

УДК 547.558.1

**ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ
С АКТИВНОЙ МЕТИЛЕНОВОЙ ГРУППОЙ*****А. Н. Пудовик и Г. Е. Ястребова***

Рассмотрено современное состояние химии фосфорорганических соединений с активной метиленовой группой: эфиров и нитрилов фосфонуксусных кислот, фосфонацетона и других соединений, в которых метиленовая группа непосредственно связана с фосфорильной и какой-либо электроотрицательной группой. Соединения этого типа являются аналогами ацетоуксусного, малонового, циануксусного, фенилуксусного эфиров, значение которых для теоретической и синтетической органической химии хорошо известно. В первой части обзора описаны методы синтеза фосфорсодержащих соединений с активной метиленовой группой, а во второй рассмотрены их химические свойства, связанные с подвижностью водородных атомов метиленовой группы: реакции алкилирования, присоединения, конденсации, РО-олефинирования и некоторые другие.

Библиография — 292 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1190
II. Синтез фосфорорганических соединений с активной метиленовой группой	1191
III. Реакции фосфорорганических соединений с активной метиленовой группой, основанные на подвижности ее водородных атомов	1204

1. ВВЕДЕНИЕ

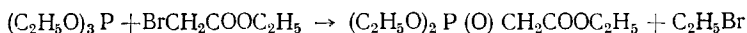
Химия фосфорорганических соединений развивается в настоящее время весьма быстрыми темпами. Это, прежде всего, объясняется значительным теоретическим и, особенно, практическим значениями, какие приобрели фосфорорганические соединения в различных областях народного хозяйства и современной техники. Широко известно применение фосфорорганических соединений в качестве инсектицидов в сельском хозяйстве, медикаментов, особенно для лечения глазных болезней, экстрагентов, флотореагентов в горнодобывающей промышленности, пластификаторов и стабилизаторов полимеров, антиоксидантов для смазочных масел, для изготовления негорючих тканей и материалов. Сфера практического использования фосфорорганических соединений с каждым годом все больше расширяется. Среди многочисленных типов фосфорорганических соединений большой интерес представляют фосфорорганические соединения с активной метиленовой группой. Первый представитель этого класса соединений — этиловый эфир диэтоксифосфонуксусной кислоты был получен А. Е. Арбузовым и Дуниным в 1914 г. с помощью реакции арбузовской перегруппировки. Ими же впервые было установлено, что атомы водорода метиленовой группы способны замещаться на натрий и, в результате реакции натриевого производного диэтоксифосфонуксусного эфира с галондными алкилами могут быть получены алкильные производные. С тех пор с помощью реакции А. Е. Арбузова, Михаэлиса — Беккера и других методов был получен ряд фосфорорганических соединений, содержащих активную метиленовую группу.

Водородные атомы метиленовой группы, связанной с фосфором и какой-либо электроноакцепторной группой, обладают значительной подвижностью, что обуславливает способность этих соединений вступать в реакции алкилирования, ацилирования, присоединения, конденсации, РО-олефинирования, галогенирования. Таким образом, можно отметить аналогию фосфорорганических соединений с такими эфирами кето- и дикарбоновых кислот, как ацетоуксусный и малоновый эфиры, которые как известно, играют очень важную роль в теоретической и синтетической органической химии. Определенный интерес представляют также вопросы, связанные со строением и таутомерией этого типа фосфорорганических соединений. Настоящий обзор является первой попыткой обобщить тот большой и интересный материал, который имеется в мировой химической литературе по синтезу, строению и изучению реакционной способности фосфорорганических соединений с активной метиленовой группой. Весьма большой вклад в развитие этого раздела химии фосфорорганических соединений внесен советскими химиками.

II. СИНТЕЗ ФОСФОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С АКТИВНОЙ МЕТИЛЕНОВОЙ ГРУППОЙ

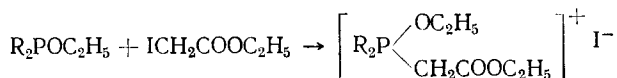
1. Производные фосфорилированной уксусной кислоты и ее нитрила

Впервые этиловый эфир диэтоксифосфонуksусной кислоты был получен А. Е. Арбузовым и Дуниным более полувека тому назад при действии этилового эфира бромуксусной кислоты на триэтилфосфит¹:

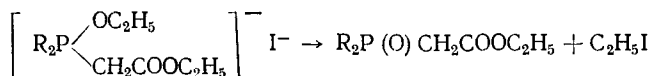


В дальнейшем метод Арбузова — Дунина с успехом применяли для синтеза этиловых эфиров высших диалкоксифосфонуksусных кислот²⁻⁷ и эфиров фосфонуksусных кислот, содержащих непредельные радикалы как у атома фосфора, так и в карбоксильной группе⁸⁻¹⁰.

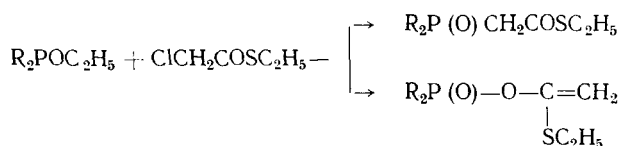
Более активно, по сравнению с триалкилфосфитами, вступают в реакцию арбузовской перегруппировки с эфирами галоидзамещенных уксусных кислот полные эфиры алкилфосфонистых и диалкилфосфинистых кислот¹¹⁻¹⁵. В случае взаимодействия этиловых эфиров диалкилфосфинистых кислот с иодуксусным эфиром Разумов и Забусова выделили кристаллические промежуточные продукты квазифосфониевого типа в соответствии с первой фазой реакции Арбузова¹⁶:



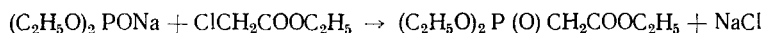
Их стабильность зависит от природы радикалов, соединенных с фосфором. При хранении и при нагревании продукты распадаются в соответствии со второй фазой реакции Арбузова с образованием иодистого этила и окиси диалкилкарбэтоксиметилфосфина^{17, 18}:



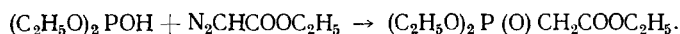
Реакции эфиров фосфористых и диалкилфосфинистых кислот с алкил- и арилтиоловыми эфирами хлоруксусной кислоты протекают в двух направлениях — по классической схеме арбузовской перегруппировки и с образованием алкениловых эфиров кислот фосфора, т. е. по схеме Перкова¹⁹⁻²²:



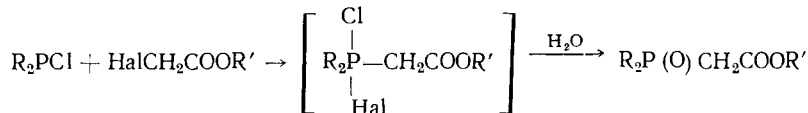
Для получения эфиров фосфонуксусной кислоты Ниленом с успехом был использован метод Михаэлиса — Беккера. Так, этиловый эфир диэтоксифосфонуксусной кислоты с высоким выходом был получен при действии диэтилфосфористого натрия на этиловый эфир хлоруксусной кислоты^{23, 24}:



