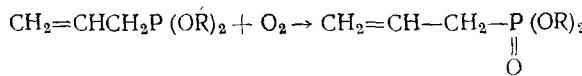


Этиленимиды довольно легко расщепляются соединениями, содержащими подвижный атом водорода²⁸⁴:

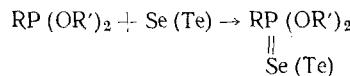


б. Реакции окисления и восстановления

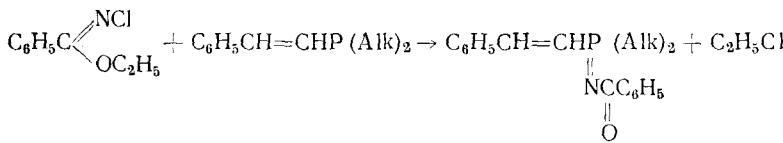
Реакции окисления и восстановления соединений с непредельными радикалами при атоме фосфора исследованы очень мало. Причем, если окисление различных трехвалентных структур кислородом, серой, селеном и теллуром известно хотя бы в принципе, то работ по восстановлению почти нет. Наиболее изучено окисление трехвалентных соединений кислородом⁸⁻¹³. Этот процесс, идущий, как правило, очень легко, начинается иногда при простом контакте вещества с кислородом воздуха:



Присоединение серы, селена и теллура происходит в гораздо более жестких условиях^{12-16, 19-22, 285}:

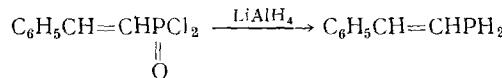


К реакциям окисления следует отнести взаимодействие третичных непредельных фосфинов с хлориминоэфирами²⁸⁶:

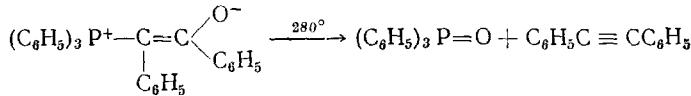


Окисление озоном рассматриваемых соединений занимает особое место. Эта реакция, как и для обычных олефинов, вызывает глубокую деструкцию молекулы, приводящую, в зависимости от условий ее проведения, к карбонильным соединениям или кислотам^{96, 173}.

В качестве восстанавливающего агента можно использовать алюмогидрид лития, так как непредельная связь в процессе восстановления сохраняется^{287, 288}:



При пиролизе некоторых алкенилфосфонатов происходит деструкция молекулы по связи $\text{C}-\text{P}$ ²⁸⁹:

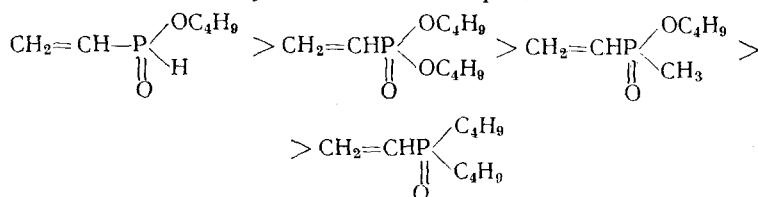


2. Реакции по кратной связи

а. Нуклеофильное присоединение

Специфика алкенилфосфонатов начинает проявляться при изучении различных реакций по ненасыщенным связям. Некоторым аспектам этих взаимодействий и их систематике посвящены обзоры Кабачника²⁹⁰, Гефтера²⁹¹ и Пудовика⁵⁴. В обзоре Кабачника разбираются общие свойства фосфорорганических соединений с винильными радикалами и обсуждается проблема сопряжения непредельной связи с атомами трех- и пятивалентного фосфора. Автор приходит к выводу, что хотя такие физи-

ко-химические методы, как ИК и УФ спектроскопия и расчеты молекулярных рефракций, не подтверждают наличие сопряжения, данные, полученные методом ЭПР свидетельствуют о наличии сопряжения. Об этом же свидетельствует вся гамма химических свойств. Например, с очень большой легкостью идут реакции присоединения различных нуклеофильных агентов по двойной связи FOC , причем протон всегда идет в α -положение к фосфорильной группе. По убывающей способности к такому присоединению вещества располагаются в ряд ²⁹²⁻²⁹⁴:



К первому члену ряда присоединение идет бурно, с большим выделением тепла, в то время как присоединение к последнему требует продолжительного нагревания. Это связано с увеличением положительного индуктивного эффекта заместителей при атоме фосфора. Поэтому присоединение электрофильных агентов должно описываться обратными закономерностями — наиболее реакционноспособным будет дибутилванилфосфиноксид.

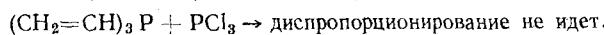
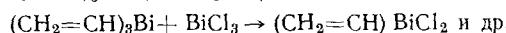
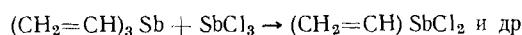
В случае соединений трехвалентного фосфора типа $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{R})_2$ присоединение нуклеофильной группы также происходит в β -положение, хотя индуктивный эффект должен приводить к α -присоединению. Здесь, очевидно, сказывается конъюгативное участие d -орбит и атома фосфора, подобно тому, как это имеет место в винилсиланах ²⁹⁵⁻²⁹⁷:



В соответствии со сказанным, диалкиламиды винилфосфоновой кислоты почти полностью теряют способность присоединять нуклеофилы, но легко присоединяют электрофильные агенты — хлор и бром. Если бы здесь действовал только индуктивный эффект, диалкиламидовинилфосфонаты присоединяли бы реагенты типа $\text{X}-\text{H}$ также легко как и третичные фосфиноксиды.

