

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 неопределенными 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 неопределенными радикалами при атоме фосфора. Библиография — 344 наименования.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

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

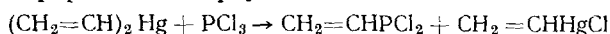
В настоящее время публикации, охватывающие основные направления таких работ отсутствуют, и предлагаемый обзор — попытка восполнить этот пробел. В обзоре рассматриваются два раздела: способы получения алкенильных соединений фосфора и их реакционная способность, обсуждаются литературные данные опубликованные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

### II. ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ ПРИ АТОМЕ ФОСФОРА

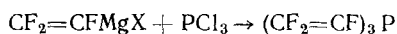
Соединения рассматриваемого типа были синтезированы около 50 лет назад при исследовании реакции пятихлористого фосфора с олефинами, однако основные методы получения этих соединений разработаны в течение последних 20 лет.

# 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 дивинилртутью<sup>1</sup>:



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



Подобные способы предложены в патентах Фостера<sup>3, 4</sup> и Федерера<sup>5</sup>. В 1960 г. Левитт с сотр. синтезировали циклические соединения фосфора, исходя из дилитиевых производных и фенилдихлорфосфина<sup>6, 7</sup>.

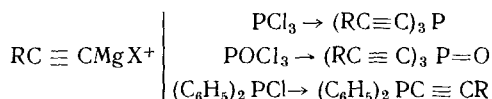
Далее укажем на работы Рабиновича<sup>8</sup>, Майера<sup>9</sup> и Цейса<sup>10</sup> по дальнейшему совершенствованию метода и изучению свойств этих соединений.

Кабачник, Чжан Жун-юй<sup>11, 12</sup> и Разумов<sup>13</sup> распространили эти реакции на диалкил- и диалкоксилорфосфины.

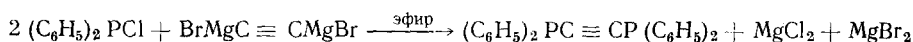
Возможны также обменные реакции алкил(арил)магнийгалогенидов с непредельными фосфинами<sup>14</sup>:



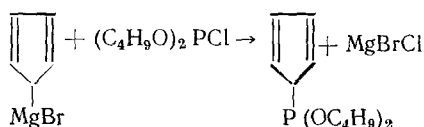
Аналогичные реакции могут быть проведены и с металлическими производными ацетиленов. Например, Ходкевич с сотр. изучили следующие реакции алкинилмагнийгалогенидов<sup>15, 16</sup>:



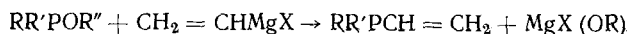
Кабачник с сотр. осуществили подобные превращения с диалкилхлорфосфитами<sup>17</sup>, Маретина и Петров — с диалкилхлорфосфинами<sup>18</sup>. Выход алкильных производных составляет 50—70%<sup>19-23</sup>. Интересны работы Гартмана с сотр.<sup>24, 25</sup> и Малера<sup>26</sup>, получивших ацетиленовые дифосфины:



Кабачник и Цветков установили, что метод может быть применен для синтеза соединений фосфора с циклическими непредельными радикалами, например, производных циклопентадиена, индена и флуорена<sup>27-29</sup>:

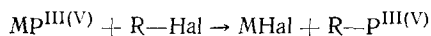


Вместо хлорфосфитов в некоторых случаях в реакцию с магнийорганическими соединениями могут вступать алкоксипроизводные<sup>30</sup>:



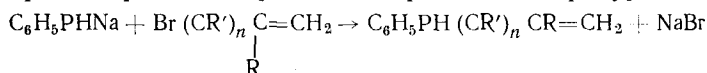
## 2. Взаимодействие металлических производных фосфора с галоидалкилами

Второй способ получения неперделных соединений фосфора основан на реакции:

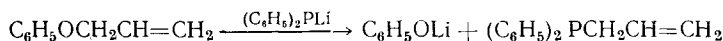
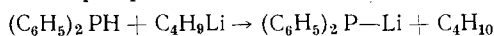


где М — щелочной металл, Hal — атом галогена.

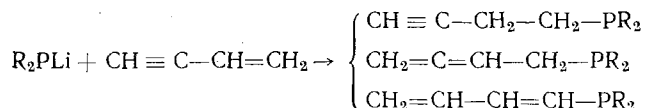
Реакции металлических производных фосфинов с галоидалкиленами идут в инертной среде в широком интервале температур<sup>31-33</sup>:



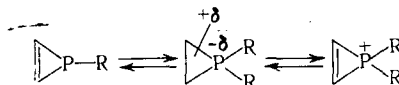
Интересным является деалкилирование вторичным фосфатид-ионом, приводящее к алкенилфосфинам<sup>34</sup>:



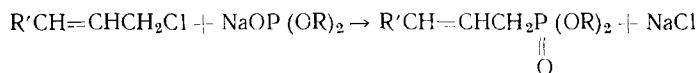
Литийфосфиды реагируют с ацетиленами<sup>35, 36</sup>, образуя продукты присоединения:



В некоторых работах обсуждается возможность существования трехчленных структур с фосфором в качестве гетероатома<sup>37, 38</sup>, типа:

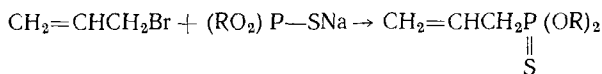


и других промежуточных алкенильных производных фосфора<sup>39</sup>. Разнообразие рассматриваемого способа получения фосфорорганических соединений с неперделными радикалами при атоме фосфора является реакция Михаэлиса — Беккера. При взаимодействии неперделных галоидных алкилов с солями щелочных металлов диалкилфосфористых кислот образуются алкенилфосфонаты<sup>40, 41</sup>:



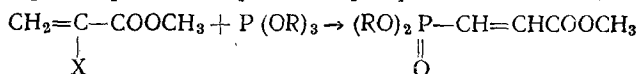
Метод Михаэлиса — Беккера позволяет получать те же вещества, что и перегруппировка Арбузова, хотя и не является столь универсальным вследствие протекания во многих случаях побочных реакций, например аллильных перегруппировок<sup>42, 43</sup>. Выход эфиров алкенилфосфоновых кислот по Михаэлису — Беккеру также обычно ниже, чем по Арбузову. Тем не менее этим способом получены разнообразные алкенилфосфонаты: аллил-<sup>44</sup>, бутенил-<sup>15</sup>, бутоксибутенил-<sup>43</sup>, циклоалкенил-<sup>46-48</sup> и другие<sup>49-53</sup>.