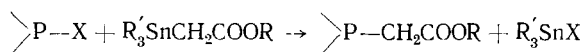
Этим методом, именуемым обычно методом Михаэлиса — Беккера — Нилена, было получено большое количество различных эфиров фосфонуксусных кислот^{25–31} и окисей диалкилкарбоксиметилфосфинов³². Для получения эфиров фосфонуксусной кислоты может быть использована и реакция самих диалкилфосфористых кислот с диазоуксусным эфиром^{33, 34}:



Кроме указанных выше общих методов описан ряд специфических реакций, приводящих к образованию производных фосфорилированных карбоновых кислот типа окисей третичных фосфинов. Исходными соединениями в этих реакциях являются хлорангидриды фосфинистых кислот. Присоединением эфиров α -галоидзамещенных кислот к диалкилхлорфосфинам с последующим гидролизом продуктов присоединения были получены окиси диалкилкарбалкоксиметилфосфинов^{35, 36}:

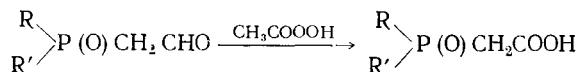


По методу, предложенному Луценко с сотр., диалкилхлорфосфины, алкил- и арилдихлорфосфины вводят в реакции с эфирами трихлорстанилуксусной кислоты^{37, 38}:



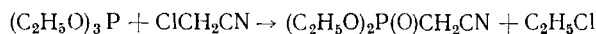
Образующиеся карбалкоксиметилфосфины и бис-(карбалкоксиметил)фосфины далее окисляются кислородом воздуха с образованием соответствующих окисей фосфинов.

Фосфорилированные карбоновые кислоты могут быть получены и в результате окисления надуксусной кислотой соответствующих фосфорилированных альдегидов³⁹:

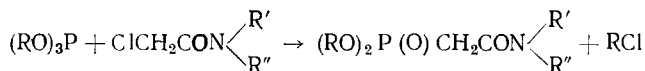


Этерификацией они были переведены в эфиры диалкилфосфонуксусных кислот.

Первый представитель нитрилов фосфонуксусной кислоты был получен в 1952 г. Давсоном и Бюргером в результате реакции хлорацетонитрила с триэтилфосфитом⁴⁰:



Метод арбузовской перегруппировки с успехом был использован и в дальнейшем для синтеза нитрилов фосфорилированных уксусных кислот^{19, 41-43}. Реакции триалкилфосфитов с амидом и замещенными амидами хлоруксусной кислоты приводят к образованию амидов, либо алкил- и ариламидов фосфонукусных кислот^{2-3, 19, 21, 44-52}:

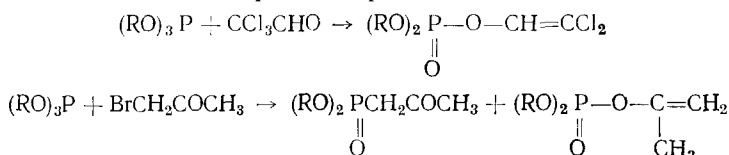


Кроме фосфитов в этих реакциях использовались амидофосфиты и эфиры фенилфосфонистой кислоты⁴⁹.

2. Фосфорилированные кетоны

Для синтеза эфиров и других производных β-кетофосфоновых кислот, являющихся фосфорными аналогами соответствующих производных β-кетокислот, впервые была использована реакция арбузовской перегруппировки. А. Е. Арбузов и Разумов взаимодействием триэтилфосфита с ω-бромацетофеноном в 1934 г. получили диэтоксифосфонацетофенон²⁵. При проведении аналогичной реакции с бромацетоном Разумов и Петров установили, что при этом образуются два продукта, которые, как они предполагали, являются таутомерными формами диэтоксифосфонацетона⁵⁴.

Вопрос этот получил свое объяснение значительно позднее, когда Перков⁵⁵ на примере α-галоидальдегидов, а затем Пудовик^{56, 57} и Аллен с Джонсоном⁵⁸ на примере α-галоидкетонов показали, что реакции эфиров кислот трехвалентного фосфора с α-галоидкарбонильными соединениями могут протекать в двух направлениях: с образованием кетофосфонатов, непредельных эфиров фосфорной кислоты или тех и других одновременно; причем диэтилизопропениловый эфир фосфорной кислоты был выделен одним из авторов обзора⁵⁷:



На соотношение кетофосфоновых эфиров и непредельных фосфатов или фосфонатов, образующихся в результате реакций фосфитов или фосфинитов с α-галоидкетонами, существенно влияет природа и количество атомов галогена, а также строение галоидкетонов и условия проведения реакций. Пудовик и Аверьянова показали, что при переходе от хлор- к бром- и иодацетону относительный выход кетофосфоновых эфиров значительно увеличивается⁵⁹.

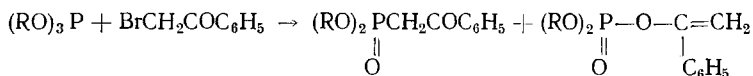
С увеличением количества атомов галогена в галоидкетоне образование кетофосфонатов затруднено, а выход непредельных фосфатов увеличивается. С несимметричными дихлор- и дибромацетонами^{56, 60, 61} и трибромацетоном⁶² реакции протекают с образованием только непредельных фосфатов.

С наибольшими выходами кетофосфоновые эфиры образуются из первичных монобром-^{62, 64} и иодкетонов^{59, 63}. При использовании вторичных и, особенно, третичных⁶⁴ галоидкетонов выход их значительно снижается, или они не образуются вовсе.

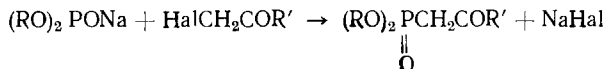
На выход кетофосфоновых эфиров существенное влияние оказывает также температура реакции и природа растворителя. Повышение тем-

пературы способствует протеканию реакции в направлении образования кетофосфоната^{56, 59}. При использовании в реакции иодацетона с триэтилфосфитом диэтилового эфира в качестве растворителя⁵⁹, кетофосфонатный эфир образуется с большим выходом, чем при использовании, например, водного спирта⁶³.