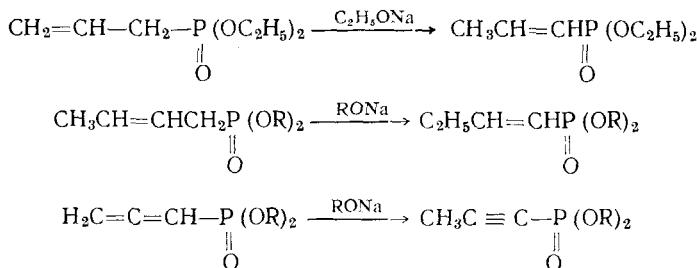
Относительные силы сопряжения следует сказать, что так как винильные соединения четырехкоординационного фосфора присоединяют нуклеофильные агенты и полимеризуются труднее, чем соответствующие карбонильные соединения, следовательно, сопряжение гетероатома с двойной связью здесь слабее. На основе определения дипольных моментов найдено, что сопряжение фосфора с тройной связью проявляется несколько больше, чем с двойной ²⁹⁸.

Из общих свойств соединений с непредельными радикалами при атоме фосфора следует отметить также их неспособность вступать в реакции диспропорционирования, в отличие от аналогичных соединений сурьмы и висмута ²⁹⁹:

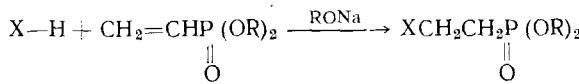


Определенного внимания заслуживают процессы изомеризации эфиров алкенилфосфоновых кислот в присутствии алкоголятов щелочных

металлов при нагревании. При этом соединения переходят в формы с наибольшим сопряжением непредельной связи³⁰⁰⁻³⁰²:

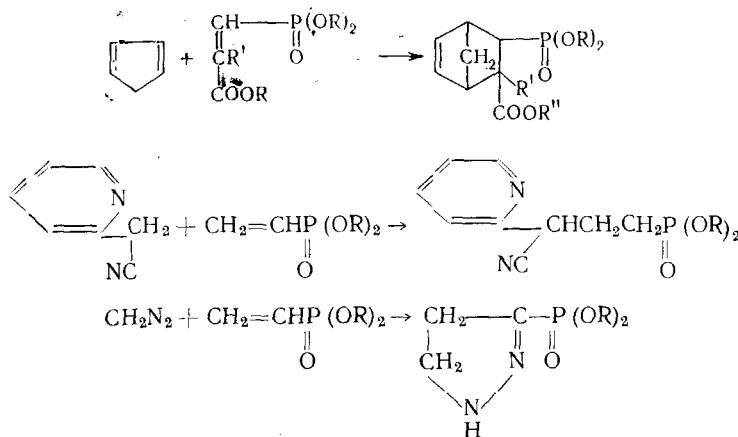


Теперь подробнее остановимся на различных примерах нуклеофильного присоединения к алкенилфосфонатам. Этот тип реакций изучен наиболее полно на производных винилфосфоновой кислоты и частично уже подвергался систематизации⁵⁴. Основные работы здесь выполнены Пудовиком, Кабачником и их сотр. Ввиду однозначности схемы протекания этих превращений Пудовик назвал их «фосфонэтилированием»⁵⁴, что очень правильно отражает суть данного вида конденсационного присоединения. Реакция легко протекает со спиртами³⁰³⁻³⁰⁵, сероводородом, меркаптанами и производными селена^{17, 297, 306-311}, аммиаком и аминами^{312, 313}, различными кислотами трехвалентного фосфора³¹⁴⁻³¹⁷, тиоуксусной кислотой³¹⁸, а также ацетуксусным и малоновым эфирами^{309, 310, 315, 319, 320}. Все реакции с реагентами типа X—H идут по единой схеме и, как правило, в присутствии алкоголятов щелочных металлов:



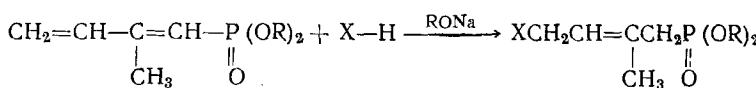
где X=OR, SR, SeAr, NR₂, P(O)(OR)₂, C(NO₂)₃ и т. д.

К этому же типу превращений относится диеновый синтез с винилфосфонатами, а также реакции с нитрилом и эфирами 2-пиридиликсусной кислоты³²¹ и диазометаном³²²:



В реакции нуклеофильного присоединения вступают также диенилфосфонаты, причем присоединение происходит преимущественно в поло-

жение 1,4^{127, 308, 323}:



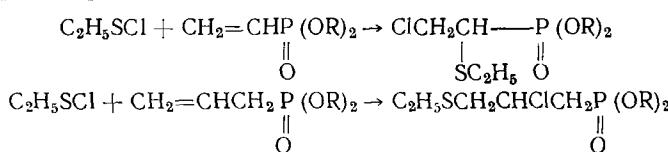
где $\text{X}=\text{SR, NR}_2, \text{P}(\text{S})(\text{OR})_2$

С этими же веществами возможен диеновый синтез, однако, в отличие от винилфосфонатов, они являются диеновой компонентой³²⁴.

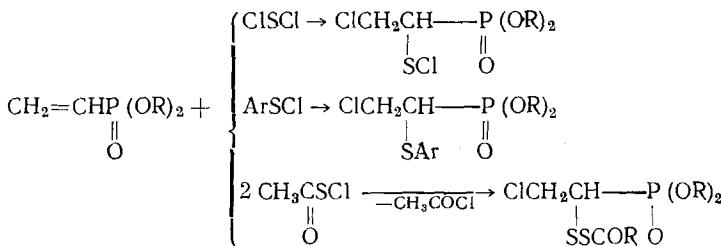
За последнее время реакции нуклеофильного присоединения были распространены на производные ацетоксивинилфосфоновой кислоты³²⁵, трифенилвинилфосфонийбромид^{326, 327}, алкинилфосфонаты³²⁸, винилфосфониты¹¹ и перфторалкенилфосфонаты^{78, 79, 283, 329, 330}.