Вместо диэтилфосфористого натрия в этой реакции может быть использован диэтилтиофосфористый натрий<sup>43, 44</sup>:

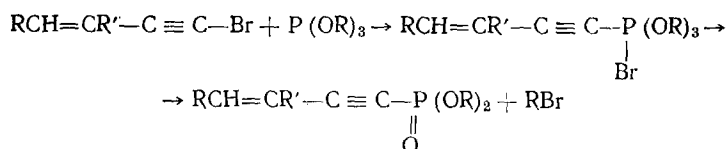




Очень интересна реакция триалкилфосфитов с  $\alpha$ -галондакрилатами <sup>75</sup>:

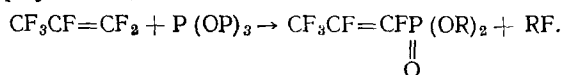


Ионин и Петров нашли, что перегруппировку Арбузова можно распространить на галоидацетилены <sup>76, 77</sup>:

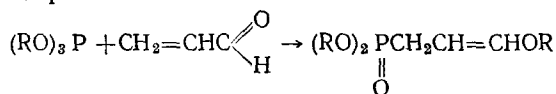


Особенно легко такие перегруппировки протекают в случае, если ацетиленовая связь сопряжена с кратной связью или с бензольным ядром <sup>78, 79</sup>.

Кнунянц с сотр. показали, что в реакцию с триалкилфосфитами могут вступать перфторолефины <sup>80-84</sup>, что является первым примером перегруппировки Арбузова для соединений с «винильным» галондом:

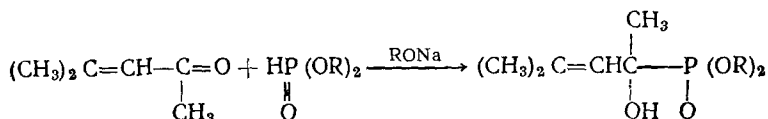


По схеме перегруппировки Арбузова триалкилфосфиты реагируют и с  $\alpha, \beta$ -ненасыщенными карбонильными соединениями <sup>85-88</sup>, реакция протекает весьма специфично:

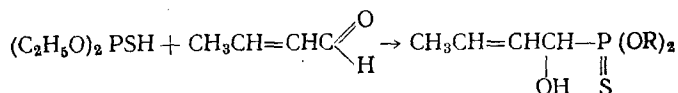


#### 4. Реакции присоединения диалкилфосфитов

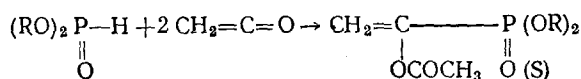
Очень своеобразными и, как правило, простыми в препаративном отношении оказываются способы получения алкенилфосфонатов на основе различных реакций диалкилфосфитов. Так, Абрамов, Пудовик и др. нашли, что диалкилфосфиты легко реагируют с непредельными карбонильными соединениями с образованием производных  $\alpha$ -оксиаллилфосфоновой кислоты <sup>89-93</sup>



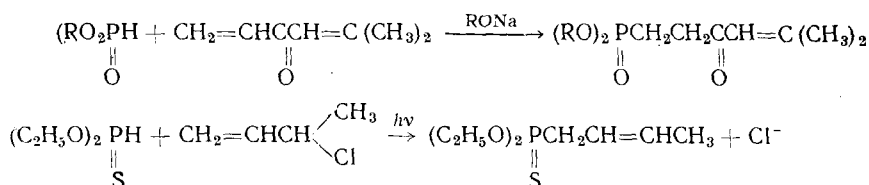
Аналогично реагируют и диалкилтиофосфиты <sup>94</sup>:



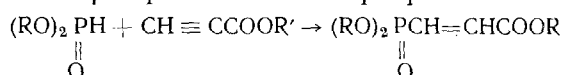
При реакции с кетоном образуются эфиры  $\alpha$ -ацетоксивинилфосфоновой кислоты <sup>95-97</sup>:



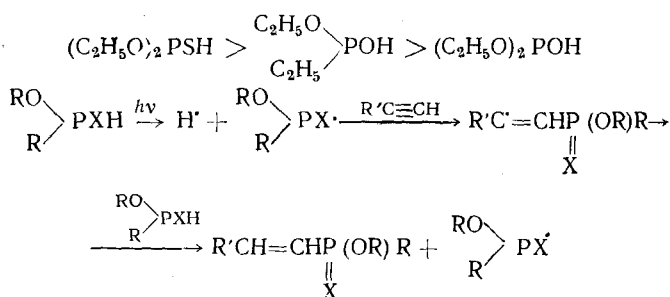
Пудовик с сотр. нашли, что диалкилфосфиты легко присоединяются к некоторым  $\alpha,\beta$ -непредельным карбонильным соединениям, давая алкенилфосфонаты<sup>98-105</sup>:



Выход продуктов составляет 50—70%. С производными пропиоловой кислоты получаются  $\beta$ -карбалкоксивинилфосфонаты<sup>106</sup>:

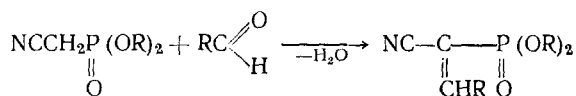


Пудовик с сотр. показали, что реакции диалкилфосфористых кислот с некоторыми ацетиленами могут проходить по радикальному механизму. Присоединение идет против правила Марковникова; скорость процесса уменьшается в ряду<sup>105</sup>:

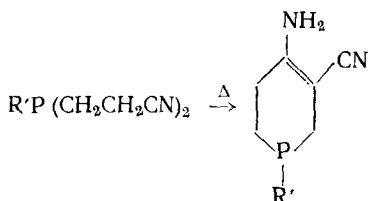


## 5. Некоторые особые методы получения алкенилфосфонатов

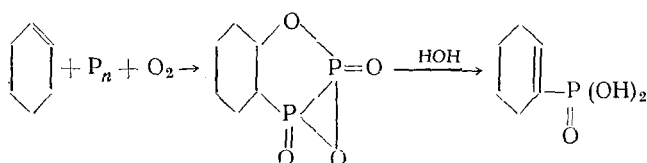
По данным Кириллова и Петрова, нитрил фосфонуксусной кислоты вступает в конденсацию Кновенагеля<sup>107</sup>:



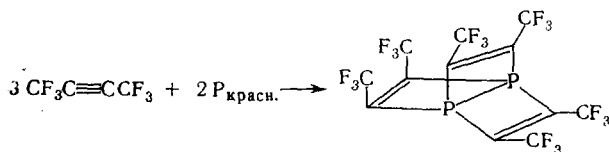
Алкил-бис ( $\beta$ -цианэтил)-фосфины в кипящем толуоле претерпевают изомеризацию в фосфины<sup>108-111</sup>:



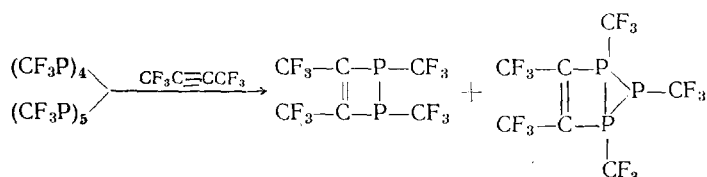
Некоторые циклические алкенилфосфины могут быть получены на основе элементарного фосфора<sup>112-114</sup>:



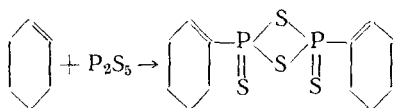
или 115, 116



Аналогичные полифосфиновые гетероциклы образуются с высокими выходами при нагревании тетра- и пента(трифторметил)-фосфинов с *симм*-гексафторбутином <sup>117</sup>:

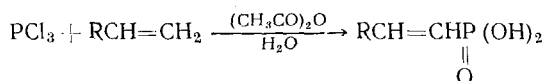


Своеобразные алкенильные структуры образуются при взаимодействии пятисернистого фосфора с олефинами <sup>118, 119</sup>:

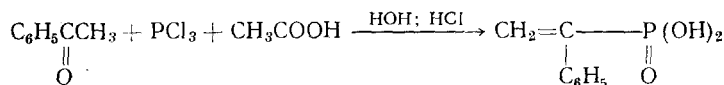


## 6. Реакции с использованием треххлористого фосфора

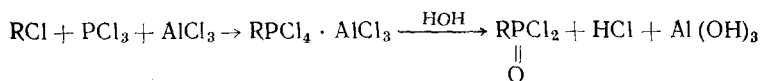
Значительное число работ посвящено изучению вопроса о возможности использования треххлористого фосфора для получения соединений с С—Р-связью, в том числе и алкенилфосфонатов. Чаще всего второй компонентой являются олефины <sup>120</sup>:



Иногда в реакцию вводят кетоны <sup>121-125</sup>:

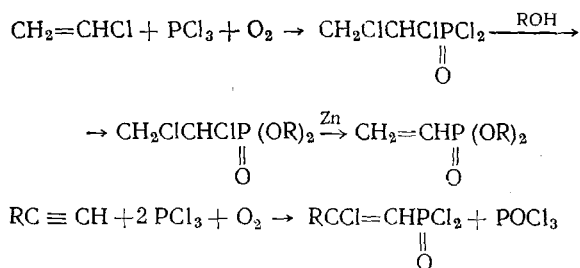


Киннер, Перрен и другие исследователи успешно использовали в этих процессах комплексообразующую способность хлористого алюминия <sup>126, 127</sup>:

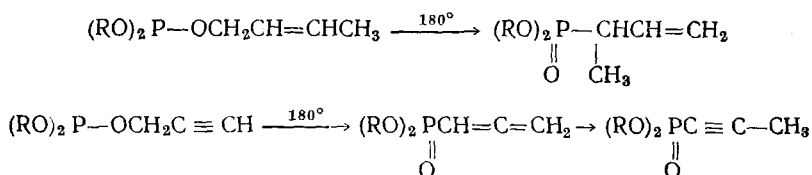


где R — алкенил.

Большая серия работ Соборовского, Зиновьева и сотр. касается окислительного хлорфосфинирования углеводородов, в том числе непредельных, что делает некоторые алкенилфосфонаты весьма доступными<sup>128-134</sup>:



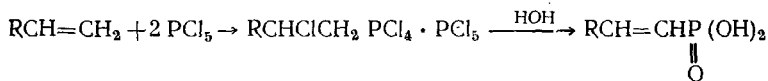
В последнее время найден и успешно разрабатывается способ получения алкенилфосфонатов термической (так называемой «псевдокляйзенской») перегруппировкой различных эфиров фосфористой кислоты, прежде всего аллиловых и пропаргиловых<sup>135-140</sup>:



Предложен возможный механизм изомеризации<sup>139, 140</sup>.

## 7. Реакции пятихлористого фосфора и его производных с непредельными соединениями

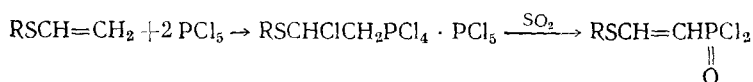
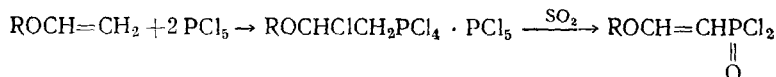
Наиболее известным и разработанным способом получения различных соединений с алкениловыми радикалами при фосфоре является взаимодействие пятихлористого фосфора с олефинами. Еще в 1894 г. Марш и Гарднер сообщили<sup>141, 142</sup>, что камфен вступает в реакцию с  $\text{PCl}_5$  с образованием продукта, 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  $\text{PCl}_4$ -группа идет к более гидрогенизированному атому углерода, а хлор — к менее гидрогенизированному<sup>143, 144</sup>. Бергман и Бонди отмечали, что для получения хороших выходов необходим по меньшей мере двойной избыток  $\text{PCl}_5$ <sup>145-147</sup>:



Оказалось, что обработку промежуточно образующихся комплексов можно проводить не только водой в различных условиях<sup>148-150</sup>, но и пентасернистым фосфором<sup>151, 152</sup>, серой<sup>152-155</sup>, сероводородом<sup>156-159</sup>, селенистым водородом<sup>160</sup>, элементарным фосфором<sup>151, 158</sup> или термически<sup>151, 159</sup>. Выход получаемых таким путем хлорангидридов или тиохлорангидридов алкенилфосфоновых кислот лежит в пределах 60—80%. Метод был успешно распространен на различные производные стирола<sup>148, 161-163</sup>, диеновые углеводороды<sup>164-166</sup> и ацетилены<sup>148, 167-172</sup>.