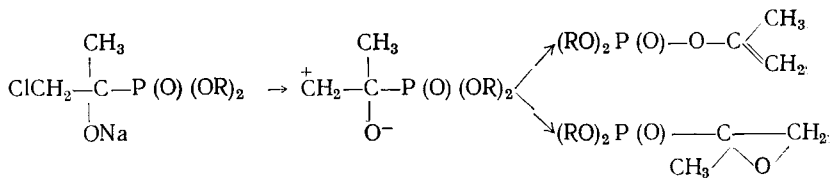
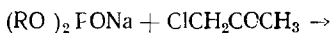
Для получения различных производных кетофосфоновых кислот в реакцию с галоидкарбонильными соединениями вводили смешанные эфиры фосфористой кислоты⁶¹, амидофосфиты⁶¹, эфиры фенилфосфонистой⁵⁹ и дифенилфосфинистой^{53, 65} кислот. Аналогично протекают реакции α -галоидацетофенонов с фосфитами^{25, 66–69}, смешанными фосфитами^{70–72} и эфирами дифенилфосфинистой кислоты^{53, 65}. Во всех случаях образуются оба продукта — фосфонат и винилфосфат в различных соотношениях:



Для синтеза эфиров кетофосфоновых кислот использовалась и реакция Михаэлиса — Беккера. Нилен, впервые изучивший реакции α -хлор- и α -бромацетонов с диэтилфосфористым натрием, констатировал, что они протекают сложно, причем кетофосфоновые эфиры им получены не были²⁴. Впоследствии Б. А. Арбузов с сотр. показали, что эти реакции приводят к смесям продуктов, состоящим из эфиров β -кетофосфоновых кислот, эфиров эпоксифосфоновых кислот и непредельных эфиров фосфорной кислоты^{64, 67, 73–83}. Они полагают⁷⁸, что реакции могут идти как по α -углеродному атому, так и по карбонильной группе. В первом случае образуется эфир β -кетофосфоновой кислоты:

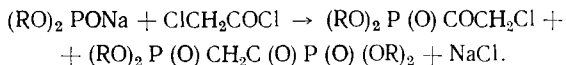


При реакции по карбонильной группе образуется биполярный ион, который перегруппировывается в непредельный фосфат или стабилизируется в виде эпоксифосфонового эфира^{78, 84}.

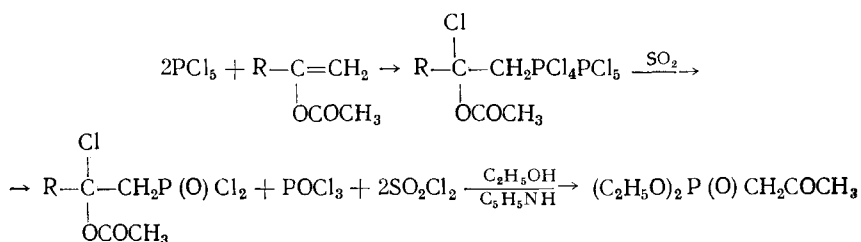


В то время как α -хлор-, α -бромциклогексаноны и α -бромацетофенон образуют с диэтилфосфористым натрием смеси эфиров фосфорной и эпоксифосфоновых кислот⁷⁸, реакция с хлор- и бромацетонами приводит к смеси эфиров β -кето- и эпоксифосфоновых кислот^{76, 79, 85}.

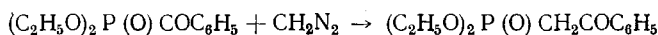
При реакции диалкилфосфористого натрия с хлор- и трихлорацетилхлоридом получены эфиры хлор- и трихлорацетилфосфоновых кислот и диэтоксифосфонацетил-, диэтоксифосфондихлорацетилфосфоновых кислот^{86, 87}.



Приведенные результаты показывают, что эфиры β -кетофосфоновой кислоты по реакции Михаэлиса — Беккера или образуются с очень небольшими выходами, или не образуются совсем. Из других реакций, приводящих к эфирам β -кетофосфовых кислот, значительный интерес представляет взаимодействие пятихлористого фосфора с енолацетатами. В этой реакции, разработанной Луценко и Кирилловым, образующиеся вначале хлорангидриды β -ацетоокси- β -хлоралкилфосфоновых кислот при обработке спиртом переходят в диэтоксифосфонацетон⁸⁸:



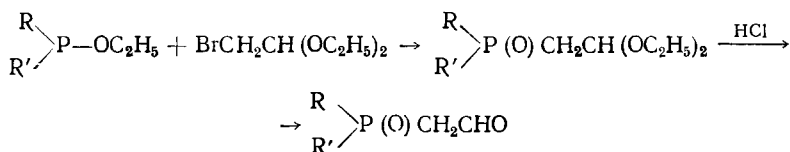
По такой же схеме получены диэтоксифосфонукусный альдегид^{88, 89} и диэтоксифосфонацетофенон⁹⁰. Последний образуется также при действии диазометана на бензоилфосфоновый эфир⁹⁰:



При действии триалкилстаннилацетона на диалкилхлорфосфины получены диалкилацетонилфосфины, окисление которых приводит к окисям диалкилацетонметилфосфинов⁹¹:



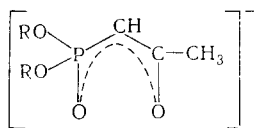
Действием галоидзамещенных ацеталей на эфиры кислот трехвалентного фосфора получены фосфорилированные ацетали; их гидролиз приводит к фосфорилированным альдегидам^{40, 92–94}:



С целью изучения таутомерии кето-енольного типа у эфиров β -кетофосфовых кислот Б. А. Арбузов и Виноградова использовали метод титрования бромом, УФ-, ИК- и КРС-спектроскопию^{64, 74–76, 95, 96}. Фосфонацетон и метилфосфонацетон, являющиеся фосфорными аналогами ацетоуксусного и метилацетоуксусного эфиров, содержат небольшое количество енольной формы⁹⁶. Значительную енолизацию они обнаруживают лишь в щелочной среде⁹⁷. Титрование бромом циклогексанон-2-фосфоновой кислоты в спиртовом растворе показало наличие в нем 9% енольной формы, в гексане — 60%^{98, 99}. Из сопоставления влияния карбоксильной и фосфонгруппы на способность к образованию енольной формы было сделано заключение о наличии определенной аналогии в поведении β -кетокислот и их фосфорных аналогов, с тем отличием, что β -кетофосфовые эфиры енолизуются в меньшей степени. Полного параллелизма, однако, не наблюдается.

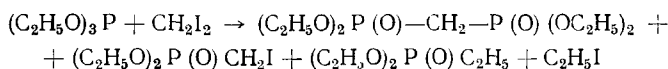
Строение металлических производных, в молекулах которых метиленовая группа находится между фосфорильной и карбонильной группами, изучали с помощью ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии¹⁰⁰. Полученные ре-

зультаты свидетельствуют о наличии в анионе фосфонацетона распространенной π -орбитальной системы, характерной для аниона ацетилацетона:

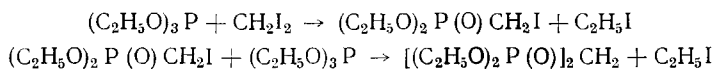


3. Фосфорилированные алканы

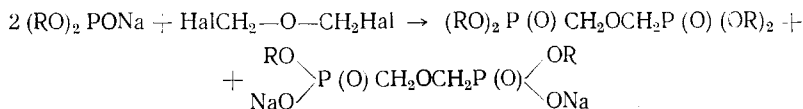
Первый представитель этого ряда соединений — тетраэтиловый эфир метилendifосфоновой кислоты получили Форд-Мур и Вильямс при действии иодистого метилена на триэтилфосфит¹⁰¹. Выход дифосфоната по этой реакции, однако, очень мал, так как одновременно с ним в значительном количестве образуются диэтиловые эфиры иодметил- и этилфосфоновых кислот:



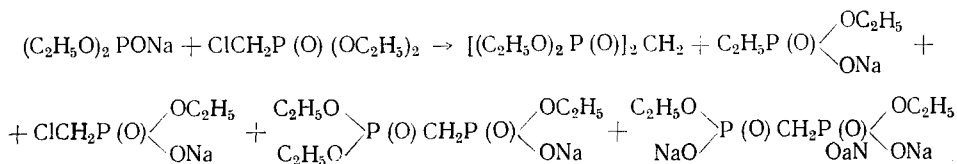
Выход дифосфоната может быть несколько увеличен при использовании в реакции избытка триалкилфосфита^{102–104}. В еще большей степени возрастает выход тетраалкилметилendifосфонатов, если реакцию проводят в две последовательные стадии¹⁰⁵:



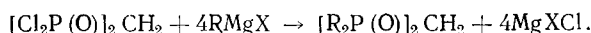
При попытке получить тетраалкилметилendifосфонаты по реакции Михаэлиса — Беккера действием иодистого или хлористого метилена на диэтил- или диаллилфосфористый натрий вместо средних эфиров были выделены только соответствующие им динатриевые соли^{105–107}. Образование солей кислых эфиров наблюдается и при реакциях диалкилфосфитов натрия с α, α' -дибром и α, α' -дихлордиметилowymi эфирами^{108–110}:



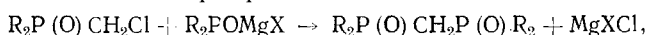
Образование солей кислых эфиров обусловлено алкилированием диалкилфосфористого натрия фосфонатами¹¹¹. При алкилировании диалкилфосфористого натрия галоидными алкилами во всех случаях сначала образуются средние эфиры алкилфосфоновых кислот. Образование солей кислых эфиров является результатом вторичных процессов, обусловленных высокой реакционной способностью средних эфиров алкилфосфоновых кислот. На примере реакции диэтилфосфористого натрия с диэтиловым эфиром хлорметилфосфоновой кислоты было показано, что солеобразный продукт представляет собой смесь хлористого натрия и солей кислых эфиров этил-, хлорметилфосфоновых и метилendifосфоновых кислот¹¹²:



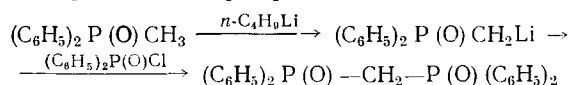
Тем не менее, несмотря на сложность этих реакций¹¹²⁻¹¹⁴, тетраалкилметилендифосфонаты образуются с большими выходами по сравнению с аналогичными реакциями фосфитов. Диокиси метилендифосфинов до последнего времени оставались весьма труднодоступными соединениями. Для их синтеза был предложен ряд методов с использованием металлоорганических соединений. Так, были описаны реакции дихлорангидрида метилендифосфоновой кислоты с гриньяровскими реагентами^{114, 115}:



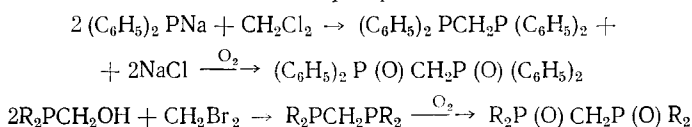
а также реакции окисей диалкилхлорметилфосфинов с галоидмагниевыми производными диалкилфосфинистых кислот¹¹⁶:



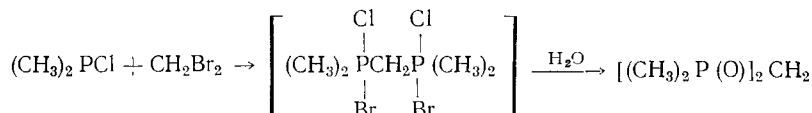
реакции хлорангидрида дифенилфосфиновой кислоты с литиевым производным окиси дифенилметилфосфина¹¹⁷:



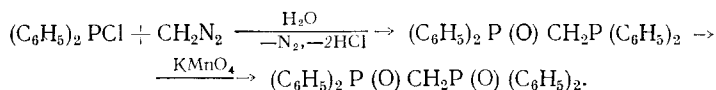
Диокиси метилендифосфинов могут быть получены окислением соответствующих метилендифосфинов, которые образуются в результате взаимодействия хлористого или бромистого метилена с дифенилфосфидом натрия¹¹⁸ или диалкилметилолфосфином¹¹⁹:



Из других методов синтеза диоксидов метилендифосфинов интересна реакция присоединения диметилхлорфосфина к бромистому метилену с последующим гидролизом продукта присоединения³⁶:



и реакция взаимодействия дифенилхлорфосфина с диазометаном, приводящая, в конечном итоге, к диокиси тетрафенилметилендифосфина¹²⁰:

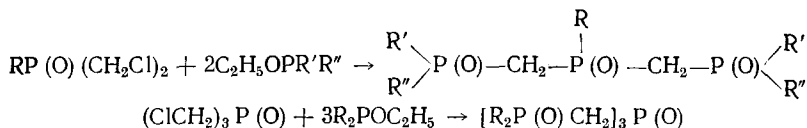


Однако все перечисленные выше методы ввиду трудной доступности применяемых в них реагентов и небольших выходов целевых продуктов не имели широкого практического применения. В 1962 г. Кабачник и Медведь предложили более простой метод синтеза диоксидов метилендифосфинов конденсацией окиси хлорметилдифенилфосфина с этиловым эфиром дифенилфосфинистой кислоты¹²¹:

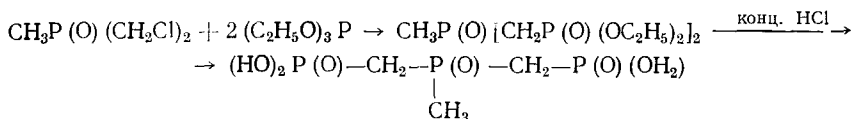


В дальнейшем этот метод с успехом был применен для синтеза ряда диоксидов метилендифосфинов с алкильными и замещенными ароматическими радикалами^{122, 123}, а также эфиров метилендифосфоновых кислот¹²⁴.

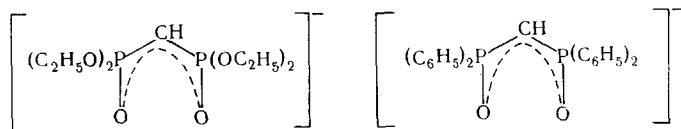
Аналогично, из окисей *бис*-(хлорметил)фосфина, *трис*-(хлорметил)-фосфина и эфиров кислот трехвалентного фосфора были получены соответствующие им окиси фосфинов и эфиры кислот фосфора, содержащие в молекуле несколько групп >P(O)—CH_2 ^{125–127}:



Некоторые из соединений этого типа, содержащие диалкоксифосфоновые группы, были омылены в соответствующие кислоты ¹²⁷, оказавшиеся весьма интересными и перспективными соединениями для использования их в качестве комплексонов ¹²⁸:

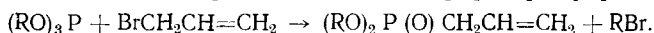


При изучении строения натриевых и калиевых производных тетраэтоксидифосфонметана и диокси тетрафенилметилendifосфина с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии Котон с сотр., ¹²⁹ в первом случае, и Кабанчик с сотр. ¹³⁰ — во втором, показали, что анионы этих соединений имеют структуру с делокализованными π -связями.