б. Присоединение реагентов типа $\text{X}-\text{Hal}$

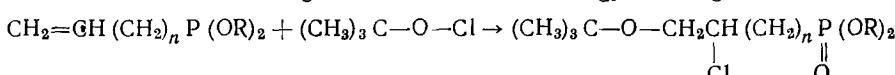
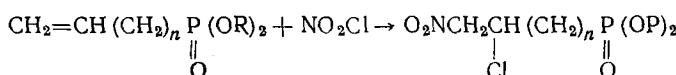
Присоединение к алкенилфосфонатам соединений с активной связью $\text{X}-\text{Hal}$ только начинают изучать, если не считать некоторых более ранних работ по хлорированию и бромированию этих соединений²⁹⁰. Шике и Шрадер в 1963 г. взяли патент на использование продуктов присоединения алкилсульфенхлоридов к винилфосфонатам³³¹. Одновременно и независимо от них аналогичные исследования провели Ивин с сотр.³³². Оказалось, что присоединение идет в соответствии с поляризацией молекулы сульфенхлорида, отвечающей формуле RS^+Cl^- :



Реакция была распространена на широкий круг алкенилфосфонатов и сульфенхлоридов. Дальнейшая разработка реакции показала, что в нее могут вступать такие производные серы, как арилсульфенхлориды, алкилдитиохлориды³³³, двуххлористая сера³³⁴ и ацетилдитиохлорид³³⁵:

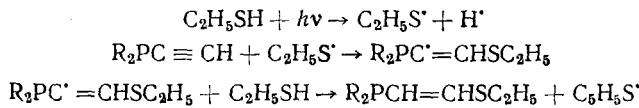


Аналогичные реакции были проведены на аллилфосфонатах. Далее было показано, что винил- и аллилфосфонаты реагируют с нитрилхлоридом и гипохлоритами^{336, 337}:



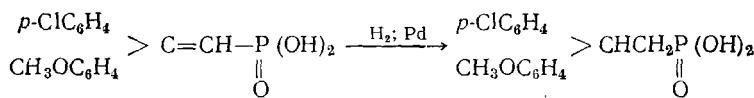
где $n=0,1$.

Строение продуктов присоединения доказывалось их дегидрохлорированием и озонированием образующихся непредельных соединений. С некоторыми алкинилфосфинами возможны реакции присоединения в присутствии инициаторов радикальных процессов^{19, 20}:

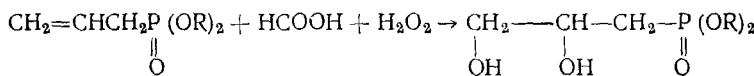


в. Реакции окисления и восстановления

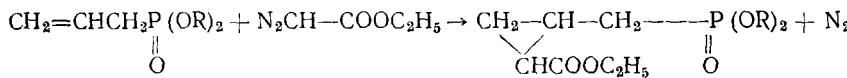
Показано, что водород в присутствии обычных катализаторов гидрирования, таких как платина, палладий, никель Ренея, гладко присоединяется по двойным связям, не затрагивая группы $\text{P}=\text{O}$ ³³⁸⁻³⁴⁰:



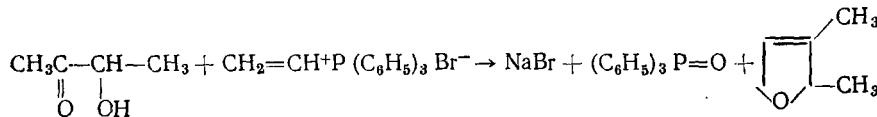
Розенталь и Гейер сделали удачную попытку окислить аллилфосфонаты по Байеру — Виллигеру³⁴¹:



Пудовик и Гареев нашли, что аллилфосфонаты, в отличие от винилфосфонатов, вступают в реакцию с диазоуксусным эфиром³⁴²:



Наконец, отметим найденную у трифенилфосфонийбромида способность образовывать циклы с α -оксикарбонильными соединениями при одновременном элиминировании трифенилфосфиноксида^{343, 344}:



ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kaesz, F. Stone, J. Org. Chem., **24**, 635 (1959).
2. Р. Н. Стерлин, Р. Д. Яценко, Л. Н. Пинкина, И. Л. Куняяц, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1991.
3. D. Foster, Ам. пат. 3048638 (1962); РЖХим., **1964**, 11Н92П.
4. D. Foster, С. А., **55**, 24566 (1961).
5. N. Feder, Англ. пат. 870425 (1961); С. А., **55**, 5034 (1961).
6. F. Leavitt, T. Mapel, F. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3163 (1959).
7. F. Leavitt, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5099 (1960).
8. R. Rabinowitz, J. Pollio, J. Org. Chem., **26**, 4623 (1961).
9. L. Maier, Tetrahedron Letters, **1959**, 1.
10. H. Zeies, Organometallic Chemistry, Reinhold, Corp., N. Y., Chapt. 3, 1960.
11. М. И. Кабачник, Чжан Жун-юй, Е. Н. Цветков, ЖОХ, **32**, 3351 (1962).
12. Чжан Жун-юй, В сб. Химия и применение фосфорорганических соединений, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 310.
13. А. И. Разумов, Б. Г. Лиорбер, ДАН, **135**, 1150 (1960).