Установлено, что в зависимости от строения исходного диена и условий реакции присоединение пятихлористого фосфора может идти как в 1,2-<sup>153, 173</sup>, так и в 1,4-положения <sup>174</sup>. Анисимов, Несмеянов, Колобова и др. широко распространили реакции пятихлористого фосфора на алкилвиниловые <sup>175-178</sup> и алкилтиовиниловые <sup>179, 180</sup> эфиры:

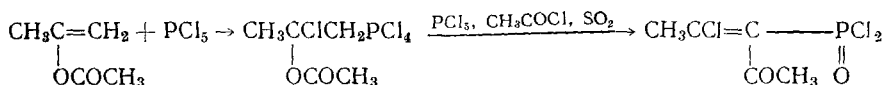


Было найдено, что присоединение  $\text{PCl}_5$ , как это видно из вышеприведенных уравнений, происходит по правилу Марковникова <sup>178-182</sup>; циклоалкениловые эфиры реагируют аналогично <sup>183, 184</sup>.

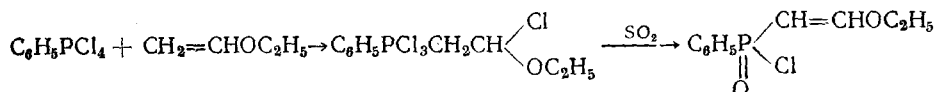
Обработка промежуточно образующихся комплексов элементарным фосфором привлекает сейчас все большее внимание как удобный метод получения  $\alpha, \beta$ -непредельных фосфинов <sup>185, 186</sup>:



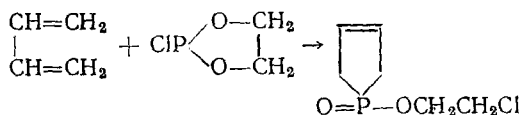
Как нашли Луценко, Кириллов и др., к большому разнообразию продуктов приводит взаимодействие пятихлористого фосфора со сложными эфирами енолов. В качестве продуктов могут быть выделены различные замещенные алкилфосфонаты <sup>187-192</sup>:



Кроме пятихлористого фосфора к олефинам, особенно диенам, могут присоединяться другие производные пентавалентного фосфора, прежде всего алкил- и арилтетрахлорфосфины <sup>193-196</sup>:



В последнее время обнаружено, что к диенам с большой легкостью могут присоединяться некоторые производные трехвалентного фосфора, прежде всего треххлористый <sup>197, 198</sup> и трехбромистый <sup>199-201</sup> фосфор, алкил- и арилгалогидфосфины <sup>202, 203</sup>, алкил- и арилгалогидфосфиты <sup>204-212</sup>; 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.



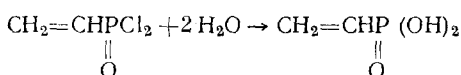
### III. СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ ПРИ АТОМЕ ФОСФОРА

#### 1. Реакции, не затрагивающие непредельную связь

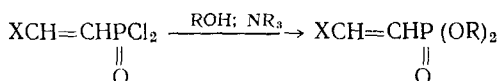
##### а. Синтез эфиров, тиоэфиров амидов

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<sup>255, 156</sup>:

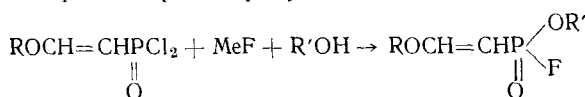


Эфиры этих кислот чаще всего получают из их хлорангидридов и спиртов в инертном растворителе; в качестве акцепторов хлористого водорода применяют различные третичные амины<sup>257-267</sup>:

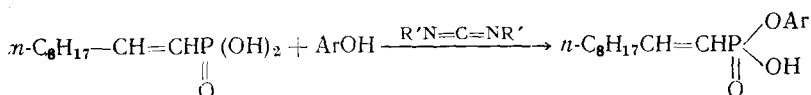
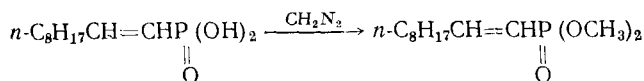


где X=H, Alk, Hal, SR и т. д.

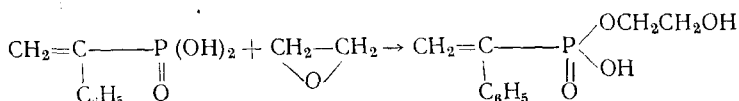
Выходы эфиров, получаемых этими способами, составляют 40—60%. Некоторые эфиротрансидриды могут быть получены одновременным действием на дихлорид спирта и фторида металла<sup>268</sup>:



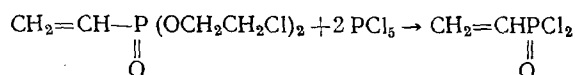
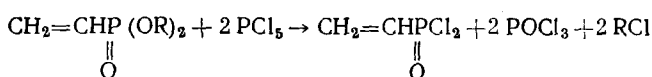
Высшие непредельные фосфоновые кислоты этерифицируются диазотметаном, а также спиртами и фенолами в присутствии карбодиимида<sup>269</sup>:



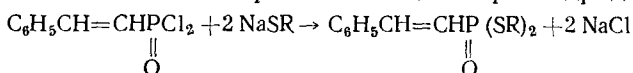
Ивин с сотр. показали, что некоторые высшие алкенилфосфоновые кислоты реагируют с  $\alpha$ -окисями олефинов с образованием моно- $\beta$ -оксипалиловых эфиров<sup>270</sup>:



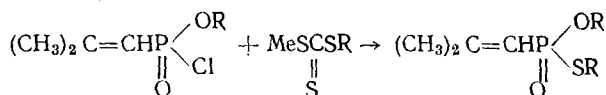
Возможна обратная реакция — взаимодействие алкиленфосфонатов с пятихлористым фосфором<sup>256, 268</sup>:



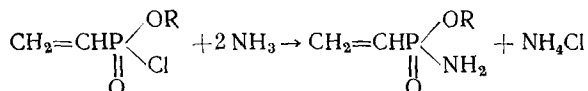
Тиоэфиры алкенилфосфоновых кислот получают с хорошими выходами при взаимодействии меркаптидов с дихлорангидридами<sup>271-274</sup>:



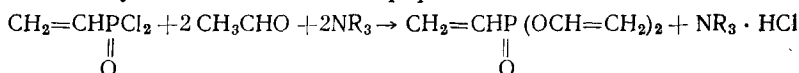
К аналогичному результату приводит реакция с солями алкилтриптоугольной кислоты<sup>274</sup>:



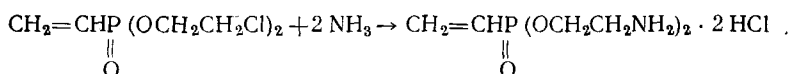
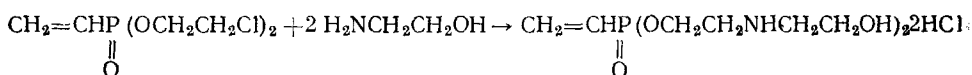
При взаимодействии дихлорангидридов с аммиаком и аминами образуются амиды алкенилфосфоновых кислот<sup>276-279</sup>:



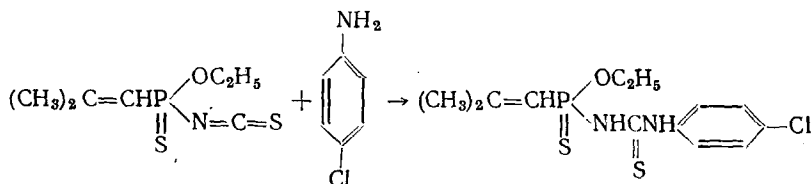
Гефтер, Кабачник и др. распространили на алкенилфосфонаты общий метод получения виниловых эфиров<sup>280, 281</sup>:



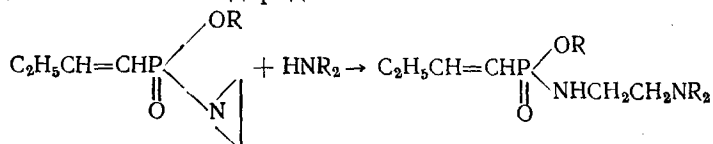
При наличии атомов галоида в предельном радикале возможен их обмен на аминогруппы, группы  $\text{NR}_2$  и т. п.<sup>282</sup>:



Тиоцианаты алкенилфосфонатов вступают во все характерные для них превращения<sup>283</sup>:

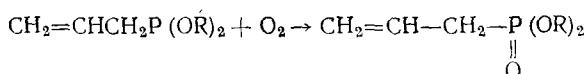


Этиленимиды довольно легко расщепляются соединениями, содержащими подвижный атом водорода<sup>284</sup>:

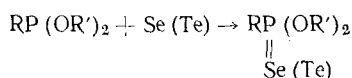


### б. Реакции окисления и восстановления

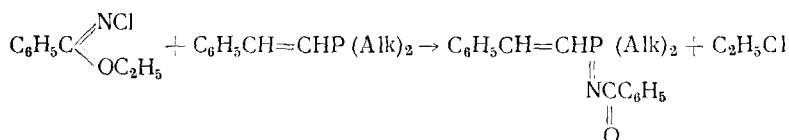
Реакции окисления и восстановления соединений с неопределенными радикалами при атоме фосфора исследованы очень мало. Причем, если окисление различных трехвалентных структур кислородом, серой, селеном и теллуром известно хотя бы в принципе, то работ по восстановлению почти нет. Наиболее изучено окисление трехвалентных соединений кислородом<sup>8-13</sup>. 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<sup>12-16, 19-22, 285</sup>:

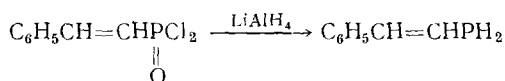


К реакциям окисления следует отнести взаимодействие третичных неопределенных фосфинов с хлориминоэфирами<sup>286</sup>:

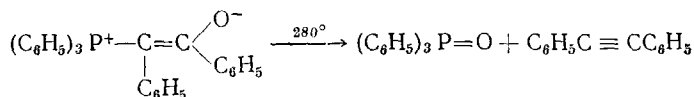


Окисление озоном рассматриваемых соединений занимает особое место. Эта реакция, как и для обычных олефинов, вызывает глубокую деструкцию молекулы, приводящую, в зависимости от условий ее проведения, к карбонильным соединениям или кислотам<sup>96, 173</sup>.

В качестве восстанавливающего агента можно использовать алюмогидрид лития, так как неопределенная связь в процессе восстановления сохраняется<sup>287, 288</sup>:



При пиролизе некоторых алкенилфосфонатов происходит деструкция молекулы по связи С—Р<sup>289</sup>:

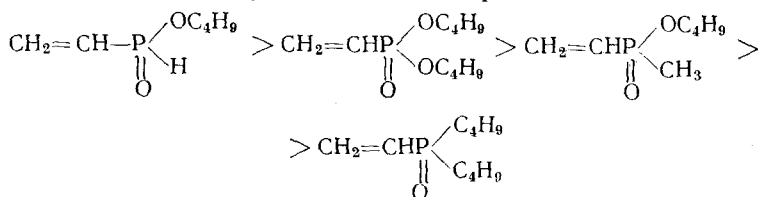


## 2. Реакции по кратной связи

### а. Нуклеофильное присоединение

Специфика алкенилфосфонатов начинает проявляться при изучении различных реакций по ненасыщенным связям. Некоторым аспектам этих взаимодействий и их систематике посвящены обзоры Кабачника<sup>290</sup>, Гефтера<sup>291</sup> и Пудовика<sup>54</sup>. В обзоре Кабачника разбираются общие свойства фосфорорганических соединений с винильными радикалами и обсуждается проблема сопряжения неопределенной 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 ФОС, причем протон всегда идет в  $\alpha$ -положение к фосфорильной группе. По убывающей способности к такому присоединению вещества располагаются в ряд <sup>292-294</sup>:



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 дибутилвинилфосфиноксид.

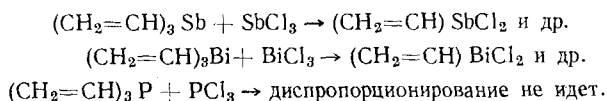
В случае соединений трехвалентного фосфора типа  $\text{CH}_2=\text{CHP}^-(\text{R})_2$  присоединение нуклеофильной группы также происходит в  $\beta$ -положение, хотя индуктивный эффект должен приводить к  $\alpha$ -присоединению. Здесь, очевидно, сказывается конъюгативное участие  $d$ -орбит и атома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



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  $\text{X}-\text{N}$  также легко как и третичные фосфиноксиды.