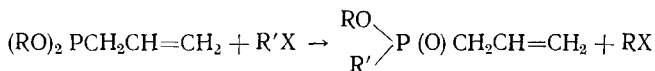


4. Фосфорилированные алкены

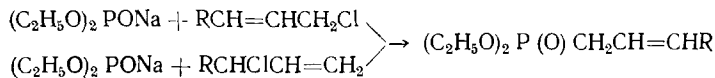
Эфиры аллилфосфоновой кислоты легко получают методом арбузовской перегруппировки при действии хлористого или бромистого аллила на триалкиловые ¹³¹ и триаллиловые ¹³² эфиры фосфористой кислоты:



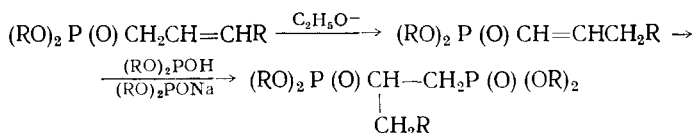
Реакцией галоидных алкилов с эфирами аллилфосфонистой кислоты образуются эфиры алкилаллилфосфиновой кислоты ^{133, 134}



Для синтеза фосфоновых эфиров может быть использована и реакция Михаэлиса — Беккера. Однако, как показали исследования Пудовика, реакции солей диалкилфосфористых кислот с галоидаллильными соединениями протекают не всегда однозначно. Реакции бромистого аллила, хлористого кротила ^{135, 136}, цианамилхлорида ^{137, 138} 1-хлор-5-метоксипентена-2 с диэтилфосфористым натрием в растворе бензола и в присутствии избытка диэтилфосфористой кислоты приводят к образованию диэтиловых эфиров алкенилфосфоновых кислот ^{131, 139, 140}. Реакции со вторичными галоидаллильными изомерами протекают с аллильной перегруппировкой ^{135, 139, 141–143}:

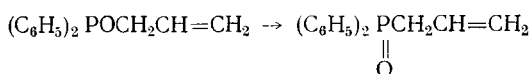


При стехиометрическом соотношении реагентов и проведении реакции без растворителя происходит прототропная изомеризация аллилфосфоновых эфиров в термодинамически более устойчивые замещенные винилфосфоновые эфиры, к которым далее присоединяется диэтилфосфористая кислота. В результате образуются смеси эфиров фосфоновых и дифосфоновых кислот ¹³⁹:

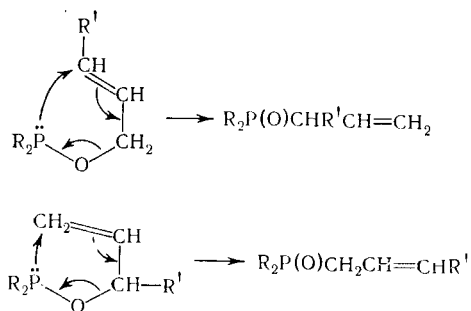


Весьма интересной реакцией, приводящей к эфирам фосфоновых кислот с аллильными радикалами, является термическая перегруппировка аллиловых эфиров фосфористой ¹⁴⁴⁻¹⁴⁶, алкил-, диалкил-, арил- и диарилфосфинистых кислот ¹⁴⁷. При переходе от диаллилового эфира этилфосфонистой кислоты к аллиловому эфиру диэтилфосфинистой кислоты скорость термической перегруппировки увеличивается.

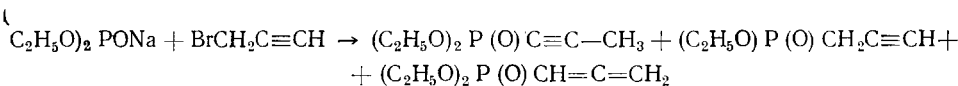
Значительно легче протекает изомеризация аллиловых эфиров фенил- и дифенилфосфинистых кислот. Уже при перегонке в вакууме аллиловый эфир дифенилфосфинистой кислоты изомеризуется в окись дифенилаллилфосфина ^{147, 148}:



Термическая изомеризация α - и γ -замещенных аллиловых эфиров протекает с инверсией аллильных радикалов ¹⁴⁵. Для этих реакций Пудовик и Аладжева предложили внутримолекулярный механизм с промежуточным образованием пятичленных циклических переходных состояний ¹⁴⁵.



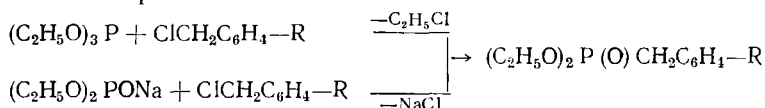
Аналогично построенные эфиры пропаргилфосфоновых кислот являются труднодоступными соединениями ¹⁴⁹. Как показали Гордон и Гриффин, в результате реакций бромистого пропаргила с диэтилфосфористым натрием образуется смесь 1-пропинилфосфоната, 2-пропинилфосфоната и алленилфосфоната ¹⁵⁰:



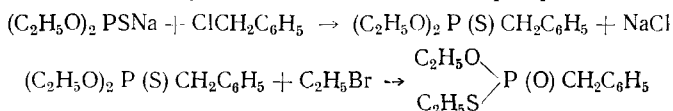
Содержание 2-пропинилфосфоната в смеси по данным ЯМР-спектроскопии составляет менее 1%. Аналогичные результаты были получены при попытке получения 2-пропинилфосфоната реакцией арбузовской перегруппировки ^{150, 151}.

5. Производные замещенной метилфосфоновой кислоты, содержащие арильные, карбоциклические и гетероциклические радикалы

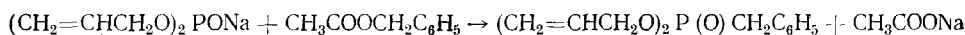
Для синтеза эфиров незамещенных и замещенных в ядре бензилфосфоновых кислот^{84, 152–154} и алкил(арил)бензилфосфиновых кислот^{155, 156} с успехом были использованы методы перегруппировки Арбузова и Михаэлиса — Беккера.



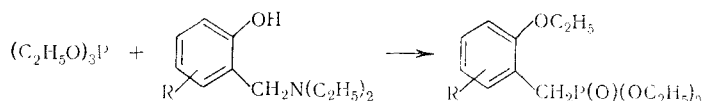
С помощью последнего метода были получены незамещенные бензилфосфонаты^{156–159} и бензилфосфонаты, содержащие в бензольном ядре алкильные¹⁵⁷, карбэтоксильные и циан-¹⁵⁴ группы. В этих реакциях также могут быть с успехом использованы натриевые соли этилфосфонистой¹⁶⁰, бензилфосфонистой¹⁶¹ и дифенилфосфинистой кислот¹⁶². Диэтилтиофосфористый натрий с хлористым бензилом образует диэтиловый эфир бензилтионфосфоновой кислоты¹⁶³. При нагревании его с бромистым этилом был получен O,S-диэтилбензилфосфонат¹⁶⁴:



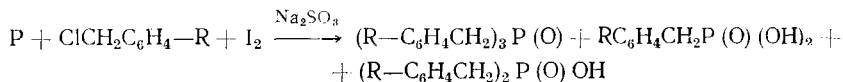
Для синтеза диаллилбензилфосфоната был успешно применен видоизмененный метод Михаэлиса — Беккера, где в реакции с диаллилфосфористым натрием вместо хлористого бензила используется бензиловый эфир уксусной кислоты¹⁶⁵:



Эфиры этоксибензилфосфоновых кислот образуются при реакции диэтиламинометилфенолов с триэтилфосфитом¹⁶⁶:



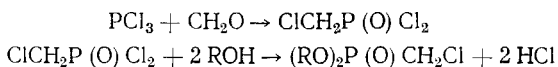
Интересен метод синтеза окисей замещенных трибензилфосфинов, разработанный Кирсановым с сотр., основанный на взаимодействии замещенных хлористых бензилов с красным фосфором и иодом, с последующей обработкой продуктов реакции сульфитом натрия. Кроме окисей замещенных трибензилфосфинов в этих реакциях в небольшом количестве образуются дибензилфосфиновые и бензилфосфоновые кислоты¹⁶⁷:



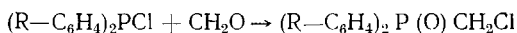
Синтез эфиров метилфосфоновой кислоты с карбоциклическими и гетероциклическими радикалами осуществлен в результате взаимодействия триалкилфосфитов и диалкилфосфористого натрия с самыми разнообразными карбоцикло-¹⁶⁸ и гетероциклометилгалогенидами^{169–174}. Получены α -фурил-¹⁶⁹, α -тетрагидрофурил-^{169, 170}, α -тиенил-¹⁷¹, α -пиридил-¹⁷², фталидимометилфосфонаты^{173, 174} и фосфонаты, содержащие полициклические радикалы^{157, 168, 175}.

6. Эфиры галоидметил-, аминометил-, оксиметил- и алкоксиметилфосоновых кислот

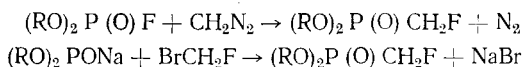
Эфиры хлорметилфосоновой кислоты легко могут быть получены в результате реакций дихлорангидрида хлорметилфосоновой кислоты со спиртами^{112, 176, 177}. Сами дихлорангидриды стали доступными после открытия и разработки Кабачником и Шепелевой реакции треххлористого фосфора с параформом¹⁷⁶:



Аналогично, взаимодействием диарилхлорфосфинов, алкил- и арил-дихлорфосфинов с параформом был получен ряд окисей диарилхлорметилфосфинов^{122, 123}, хлорангидридов алкил- и арилхлорметилфосфиновых кислот¹⁷⁸:



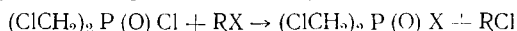
В то время как эфиры бромметил-^{101, 179, 180}, иодметилфосоновых кислот^{30, 101, 105, 107, 180} и сами свободные кислоты¹⁸⁰ описаны достаточно подробно, эфиры фторметилфосоновой кислоты до недавнего времени оставались труднодоступными соединениями. Для их получения были предложены реакции фторангидридов диалкилфосфористых кислот с диазометаном¹⁵⁸, либо натриевых солей диалкилфосфористых кислот с фторбромметаном¹⁸¹:



Простой способ получения хлорангидрида *бис*-(хлорметил) фосфиновой кислоты, заключающийся в действии пятихлористого фосфора на *бис*-(оксиметил)фосфиновую кислоту, недавно разработали Иванов с сотр.¹⁸²:

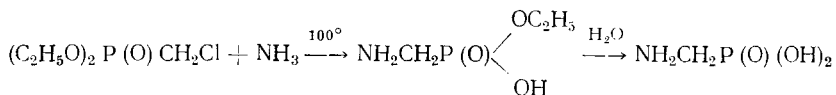


На основе этого хлорангидрида путем замещения хлора у атома фосфора получены многочисленные производные *бис*-(хлорметил)фосфиновой¹⁸³ и *бис*-(хлорметил)тионфосфиновой кислот^{184–187}. В общем виде эти реакции могут быть представлены уравнением:

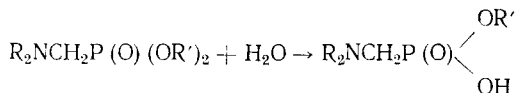


где X—OH, OAlk, OAg, N(Alk)₂ и др.

Для получения аминометилфосоновых кислот и их различных производных предложен ряд методов. При действии на эфиры хлор- или иодметилфосоновых кислот водным аммиаком в жестких условиях образуется моноэфир аминометилфосоновой кислоты. При его омылении была получена свободная аминометилфосоновая кислота¹⁷⁷:



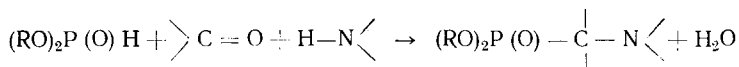
Кислые эфиры диалкиламинометилфосоновой кислоты могут быть получены также и в результате частичного омыления диэфиров¹⁸⁸:



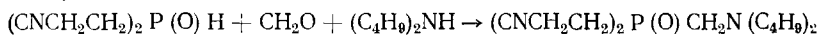
N-Замещенная аминометилфосфоновая кислота была получены в результате взаимодействия хлористого бензоила с аминометилфосфоновой кислотой ¹⁷⁷:



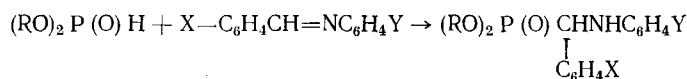
В 1952 г. Кабачник и Медведь ^{189, 190}, а несколько позднее Филдс ¹⁹¹, разработали простой и доступный способ получения эфиров α -аминоалкилфосфоновых кислот конденсацией альдегидов и кетонов с диалкилфосфористыми кислотами и аммиаком или аминами ^{189–191}:



Диалкилфосфористые кислоты с формальдегидом и первичными аминами или аммиаком образуют, в зависимости от соотношения исходных реагентов, моно-, ди- и три-(диалкилфосфометил)-амины ^{191–193}. Исходя из окисей вторичных фосфинов, формальдегида и вторичных аминов были получены окиси *трет.*-аминометилфосфинов ^{194, 195}:

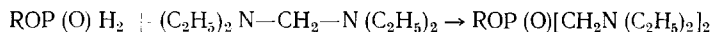


Замещенные аминифосфиновые эфиры, как определил Пудовик в том же 1952 г., могут быть легко и с хорошими выходами получены в результате присоединения неполных эфиров кислот фосфора к основаниям Шиффа ^{196–198}:

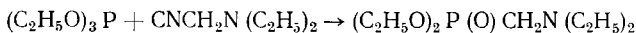


Эта реакция в дальнейшем была распространена на карбодиимиды, дибензальдиамины, полишиффовы основания ^{199, 200}.