14. Г. К. Федорова, А. В. Кирсанов, ЖОХ, **33**, 1011 (1963).
15. W. Chodkiewicz, P. Cadot, A. Willemart, С. р., **250**, 866 (1960).
16. J. Biliotte, G. Pourcelot, W. Chodkiewicz, Bull. Soc. chim. France, **1890** (1960).
17. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, Чжан Жун-юй, ДАН, **131**, 133 (1960).
18. И. А. Маретина, А. А. Петров, ЖОХ, **34**, 1685 (1964).
19. W. Voskuil, I. Agens, Rec. trav. chim., **81**, 993 (1962).
20. K. Issleib, G. Harzfeld, Ber., **95**, 268 (1962).
21. I. Chatt, Англ. пат. 859391 (1958); С. А., **55**, 23345 (1961).
22. C. Charrier, M. Simonini, W. Chodkiewicz, С. р., **238**, 1537 (1964).
23. С. Т. Иоффе, Усп. химии, **27**, 1010 (1958).
24. H. Hartmann, H. Fratzscher, Naturwiss., **51**, 213 (1964).
25. H. Hartmann, C. Berman, H. Czempik, Ztschr. anorg. Chem., **287**, 261 (1956).
26. E. Maler, Bull. Soc. chim. France, (4), **29**, 1071 (1921).
27. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, ДАН, **117**, 817 (1957).
28. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, ЖОХ, **30**, 3227 (1960).
29. Е. Н. Цветков, см.¹², стр. 156.
30. М. И. Кабачник, Чжан Жун-юй, Е. Н. Цветков, ДАН, **135**, 603 (1960).
31. A. Gagneg, Ам. пат. 3010999 (1961); РЖХим., **1963**, 8Н90П.
32. A. Gagneg, Ам. пат. 3011000 (1961); РЖХим., **1963**, 8Н91П.
33. E. Steininger, M. Sander, Angew. Chem., **75**, 88 (1963).
34. F. Mapp, M. Pragnell, Chem. a. Ind., **1964**, 1386.
35. А. А. Петров, В. А. Кормер, ЖОХ, **30**, 1056 (1960).
36. А. А. Петров, В. А. Кормер, ДАН, **132**, 1095 (1960).
37. М. Е. Вольпин, Д. Н. Курсанов, ЖОХ, **32**, 1137 (1962).
38. А. Н. Титов, М. В. Сизова, П. О. Гитель, ДАН, **159**, 385 (1964).
39. R. Hargreave, E. Iensen, Tetrahedron Letters, **1963**, 1801.
40. W. Rueeggberg, I. Cherpnick, I. Rose, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5336 (1950).
41. А. Н. Пудовик, Тезисы доклада на сессии ОХН АН СССР, Казань, 1947.
42. А. Н. Пудовик, М. М. Фролова, ЖОХ, **22**, 2052 (1952).
43. А. Н. Пудовик, ЖОХ, **22**, 109 (1952).
44. А. Н. Пудовик, К. А. Кавырзина, ЖОХ, **24**, 307 (1954).
45. А. Н. Пудовик, ЖОХ, **19**, 1179 (1949).
46. Б. А. Арбузов, Э. Н. Дианова, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1339.
47. Б. А. Арбузов, Э. Н. Дианова, см.¹², стр. 161.
48. F. Fay, H. Lankelma, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4933 (1955).
49. L. Ernsberg, Ам. пат. 2491920; С. А., **44**, 2547 (1950).
50. B. Dickey, H. Sooget, Ам. пат. 2559854; С. А., **45**, 8810 (1951).
51. Г. Камай, В. А. Кухти, Тр. КХТИ им. С. М. Кирова, **1952**, № 16, 29.
52. А. Н. Пудовик, ЖОХ, **20**, 92 (1950).
53. G. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4040 (1951).
54. А. Н. Пудовик, Усп. химии, **23**, 547 (1954).
55. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 522.
56. А. Е. Арбузов, В. М. Зороastrova, Избранные труды Казанск. хим.-техн. ин-та, 1952, стр. 509.
57. Л. Н. Парфентьев, Уч. зап. КГУ, 1925, кн. 1, 75.
58. G. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1971 (1948).
59. A. Foord-Mooge, I. Williams, J. Chem. Soc., **1947**, 1465.
60. Б. Г. Лиорбер, А. И. Разумов, ЖОХ, **34**, 1885 (1964).
61. Б. А. Арбузов, Б. П. Луговкин, ЖОХ, **21**, 99 (1951).
62. А. Р. Вильчинская, В. А. Фриновская, ЖОХ, **30**, 2581 (1960).
63. N. Kretzschmar, W. Mengel, Ann., **657**, 19 (1962).
64. E. Schwizer, C. Beringer, Chem. Commun., **5**, 92 (1966).
65. H. Imhofen, K. Brückner, G. Domark, H. Erdmann, Ber., **88**, 1415 (1955).
66. E. Ramirez, S. Levy, J. Org. Chem., **21**, 488, 1333 (1956).
67. F. Ramirez, S. Levy, J. Am. Chem. Soc., **79**, 67, 6167 (1957).
68. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, ДАН, **28**, 81 (1959).
69. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 2013, 2020.
70. J. Abramso, A. Gagneg, E. Chapin, Ам. пат. 3051740 (1962); РЖХим., **1964**, 8Н17П.
71. L. Hall, C. Stephens, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2565 (1956).
72. E. Beriger, Ам. пат. 3055798 (1962); С. А., **58**, 1490 (1963).
73. A. Frank, J. Org. Chem., **30**, 3663 (1965).
74. А. Н. Пудовик, Н. М. Лебедева, ЖОХ, **25**, 2235 (1955).
75. H. Sooget, M. McCall, I. Dickey, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1963 (1957).