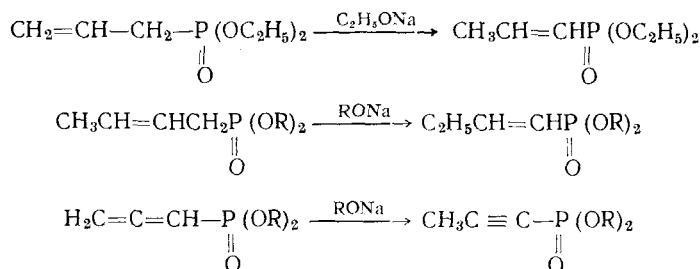
Относительно силы сопряжения следует сказать, что так как винильные соединения четырехкоординационного фосфора присоединяют нуклеофильные агенты и полимеризуются труднее, чем соответствующие карбонильные соединения, следовательно, сопряжение гетероатома с двойной связью здесь слабее. На основе определения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

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

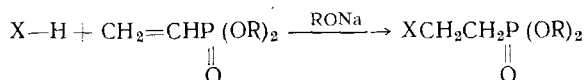


Определенного внимания заслуживают процессы изомеризации эфиров алкенилфосфоновых кислот в присутствии алколюлятов щелочных

металлов при нагревании. При этом соединения переходят в формы с наибольшим сопряжением непредельной связи <sup>300-302</sup>:

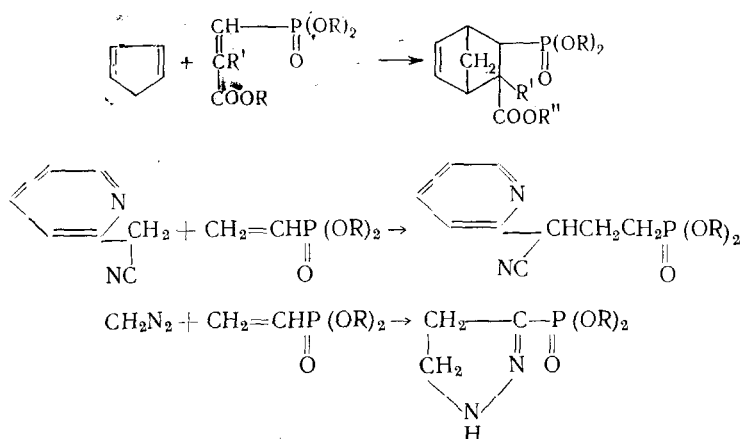


Теперь подробнее остановимся на различных примерах нуклеофильного присоединения к алкилфосфонатам. Этот тип реакций изучен наиболее полно на производных винилфосфоновой кислоты и частично уже подвергался систематизации <sup>54</sup>. Основные работы здесь выполнены Пудовиком, Кабачником и их сотр. Ввиду однозначности схемы протекания этих превращений Пудовик назвал их «фосфонэтилизацией» <sup>54</sup>, что очень правильно отражает суть данного вида конденсационного присоединения. Реакция легко протекает со спиртами <sup>303-305</sup>, сероводородом, меркаптанами и производными селена <sup>17, 297, 306-311</sup>, аммиаком и аминами <sup>312, 313</sup>, различными кислотами трехвалентного фосфора <sup>314-317</sup>, тиоуксусной кислотой <sup>318</sup>, а также ацетуксусным и малоновым эфирами <sup>309, 310, 315, 319, 320</sup>. Все реакции с реагентами типа X—H идут по единой схеме и, как правило, в присутствии алкоголятов щелочных металлов:



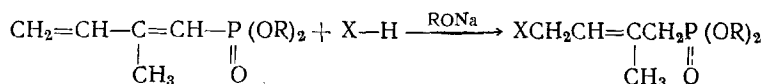
где X=OR, SR, SeAr, NR<sub>2</sub>, P(O)(OR)<sub>2</sub>, C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> и т. д.

К этому же типу превращений относится диеновый синтез с винилфосфонатами, а также реакции с нитрилом и эфирами 2-пиридилуксусной кислоты <sup>321</sup> и diaзометаном <sup>322</sup>:



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

жение 1,4 <sup>127, 308, 323</sup>.



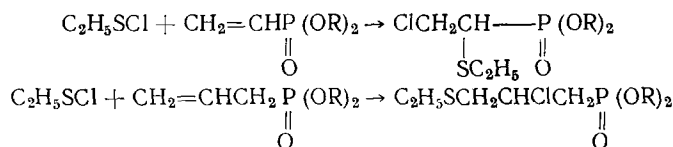
где  $\text{X} = \text{SR}, \text{NR}_2, \text{P}(\text{S})(\text{OR})_2$

С этими же веществами возможен диеновый синтез, однако, в отличие от винилфосфонатов, они являются диеновой компонентой <sup>324</sup>.

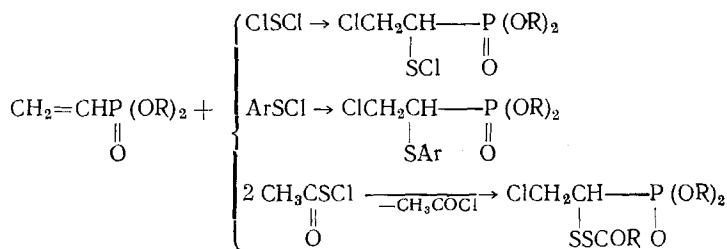
За последнее время реакции нуклеофильного присоединения были распространены на производные ацетоксивинилфосфоновой кислоты <sup>325</sup>, трифенилвинилфосфонийбромид <sup>326, 327</sup>, алкинилфосфонаты <sup>328</sup>, винилфосфониты <sup>11</sup> и перфторалкенилфосфонаты <sup>78, 79, 283, 329, 330</sup>.

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

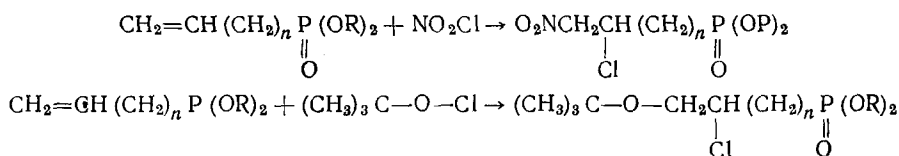
Присоединение к алкенилфосфонатам соединений с активной связью  $\text{X}-\text{NaI}$  только начинают изучать, если не считать некоторых более ранних работ по хлорированию и бромированию этих соединений <sup>290</sup>. Шике и Шрадер в 1963 г. взяли патент на использование продуктов присоединения алкилсульфенхлоридов к винилфосфонатам <sup>331</sup>. Одновременно и независимо от них аналогичные исследования провели Ивин с сотр. <sup>332</sup>. Оказалось, что присоединение идет в соответствии с поляризацией молекулы сульфенхлорида, отвечающей формуле  $\text{RS}^+\text{Cl}^-$ :



Реакция была распространена на широкий круг алкенилфосфонатов и сульфенхлоридов. Дальнейшая разработка реакции показала, что в нее могут вступать такие производные серы, как арилсульфенхлориды, алкилдитиохлориды <sup>333</sup>, двухлористая сера <sup>334</sup> и ацетилдитиохлорид <sup>335</sup>:



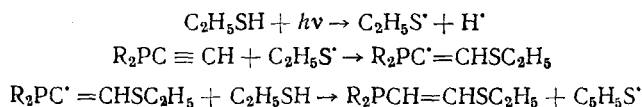
Аналогичные реакции были проведены на аллилфосфонатах. Далее было показано, что винил- и аллилфосфонаты реагируют с нитрилхлоридом и гипохлоритами <sup>336, 337</sup>:



где  $n=0,1$ .