Эфиры аминометилфосфоновой и *бис*-(аминометил)фосфоновой кислот образуются также в результате взаимодействия алкилгипофосфитов с диэтиламинометилowymi эфирами и *бис*-(диэтиламино)метаном ²⁰¹:



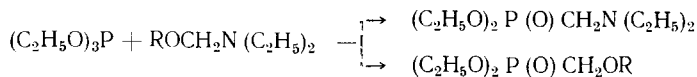
К эфирам и другим производным диалкиламинометилфосфоновой кислоты приводят реакции триалкилфосфитов, диэтиламинофосфитов и триаминофосфитов со сложными и простыми эфирами аминометилового спирта и диэтиламиноацетонитрилом ²⁰²:



В случае aminoацетатов, как показал Боме с сотр. ²⁰³, реакции с триэтилфосфитом и диэтиламинофосфитом протекают уже при комнатной температуре, приводя к образованию диэтилового эфира диметиламинометилфосфоновой кислоты и этилового эфира диметиламинометиламинофосфоновой кислоты:

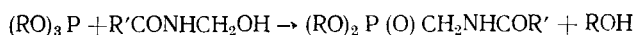


Реакции простых эфиров аминометилового спирта с триэтилфосфитом идут неоднозначно. В присутствии уксусной кислоты происходит разрыв С—О-связи в аминометилом эфире и образуется диэтиловый эфир диэтиламинометилфосфоновой кислоты, тогда как галоидные алкилы приводят к образованию диэтилового эфира алкоксиметилфосфоновой кислоты ²⁰⁴:

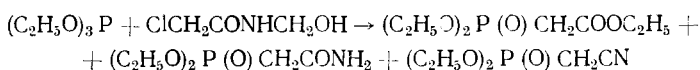


Все эти реакции протекают с замещением аминной, ацетатной, алкоксильной групп на фосфоновую группу; протекают они по общей схеме арбузовской перегруппировки.

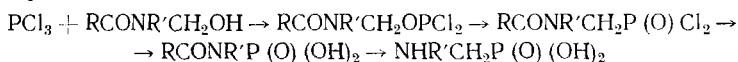
Аналогичные реакции N-оксиметиламидов уксусной и бензойной кислот с триалкилфосфитами приводят к эфирам ацетил- и бензоиламино-метилфосфоновых кислот²⁰⁸:



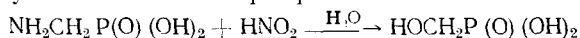
Реакция N-оксиметиламида хлоруксусной кислоты с триэтилфосфитом протекает значительно сложнее, с образованием смеси продуктов, состоящей из эфира, амида и нитрила диэтоксифосфонуксусной кислоты⁵¹:



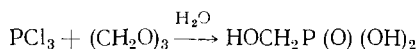
При действии треххлористого фосфора на N-оксиметиламид с последующим гидролизом продуктов реакции была получена N-алкиламино-метилфосфоновая кислота^{206, 207}:



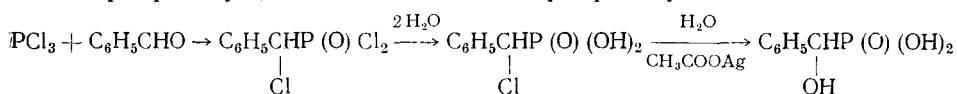
При действии на аминометилфосфоновую кислоту азотистой кислотой была получена оксиметилфосфоновая кислота¹⁷⁷:



Ранее оксиметилфосфоновая кислота была получена в результате гидролиза промежуточного продукта, образующегося при взаимодействии треххлористого фосфора с параформом²⁰⁸:

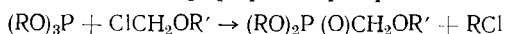


Аналогично, при действии треххлористого фосфора на бензальдегид был получен дихлорангидрид α -хлорбензилфосфоновой кислоты, гидролизом которого, в зависимости от условий, можно получить как α -хлорбензилфосфоновую, так и α -оксibenзилфосфоновую кислоты²⁰⁹:



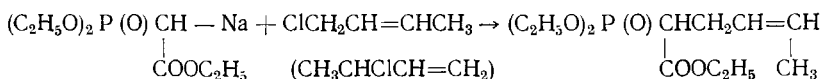
Эфиры оксиметилфосфоновой кислоты, как впервые показал Абразов²¹⁰, образуются в результате реакции присоединения диалкилфосфористых кислот к формальдегиду²¹¹. Присоединением неполных эфиров кислот фосфора к различным карбонильным соединениям было получено большое количество производных как оксиметил-, так и оксиалкилфосфоновых кислот.

Эфиры алкоксиметил-²¹², метилтиометилфосфоновой²¹³ и алкоксиметилфенилфосфиновой²¹⁴ кислот образуются с хорошими выходами при действии алкилхлорметиловых и хлорметилтиометиловых эфиров на триалкилфосфиты и диэтиловый эфир фенилфосфонистой кислоты:

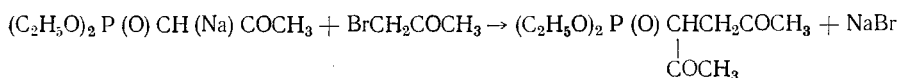


В случае реакции α -хлор- или α -бромметиловых эфиров с диалкилфосфористым натрием в зависимости от условий реакции образуются либо эфиры алкоксиметилфосфоновой кислоты, либо неперегоняющиеся соли эфиров^{109, 215, 216}:

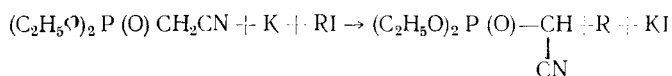
В качестве алкилирующих агентов при алкилировании эфиров диэтоксифосфонуксусной кислоты использовались галоидные алкилы, эфиры, α -галоидзамещенных карбоновых кислот, α -галоидэфиры и α -галоидкетоны²³⁰. Как показали Пудовик с сотр.²³³, изомерные гидрохлориды бутadiена при алкилировании диэтоксифосфонуксусного эфира образуют в обоих случаях один и тот же продукт, соответствующий по строению первичному хлориду — эфир 2-бутенилдиэтоксифосфонуксусной кислоты. Реакция со вторичным хлоридом протекает с полной аллильной перегруппировкой:



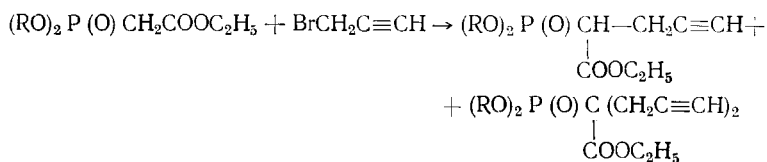
Кроме эфиров диэтоксифосфонуксусной кислоты достаточно подробно изучено алкилирование диэтоксифосфонацетона^{74, 76, 97, 231, 232} и нитрила диэтоксифосфонуксусной кислоты^{41, 230}. Алкилирование диэтоксифосфонацетона осуществляется достаточно легко при действии на его натриевое производное как галоидными алкилами^{74, 76, 231}, так и этиловыми эфирами бромуксусной, α -бромпропионовой кислоты и бромацетона²³⁰:



В случае нитрила диэтоксифосфонуксусной кислоты алкилирование галоидным алкилом лучше всего протекает при использовании его калиевого производного в эфирно-диоксановом растворе. Наиболее эффективны в этом случае иодистые алкилы⁴¹:

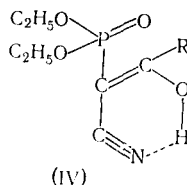
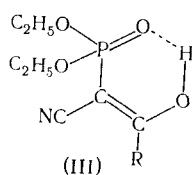