76. Б. И. Ионин, В. Б. Лебедев, А. А. Петров, ДАН, **152**, 1354 (1963).
 77. Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖХ, **33**, 2863 (1963).
 78. Н. Jacobson, M. Griffin, S. Preis, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2608 (1957).
 79. В. Hunt, B. Saunders, Chem. a. Ind., **1960**, 47.
 80. И. Л. Кнуянц, В. В. Тюленева, Е. Я. Первова, Р. Н. Стерлин, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 1797.
 81. И. Л. Кнуянц, Е. Я. Первова, В. В. Тюленева, Там же, **1963**, 1576.
 82. И. Л. Кнуянц, Р. Н. Стерлин, В. В. Тюленева, Там же, **1963**, 1123.
 83. И. Л. Кнуянц, Р. Н. Стерлин, В. В. Тюленева, Л. Н. Пинкина, Там же, **1963**, 1123.
 84. А. Гапак, J. Org. Chem., **31**, 1917 (1966).
 85. Г. Камай, В. А. Кухтин, ЖХ, **27**, 2376 (1957).
 86. Г. Камай, В. А. Кухтин, ЖХ, **28**, 939 (1958).
 87. В. А. Кухтин, К. М. Орехова, ЖХ, **39**, 1526 (1960).
 88. К. М. Кириллова, В. А. Кухтин, Т. М. Судакова, ДАН, **149**, 316 (1963).
 89. А. Н. Пудовик, ДАН, **73**, 499 (1950).
 90. В. С. Абрамов, А. С. Назмутдинова, ЖХ, **25**, 1141 (1955).
 91. А. Н. Пудовик, Г. А. Голицына, ЖХ, **34**, 876 (1964).
 92. А. Н. Пудовик, Ю. П. Китаев, ЖХ, **22**, 467 (1952).
 93. А. Н. Пудовик, О. С. Дурова, ЖХ, **36**, 1460 (1966).
 94. Г. Ф. Гаврилин, Б. А. Вовси, Авт. свид. СССР 162140 (1964).
 95. В. И. Никитина, А. Н. Пудовик, ЖХ, **29**, 1219 (1959).
 96. А. Н. Пудовик, В. И. Никитина, Г. П. Крупнов, ЖХ, **29**, 4019 (1959).
 97. А. Н. Пудовик, И. П. Гозман, В. И. Никитина, ЖХ, **33**, 3201 (1963).
 98. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, ЖХ, **21**, 382 (1951).
 99. А. Н. Пудовик, ДАН, **85**, 343 (1952).
 100. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, А. А. Бурылева, ЖХ, **33**, 2924 (1963).
 101. А. Н. Пудовик, Ю. П. Китаев, ЖХ, **22**, 467 (1952).
 102. А. Н. Пудовик, Г. Заметаева, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 932.
 103. А. Н. Пудовик, Д. Х. Ярмухамметова, Там же, **1954**, 636.
 104. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, ДАН, **73**, 327 (1950).
 105. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалов, О. С. Дурова, ЖХ, **31**, 2656 (1961).
 106. L. Miller, Ам. пат. 3093672 (1963); РЖХим., **1965**, 9Н405П.
 107. М. Кирилов, И. Петров, Докл. Болг. АН, **17**, 45 (1964).
 108. R. Welcher, G. Jonson, V. Wystrach, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4437 (1960).
 109. E. Braue, H. Hubel, Chem. a. Ind., **1959**, 1250.
 110. I. Campbell, I. Way, Proc. Chem. Soc., **1959**, 231.
 111. F. Mapp, I. Millar, H. Watson, J. Chem. Soc., **1958**, 2616.
 112. R. Willstatter, E. Sonnenfeld, Ber., **47**, 2801 (1914).
 113. C. Walling, F. Stacey, S. Jamison, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4543 (1958).
 114. E. Montignio, Bull. (4), **49**, 73 (1931).
 115. C. Krespan, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3442 (1961).
 116. C. Krespan, B. Mekusick, T. Carins, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1515 (1960).
 117. W. Mahler, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2306 (1964).
 118. B. Malatesta, R. Pizzotti, Gazz. chim. ital., **76**, 167 (1946).
 119. P. Fay, H. Lankelma, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4933 (1952).
 120. R. Stayner, Ам. пат. 2686803; 2693482 (1950); С. А., **49**, 11000; 13287 (1955).
 121. I. Conant, A. Cook, J. Am. Chem. Soc., **39**, 2679 (1917).
 122. I. Conant, A. Cook, Там же, **42**, 830 (1920).
 123. I. Conant, B. Coopé, Там же, **43**, 1928 (1921).
 124. I. Conant, B. Coopé, Там же, **44**, 2530 (1922).
 125. L. Drake, S. Marvel, J. Org. Chem., **2**, 387 (1938).
 126. A. Kipple, E. Regge, J. Chem. Soc., **1952**, 3437.
 127. G. Schrader, Пат. ФРГ 1183080 (1961); С. А., **62**, 9173 (1965).
 128. Ю. М. Зиновьев, Л. И. Мулер, Л. З. Соборовский, ЖХ, **24**, 380 (1954).
 129. I. Clayton, W. Jensen, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3880 (1948).
 130. Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, Л. И. Мулер, ДАН, **109**, 98 (1956).
 131. Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, Т. Г. Спиридонова, ЖХ, **29**, 1139 (1959).
 132. Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, Л. И. Мулер, ЖХ, **29**, 3947 (1959).
 133. Ю. М. Зиновьев, Л. М. Соборовский, ЖХ, **29**, 3954 (1959).
 134. Ю. М. Зиновьев, Л. З. Соборовский, ЖХ, **30**, 1571 (1960).
 135. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжаева, ЖХ, **33**, 707 (1963).
 136. Г. Камай, В. А. Кухтин, ДАН, **89**, 309 (1953).
 137. А. Е. Арбузов, К. В. Никоноров, ЖХ, **18**, 2008 (1948).
 138. А. И. Разумов, Н. Г. Забусова, ЖХ, **32**, 2691 (1962).

139. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжаева, ДАН, **151**, 110 (1963).
140. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжаева, ЖОХ, **34**, 3096 (1964).
141. I. Marsh, M. Balliot, I. Gardner, J. Am. Chem. Soc., **59**, 648 (1891).
142. I. Marsh, I. Gardner, Там же, **65**, 35 (1894).
143. K. Hagnist, Über die Addition von Phosphorpentachlorid auf Athylenkörper, Diss., Strassburg, 1910.
144. F. Bulle, Über die Addition von Phosphorpentachlorid auf Inden, Diss., Berlin-Wilmersdorf, 1912.
145. E. Bergmann, A. Bondi, Ber., **63**, 1158 (1930).
146. E. Bergmann, A. Bondi, Ber., **64**, 1455 (1931).
147. E. Bergmann, A. Bondi, Ber., **66**, 273, 278 (1933).
148. K. Hagnist, Ber., **63**, 2307 (1930).
149. A. Chavane, Ann. Chim. Phys. (12), **4**, 352 (1949).
150. G. Bachmann, R. Hatton, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1513 (1944).
151. E. Walsh, T. Beck, W. Woodstock, Там же, **77**, 929 (1955).
152. W. Woodstock, Am. pat. 2471472 (1949); С. А., **43**, 7499 (1949).
153. I. Short, Am. pat. 2871263 (1954); С. А., **53**, 1125 (1959).
154. I. Short, Am. pat. 2818406 (1954); С. А., **52**, 6407 (1958).
155. G. Kosolapoff, Am. pat. 2389576 (1943); С. А., **40**, 1536 (1946).
156. G. Kosolapoff, Am. pat. 2486657 (1945); С. А., **44**, 2009 (1950).
157. G. Kosolapoff, W. Huber, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2540 (1946).
158. G. Kosolapoff, W. Huber, Там же, **73**, 855 (1951).
159. W. Woodstock, Am. pat. 2495799 (1945); С. А., **44**, 3517 (1950).
160. А. Н. Пудовик, Э. А. Ишмазеева, ЖОХ, **35**, 358 (1965).
161. Х. Иосикава, С. Хорие, Японск. пат. 11823 (1962); РЖХим., **1963**, 2Н367П.
162. Г. К. Федорова, А. В. Кирсанов, ЖОХ, **30**, 4044 (1960).
163. К. Н. Анисимов, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 803.
164. G. Bachmann, R. Matton, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1513 (1944).
165. T. Samprall, I. Moogale, Там же, **84**, 1493 (1962).
166. T. Samprall и др., Chem. a. Ind., **1962**, 359.
167. А. А. Петров, Ю. И. Перфильева, В. И. Савченко, ЖОХ, **29**, 4096 (1959).
168. М. Ф. Шостаковский, И. И. Гусейнов, Л. И. Шмонина, Г. С. Васильев, Б. Л. Лопатин, ЖОХ, **30**, 2336 (1960).
169. М. Ф. Шостаковский, И. И. Гусейнов, Г. С. Васильев, ЖОХ, **30**, 2832 (1960).
170. И. И. Гусейнов, Г. С. Васильев, Усп. химии, **32**, 52 (1963).
171. Б. А. Вовси, Ю. А. Шаранин, А. А. Петров, Л. К. Маслий, Т. В. Яковлева, Научн. доклады высшей школы, **1958**, 355.
172. М. И. Батуев, Л. И. Шмонина, Л. Д. Матвеева, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 513.
173. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Там же, **1956**, 923, 927.
174. А. Н. Пудовкин, И. В. Коновалов, ЖОХ, **31**, 1693 (1961).
175. К. Н. Анисимов, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 610.
176. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, В сб. Химия и применение ФОС, Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 232.
177. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 796.
178. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмеянов, Там же, **1954**, 799.
179. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмеянов, Там же, **1956**, 2.
180. G. Schräder, Пат. ФРГ 1064512 (1960); РЖХим., **1961**, 6Л507.
181. К. Н. Анисимов, Б. В. Райсбум, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1208.
182. В. С. Цивунин, Г. Камай, С. В. Фридланд, ЖОХ, **33**, 2146 (1963).
183. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 71.
184. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, ДАН, **137**, 855 (1961).
185. В. Л. Фосс, В. В. Кудинова, Г. Б. Постникова, И. Ф. Луценко, ДАН, **146**, 1106 (1962).
186. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 442.
187. И. Ф. Луценко, М. Кирилов, ДАН, **128**, 89 (1959).
188. И. Ф. Луценко, М. Кирилов, ЖОХ, **31**, 3594 (1961).
189. И. Ф. Луценко, М. Кирилов, Г. Б. Постникова, ЖОХ, **31**, 2034 (1961).
190. И. Ф. Луценко, М. Кирилов, Г. А. Овчинников, ЖОХ, **31**, 2028 (1961).
191. И. Ф. Луценко, М. Кирилов, Г. Б. Постникова, ЖОХ, **32**, 263 (1962).
192. И. Ф. Луценко, М. Кирилов, см.¹², стр. 237.
193. В. С. Цивунин, Г. Камай, Д. Б. Султанова, ЖОХ, **33**, 2149 (1963).
194. В. С. Цивунин, Г. Камай, Г. К. Макеева, ДАН, **135**, 1157 (1960).
195. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 444.