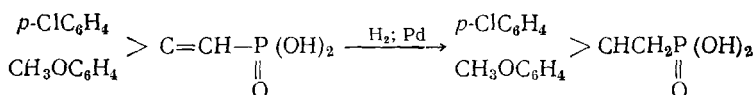


Строение продуктов присоединения доказывалось их дегидрохлорированием и озонированием образующихся неперделённых соединений. С некоторыми алкинилфосфинами возможны реакции присоединения в присутствии инициаторов радикальных процессов<sup>19, 20</sup>:

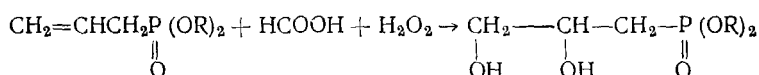


#### в. Реакции окисления и восстановления

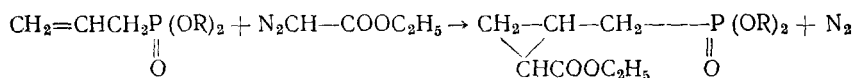
Показано, что водород в присутствии обычных катализаторов гидрирования, таких как платина, палладий, никель Ренея, гладко присоединяется по двойным связям, не затрагивая группы  $\text{P}=\text{O}$ <sup>333-340</sup>.



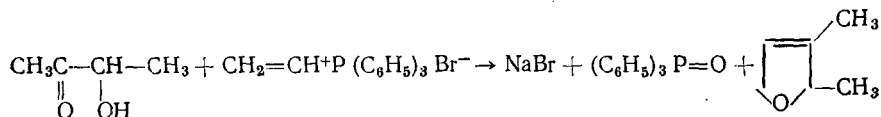
Розенталь и Гейер сделали удачную попытку окислить аллилфосфонаты по Байеру — Виллигеру<sup>341</sup>:



Пудовик и Гареев нашли, что аллилфосфонаты, в отличие от винилфосфонатов, вступают в реакцию с диазоуксусным эфиром<sup>342</sup>:



Наконец, отметим найденную у трифенилфосфонийбромида способность образовывать циклы с  $\alpha$ -оксикарбонильными соединениями при одновременном элиминировании трифенилфосфиноксида<sup>343, 344</sup>:



#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kaesz, F. Stone, J. Org. Chem., **24**, 635 (1959).
2. Р. Н. Стерлин, Р. Д. Яценко, Л. Н. Пинкина, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1991.
3. D. Foster, Ам. пат. 3048638 (1962); РЖХим., **1964**, 11Н92П.
4. D. Foster, C. A., **55**, 24566 (1961).
5. N. Feder, Англ. пат. 870425 (1961); C. A., **55**, 5034 (1961).
6. F. Leavitt, T. Manuel, F. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3163 (1959).
7. F. Leavitt, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5099 (1960).
8. R. Rabinowitz, J. Pollon, 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, C. r., 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. Arens, Rec. trav. chim., 81, 993 (1962).
20. K. Issleib, G. Harzfeld, Ber., 95, 268 (1962).
21. I. Chatt, Англ. пат. 859391 (1958); C. A., 55, 23345 (1961).
22. C. Charrier, M. Simonini, W. Chodkiewicz, C. r., 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. <sup>12</sup>, стр. 156.
30. М. И. Кабачник, Чжан Жун-юй, Е. Н. Цветков, ДАН, 135, 603 (1960).
31. A. Garner, Ам. пат. 3010999 (1961); РЖХим., 1963, 8Н90П.
32. A. Garner, Ам. пат. 3011000 (1961); РЖХим., 1963, 8Н91П.
33. E. Steininger, M. Sander, Angew. Chem., 75, 88 (1963).
34. F. Mann, 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. Harvey, E. Iensen, Tetrahedron Letters, 1963, 1801.
40. W. Rueggeberg, I. Chernack, 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. <sup>12</sup>, стр. 161.
48. F. Fay, H. Lankelma, J. Am. Chem. Soc., 74, 4933 (1955).
49. L. Ernberger, Ам. пат. 2491920; C. A., 44, 2547 (1950).
50. B. Dickey, H. Coover, Ам. пат. 2559854; C. A., 45, 8810 (1951).
51. Г. Камай, В. А. Кухтин, 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. Зороастрова, 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-Moore, 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. Kreutzkamp, W. Mengel, Ann., 657, 19 (1962).
64. E. Schwizer, C. Beringer, Chem. Cummins, 5, 92 (1966).
65. H. Imhoffen, K. Bruckner, 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. Abramo, A. Garner, 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); C. A., 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. Coover, 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, ЖОХ, 33, 2863 (1963).
78. H. Jacobson, M. Griffin, S. Preis, J. Am. Chem. Soc., 79, 2608 (1957).
79. B. Hunt, B. Saunders, Chem. a. Ind., 1960, 47.
80. И. Л. Кнулянец, В. В. Тюленева, Е. Я. Первова, Р. Н. Стерлин, Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 1797.
81. И. Л. Кнулянец, Е. Я. Первова, В. В. Тюленева, Там же, 1963, 1576.
82. И. Л. Кнулянец, Р. Н. Стерлин, В. В. Тюленева, Там же, 1963, 1123.
83. И. Л. Кнулянец, Р. Н. Стерлин, В. В. Тюленева, Л. Н. Пинкина, Там же, 1963, 1123.
84. A. Frank, J. Org. Chem., 31, 1917 (1966).
85. Г. Камай, В. А. Кухтин, ЖОХ, 27, 2376 (1957).
86. Г. Камай, В. А. Кухтин, ЖОХ, 28, 939 (1958).
87. В. А. Кухтин, К. М. Орехова, ЖОХ, 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, ЖОХ, 25, 1141 (1955).
91. А. Н. Пудовик, Г. А. Голицина, ЖОХ, 34, 876 (1964).
92. А. Н. Пудовик, Ю. П. Китаев, ЖОХ, 22, 467 (1952).
93. А. Н. Пудовик, О. С. Дурова, ЖОХ, 36, 1460 (1966).
94. Г. Ф. Гаврилин, Б. А. Вовси, Авт. свид. СССР 162140 (1964).
95. В. И. Никитина, А. Н. Пудовик, ЖОХ, 29, 1219 (1959).
96. А. Н. Пудовик, В. И. Никитина, Г. П. Крупнов, ЖОХ, 29, 4019 (1959).
97. А. Н. Пудовик, И. П. Гозман, В. И. Никитина, ЖОХ, 33, 3201 (1963).
98. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, ЖОХ, 21, 382 (1951).
99. А. Н. Пудовик, ДАН, 85, 343 (1952).
100. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, А. А. Бурылева, ЖОХ, 33, 2924 (1963).
101. А. Н. Пудовик, Ю. П. Китаев, ЖОХ, 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, ЖОХ, 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. Mann, I. Millar, H. Watson, J. Chem. Soc., 1958, 2616.
112. R. Willstatter, E. Sonnenferd, 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. Copant, A. Cook, J. Am. Chem. Soc., 39, 2679 (1917).
122. I. Copant, A. Cook, Там же, 42, 830 (1920).
123. I. Copant, B. Coyne, Там же, 43, 1928 (1921).
124. I. Copant, B. Coyne, Там же, 44, 2530 (1922).
125. L. Drake, S. Marvel, J. Org. Chem., 2, 387 (1938).
126. A. Kinnear, E. Perren, 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, ЖОХ, 24, 380 (1954).
129. I. Clayton, W. Iensen, 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, ЖОХ, 29, 1139 (1959).
132. Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, Л. И. Мулер, ЖОХ, 29, 3947 (1959).
133. Ю. М. Зиновьев, Л. М. Соборовский, ЖОХ, 29, 3954 (1959).
134. Ю. М. Зиновьев, Л. З. Соборовский, ЖОХ, 30, 1571 (1960).
135. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжаева, ЖОХ, 33, 707 (1963).
136. Г. Камай, В. А. Кухтин, ДАН, 89, 309 (1953).
137. А. Е. Арбузов, К. В. Никоноров, ЖОХ, 18, 2008 (1948).
138. А. И. Разумов, Н. Г. Забусова, ЖОХ, 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. Harnist, 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. Harnist, 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); C. A., **43**, 7499 (1949).  
153. I. Short, Am. pat. 2871263 (1954); C. A., **53**, 1125 (1959).  
154. I. Short, Am. pat. 2818406 (1954); C. A., **52**, 6407 (1958).  
155. G. Kosolapoff, Am. pat. 2389576 (1943); C. A., **40**, 1536 (1946).  
156. G. Kosolapoff, Am. pat. 2486657 (1945); C. A., **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); C. A., **44**, 3517 (1950).  
160. А. Н. Пудовик, Э. А. Ишмаева, 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. Campbell, I. Monagle, Там же, **84**, 1493 (1962).  
166. T. Campbell и др., Chem. a. Ind., **1962**, 359.  
167. А. А. Петров, Ю. И. Перфирьева, 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. Schrader, 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.<sup>12</sup>, 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. McCormack, Ам. пат. 26633737; 2663738; 2666739 (1953); С. А., 49, 7601 (1955).
198. I. Pernet, Пат. ФРГ 1003750 (1955); С., II, 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.<sup>12</sup>, 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. Росийская, 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. Bride, W. Cummings, W. Pickles, J. Appl. Chem., 11, 352 (1961).
220. Е. Л. Гефтер, Пласт. массы, 1960, № 5, 47.
221. I. Abramo, E. Chapin, A. Carner, Ам. пат. 3065210 (1962). РЖХим., 1964, 19Н76П.
222. R. Wiley, W. Trinler, J. Polymer, Sci., 42, 119 (1960).
223. 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. Аскарлов, Ф. В. Ибрагимов, Химия и физ. химия природных и синтетических полимеров, «Наука», Ташкент, 1964, стр. 149.
230. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 604.
231. W. Perkow, Пат. ФРГ 1078370 (1958); С., II, 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.<sup>12</sup>, стр. 317.
240. М. А. Андреева, И. А. Грибова, М. И. Кабачник, Г. С. Колесникова, В. В. Коршак, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, см.<sup>12</sup>, стр. 263.
241. R. Coore, 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. Chamsee, 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, Нефте-химия, 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. Rochlitz, Пат. ФРГ 1726387 (1962); РЖХим., 1963, 16Н94.  
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. Shearer, Ам. пат. 2856390; С. А., 53, 5131 (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, Н. Е. 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, 2Л380.  
273. G. Schrader, Пат. ФРГ 1064512 (1960); РЖХим., 1961, 6Л507.  
274. G. Schrader, Пат. ФРГ 1136334 (1962); С. А., 58, 1406а (1963).  
275. М. Ф. Шостаковский, И. И. Гусейнов, Г. С. Васильев, ЖОХ, 32, 380 (1962).  
276. H. Lecher, E. Kuh, Пат. США 2654738; С. А., 48, 10053 (1954).  
277. A. Garner, Ам. пат. 3075011 (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. Balon, Ам. пат. 2853518 (1956); С. А., 53, 5202 (1959).  
288. Б. М. Боголюбов, 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. Мاستрюкова, Т. А. Мелентьева, ЖОХ, 33, 382 (1963).  
296. M. Kaesz, F. Stone, 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. Stone, 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. P. Tawney, 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. G. Maneske, H. Heller, Ber., 95, 2700 (1962).  
313. К. А. Петров, А. И. Гаврилова, А. М. Копылов, см.<sup>12</sup>, 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. E. Ladd, M. Harvey, Ам. пат. 2651656 (1953); РЖХим., 1955, 28994.  
318. А. Н. Пудовик, Р. Г. Кузовлева, ЖОХ, 35, 354 (1965).  
319. E. 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. E. Maruszewska-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. E. Schweizer, R. Bach, J. Org. Chem., 29, 1746 (1964).  
327. P. Keough, M. Grayson, Там же, 29, 631 (1964).  
328. А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусанова, А. Б. Агеева, ЖОХ, 34, 3938 (1964).  
329. D. Peterson, J. Org. Chem., 31, 950 (1966).  
330. A. Frank, Там же, 31, 1120 (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. Horner, H. Fuchs, H. Winkler, A. Papp, Tetrahedron Letters, 1963, 965.  
341. A. Isental, R. Geyer, 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).