196. Г. К. Федорова, Я. П. Шатурский, Доклад на IX Менделеевском съезде, Киев, 1965.
197. W. McCormick, Ам. пат. 26633737; 2663738; 2666739 (1953); С. А., 49, 7601 (1955).
198. I. Регнер, Пат. ФРГ 1003750 (1955); С. И., 1957, 11435.
199. Б. А. Арбузов, А. О. Визель, Ю. Ю. Самойлов, К. М. Ивановская, ДАН, 159, 582 (1964).
200. Б. А. Арбузов, Ю. Ю. Самитов, А. О. Визель, Т. В. Зыкова, ДАН, 159, 1062 (1964).
201. Б. А. Арбузов, А. О. Визель, ДАН, 158, 1105 (1964).
202. L. Quin, D. Mathews, J. Org. Chem., 29, 836 (1964).
203. Б. А. Арбузов, Л. А. Шапшинская, см.¹², стр. 153.
204. Н. А. Разумова, А. А. Петров, ЖОХ, 31, 3144 (1961).
205. Б. А. Арбузов, Л. А. Шапшинская, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 65.
206. Г. М. Боголюбов, Н. А. Разумова, А. А. Петров, ЖОХ, 33, 2419 (1963).
207. Н. А. Разумова, А. А. Петров, ЖОХ, 33, 3858 (1963).
208. Н. А. Разумова, А. А. Петров, ЖОХ, 33, 783 (1963).
209. Б. А. Арбузов, Л. А. Шапшинская, Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 591.
210. Н. А. Разумова, А. А. Петров, ДАН, 158, 907 (1964).
211. Н. А. Разумова, А. А. Петров, ЖОХ, 34, 356, 1886 (1964).
212. Н. А. Разумова, А. А. Петров, ЖОХ, 33, 783 (1963).
213. М. И. Кабачник, П. А. Российская, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 403.
214. М. И. Кабачник, Там же, 1947, 223.
215. G. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., 70, 1971 (1948).
216. G. Kosolapoff, I. McCullough, Там же, 73, 855 (1951).
217. М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 223.
218. Е. Гефтер, ЖОХ, 28, 2500 (1958).
219. M. Brude, W. Cummings, W. Pickles, J. Appl. Chem., 11, 352 (1961).
220. Е. Л. Гефтер, Пласт. массы, 1960, № 5, 47.
221. I. Abramov, E. Chapin, A. Sagner, Ам. пат. 3065210 (1962). РЖХим., 1964, 19Н76П.
222. R. Wiley, W. Trinler, J. Polymer Sci., 42, 119 (1960).
224. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Высокомолек. соед., 1, 367 (1959).
225. I. Cadogan, J. Chem. Soc., 1957, 4154.
226. Е. Л. Гефтер, Пласт. массы, 1961, № 11, 38.
227. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, ДАН, 135, 849 (1960).
228. А. Юлдашев, Узб. хим. ж., 5, 69 (1963); РЖХим., 1964, 5Ж326.
229. А. Юлдашев, М. А. Аскаров, Ф. В. Ибрагимова, Химия и физ. химии природных и синтетических полимеров, «Наука», Ташкент, 1964, стр. 149.
230. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 604.
231. W. Riegkow, Пат. ФРГ 1078370 (1958); С. И., 10377 (1960).
232. Ю. М. Зиновьев, Л. З. Соборовский, ЖОХ, 29, 615 (1959).
233. Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, ЖОХ, 29, 2152 (1959).
234. Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, Л. И. Мулер, ЖОХ, 29, 3947 (1959).
235. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 2142.
236. Г. Камай, В. С. Цивунин, ДАН, 128, 543 (1959).
237. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, К. С. Юдин, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 2029.
238. В. С. Цивунин, Г. Камай, ДАН, 131, 1113 (1960).
239. Г. Камай, В. С. Цивунин, см.¹², стр. 317.
240. М. А. Андреева, И. А. Грибова, М. И. Кабачник, Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, Е. Ф. Родионов, Л. С. Федорова, см.¹², стр. 263.
241. R. Sooreg, Ам. пат. 3035096 (1962); РЖХим., 1963, 18Н113.
242. A. Toy, L. Brown, Ind. Eng. Chem., 1948, 2277.
243. M. Grayson, Chem. Eng. News, 40, 90 (1962).
244. L. Hamilton, Ам. пат. 2365466 (1942); 2382309 (1944); С. А., 39, 4619 (1945).
245. W. Jons, W. Davies, S. Bowden, J. Chem. Soc., 1947, 1446.
246. E. Frazza, L. Rappoport, Ам. пат. 2920097 (1957); С. А., 54, 22361 (1960).
247. G. Kosolapoff, Ам. пат. 2389576; С. А., 40, 1536 (1946).
248. H. Feder, Англ. пат. 870425 (1941); С. А., 55, 5034 (1961).
249. L. Chamee, J. Guthrie, J. Appl., 10, 395 (1960).
250. G. Kosolapoff, Proc. Chem. Soc., 1960, 351.
251. М. И. Кабачник, Е. Л. Гефтер, П. А. Мошкин, Т. Я. Медведь, Нефтехимия, 2, 639 (1962).

252. Е. Л. Гефтер, Авт. свид. СССР 130898 (1959); Бюлл. изобр., 1960, № 16, 12.
253. Е. Л. Гефтер, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 5, 479 (1960).
254. Е. Л. Гефтер, Хим. наука и промышл., 3, 544 (1958).
255. F. Rochitz, Пат. ФРГ 1726387 (1962); РЖХим., 1963, 16Н194.
256. L. Hamilton, Ам. пат. 2365466; С. А., 39, 4619 (1945).
257. I. Short, Ам. пат. 2818406; С. А., 52, 6407 (1958).
258. H. Coover, I. Dickey, Ам. пат. 272537; С. А., 50, 11054 (1956).
259. H. Coover, N. Shagag, Ам. пат. 2856390; С. А., 53, 5181 (1959).
260. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 827.
261. М. Ф. Шостаковский, ДАН АзербССР, 18, 17 (1962).
262. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 665.
263. К. Н. Анисимов, А. Н. Несмеянов, Там же, 1955, 1003.
264. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмеянов, Там же, 1955, 240, 425, 432.
265. И. И. Гусейнов, Г. С. Васильев, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 32, 378 (1962).
266. М. Ф. Шостаковский, И. И. Гусейнов, Г. С. Васильев, ЖОХ, 32, 375 (1962).
267. К. Н. Анисимов, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 16.
268. C. Welch, I. Guthrie, J. Org. Chem., 26, 3270 (1961).
269. I. Maupard, I. Swan, Austral. J. Chem., 16, 609 (1963).
270. С. З. Ивин, И. Д. Шелакова, В. К. Промоненков, Б. Б. Левин, И. Н. Фетин, Авт. свид. СССР 170497 (1965).
271. К. Н. Анисимов, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 19.
272. G. Schrader, Пат. ФРГ 1051852 (1959); РЖХим., 1961, 2Л1380.
273. G. Schrader, Пат. ФРГ 1064512 (1960); РЖХим., 1961, 6Л507.
274. G. Schrader, Пат. ФРГ 1136834 (1962); С. А., 58, 1406а (1963).
275. М. Ф. Шостаковский, И. И. Гусейнов, Г. С. Васильев, ЖОХ, 32, 380 (1962).
276. H. Lechner, E. Kuhn, Пат. США 2654738; С. А., 48, 10053 (1954).
277. A. Gagleg, Ам. пат. 3075014 (1963); РЖХим., 1964, 22Н118П.
278. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Авт. свид. СССР 116882; Бюлл. изобр., 1958, № 12, 28.
279. L. Hamilton, Ам. пат. 2365466; С. А., 39, 4619 (1945).
280. Е. Л. Гефтер, М. И. Кабачник, ДАН, 114, 541 (1957).
281. Б. Г. Лиорбер, А. И. Разумов, ЖОХ, 34, 1855 (1964).
282. М. С. Соколовский, П. М. Завлин, Е. Л. Гефтер, П. А. Мошкин, ЖОХ, 31, 3652 (1961).
283. G. Schrader, Пат. ФРГ 1139494 (1963); РЖХим., 1964, 14Н438П.
284. Н. П. Гречкин, И. А. Нуретдинов, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 302.
285. А. И. Разумов, Б. Г. Лиорбер, М. Б. Газизов, З. М. Хамматова, ЖОХ, 1851 (1964).
286. Г. И. Деркач, Г. К. Федорова, Е. С. Губницкая, ЖОХ, 33, 1017 (1963).
287. W. Wallon, Ам. пат. 2853518 (1956); С. А., 53, 5202 (1959).
288. Б. М. Богоянов, А. А. Петров, ЖОХ, 33, 3774 (1963).
289. R. Hudson, M. Green, Angew. Chem., 75, (1963).
290. М. И. Кабачник, Tetrahedron, 1964, 655.
291. Е. Л. Гефтер, Усп. химии, 25, 162 (1956).
292. М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 233.
293. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Там же, 1959, 2142.
294. Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Там же, 1961, 1270.
295. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Т. А. Мелентьева, ЖОХ, 33, 382 (1963).
296. M. Kaesz, F. Stope, J. Am. Chem. Soc., 82, 6213 (1961).
297. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, Чжан Жун-юй, ЖОХ, 32, 3340 (1962).
298. Б. И. Ионин, К. С. Мигалева, А. А. Петров, ЖОХ, 34, 2630 (1964).
299. L. Maier, D. Seyferth, F. Stope, E. Rochov, J. Am. Chem. Soc., 79, 5884 (1957).
300. Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, 33, 432 (1963).
301. Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, 34, 1174 (1964).
302. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, ЖОХ, 33, 3442 (1963).
303. Р. Ташпев, Ам. пат. 2535172; С. А., 45, 3408 (1951).
304. А. Н. Пудовик, ДАН, 80, 65 (1951).
305. А. Н. Пудовик, Г. М. Денисова, ЖОХ, 22, 263 (1952).
306. А. Н. Пудовик, О. Н. Гришина, ЖОХ, 22, 267 (1952).
307. А. Н. Пудовик, М. И. Имаев, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 917.

308. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, З. А. Ишмаева, ЖОХ, 32, 237 (1962).
309. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, К. С. Юдина, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 2029; 1962, 1584.
310. М. И. Кабачник, Чжан Жун-юй, Е. Н. Цветков, ДАН, 135, 603 (1960).
311. К. А. Петров, А. И. Гаврилова, В. К. Шатунов, В. П. Короткова, ЖОХ, 31, 308 (1961).
312. Г. Манеске, Н. Неллер, Вег., 95, 2700 (1962).
313. К. А. Петров, А. И. Гаврилова, А. М. Копылов, см.¹², стр. 197.
314. А. Н. Пудовик, Г. М. Денисова, ЖОХ, 23, 263 (1953).
315. К. А. Петров, А. И. Гаврилова, В. П. Короткова, ЖОХ, 32, 1978 (1962).
316. А. Н. Пудовик, Н. Г. Полознова, ЖОХ, 25, 778 (1955).
317. Е. Ladd, М. Нагуеу, Ам. пат. 2651656 (1953); РЖХим., 1955, 28994.
318. А. Н. Пудовик, Р. Г. Кузовлева, ЖОХ, 35, 354 (1965).
319. Е. Ladd, Ам. пат. 2622096 (1952); 2611784 (1952); С. А., 47, 9355, 9344 (1953).
320. А. Н. Пудовик, Р. Г. Кузовлева, ЖОХ, 34, 1031 (1964).
321. Е. Magiszewska-Wieczorkowska, Roczn. Chem., 37, 1315 (1963).
322. А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, ЖОХ, 34, 3942 (1964).
323. Н. Е. Колобова, К. Н. Анисимов, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 726.
324. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Э. А. Ишмаева, ЖОХ, 33, 2509 (1963).
325. А. Н. Пудовик, Р. Г. Кузовлева, ЖОХ, 33, 2755 (1963).
326. Е. Schweizer, R. Bach, J. Org. Chem., 29, 1746 (1964).
327. Р. Keough, M. Grayson, Там же, 29, 631 (1964).
328. А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусаинова, А. Б. Агееva, ЖОХ, 34, 3938 (1964).
329. D. Peterson, J. Org. Chem., 31, 950 (1966).
330. A. Frank, Там же, 31, 11920 (1966).
331. H. Schike, G. Schrader, Пат. ФРГ 1138050 (1963); РЖХим., 1964, 13Н394П.
332. С. З. Ивин, В. К. Промоненков, Авт. свид. СССР 166696 (1964).
333. С. З. Ивин, В. К. Промоненков, Авт. свид. СССР 163616 (1964).
334. С. З. Ивин, В. К. Промоненков, Авт. свид. СССР 166690 (1964).
335. С. З. Ивин, В. К. Промоненков, И. Н. Упорова, Авт. свид. СССР 170507 (1964).
336. С. З. Ивин, В. К. Промоненков, Авт. свид. СССР 166693 (1964).
337. С. З. Ивин, В. К. Промоненков, Авт. свид. СССР 175963 (1966).
338. E. Bergmann, A. Bondi, Ber., 63, 1158 (1930).
339. E. Bergmann, A. Bondi, Ber., 64, 1455 (1931).
340. L. Forner, H. Fuchs, H. Winkler, A. Parr, Tetrahedron Letters, 1963, 965.
341. A. I. Sental, R. Geueg, J. Am. Chem. Soc., 80, 5240 (1958).
342. А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, ЖОХ, 33, 3441 (1963).
343. E. Schweizer, J. Am. Chem. Soc., 86, 2744 (1964).
344. E. Schweizer, K. Light, J. Org. Chem., 31, 870 (1966).