При алкилировании эфиров и нитрила диэтоксифосфонуксусной кислоты и диэтоксифосфонацетона эквимолекулярными количествами алкилирующих агентов во всех случаях были получены лишь продукты моноалкилирования. Однако при действии бромистого пропаргила на натриевое или калиевое производное этилового эфира или нитрила диэтоксифосфонуксусной кислоты образуется смесь продуктов замещения одного и двух атомов водорода на пропаргильный радикал²³⁴. Очевидно, введение третьей электроноакцепторной группы настолько увеличивает подвижность остающегося атома водорода, что даже при эквимолекулярном соотношении исходных реагентов, происходит образование преимущественно продукта диалкилирования:



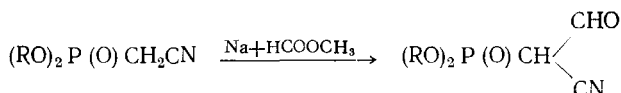
Продукты диалкилирования эфиров диэтокси-²²⁵, диэтил-¹⁶ и дифенилфосфонуксусных¹⁶ кислот были получены при действии галоидных алкилов на натриевые или калиевые производные соответствующих моноалкилированных продуктов:

На основании данных ИК-спектроскопии авторы полагают, что С-ацильные производные нитрила диэтоксифосфонуксусной кислоты могут иметь строение (III) или (IV):

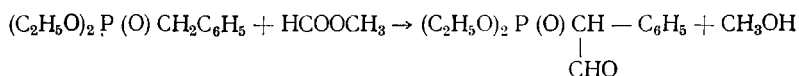


Предпочтение отдается структуре (III), в которой предполагается образование водородной связи за счет $P=O$ -группы, так как смещение полосы поглощения $P=O$ -группы значительно больше (на 90 см^{-1}), по сравнению с CN -группой (на 50 см^{-1}).

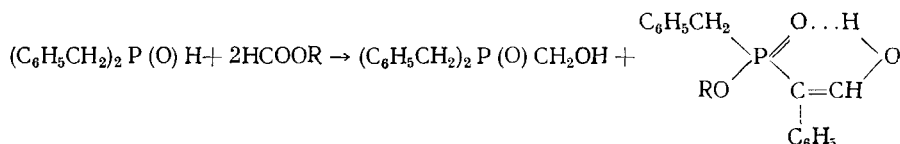
Недавно удалось осуществить формилирование нитрилов диалкокси-фосфонусных кислот²⁴²:



Описано также формилирование эфиров диалкоксифосфоновой кислоты²⁴³, эфиров бензилфосфоновой²⁴⁴ кислоты и дибензилфосфинистой кислоты²⁴⁵:



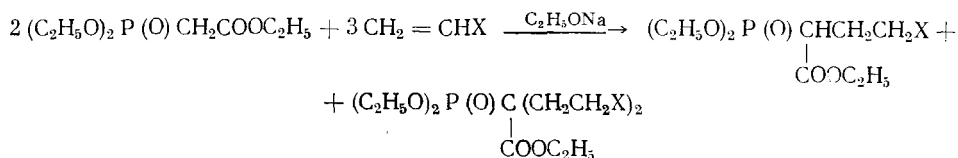
Однако в последнем случае реакция протекает сложнее: вместо ожидаемого продукта образуются дибензилметиллолфосфиноксид и енол²⁴⁵:



2. Реакции присоединения

Реакции присоединения неполных эфиров кислот фосфора и фосфорорганических соединений с активной метиленовой группой к непредельным электрофильным соединениям, которые впервые осуществил Пудовик, легли в основу нового метода синтеза различных производных фосфоновых и фосфиновых кислот²⁴⁶.

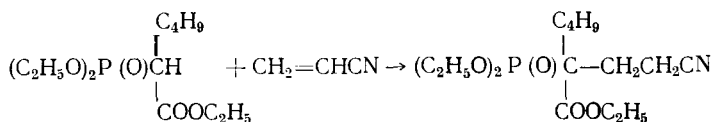
Присоединение диэтоксифосфонусного эфира к нитрилу и метилому эфиру акриловой кислоты протекает легко в присутствии небольшого количества этилата натрия. Были выделены продукты присоединения к одной и к двум молекулам непредельного соединения^{224, 231, 247}:



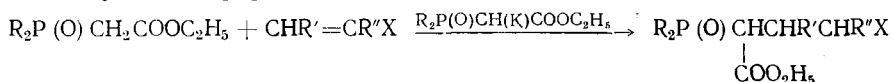
где $X=CN$, $COOCH_3$

Также легко происходит присоединение к непредельным электрофильным реагентам—акрилонитрилу, метилакрилату и метилметакрила-

ту — гомологов диэтоксифосфонуксусного эфира, метил- и бутилдиэтоксифосфонуксусных эфиров^{224, 247}:



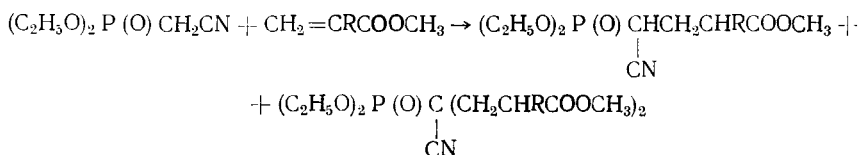
При присоединении к непредельным соединениям эфиров алкилалкокси-, диалкил- и дифенилфосфонуксусных кислот и их гомологов, в которых метиленовая группа обладает меньшей реакционной способностью, в качестве катализаторов использовались калиевые производные соответствующих эфиров²⁴⁸:



Позднее было осуществлено присоединение эфиров фосфонуксусной кислоты к нитроизоамилену, этилвинилсульфону²⁴⁹, дивинилсульфону, *n*-ди-β(нитровинил)-бензолу²⁵⁰, к эфирам малеиновой²⁵¹, коричной²³¹, кротоновой²⁵², пропирилфосфоновой²⁵³ кислот, а также к непредельным полиэфирам²⁵⁴. Эфиры α,β-непредельных карбоновых кислот по их реакционной способности в реакциях присоединения диэтоксифосфонуксусного эфира располагаются в следующий ряд: акрилаты > кротонаты > метилакрилаты > эфиры коричной кислоты²⁴⁷.

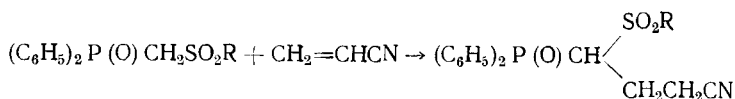
Осуществлено присоединение диэтоксифосфонацетона и его гомологов к нитрилу акриловой кислоты²⁵⁵, метилакрилату, диэтиловым эфирам малеиновой и ацетилендикарбоновой кислот, этилиденацетону²³¹. В большинстве случаев эти реакции протекают труднее и сопровождаются очень небольшим тепловым эффектом. Для завершения реакции требуется длительное нагревание реакционных смесей.

Присоединение нитрила диэтоксифосфонуксусной кислоты и его гомологов^{41, 247, 256} происходит значительно легче по сравнению с присоединением диэтоксифосфонуксусного эфира и диэтоксифосфонацетона:

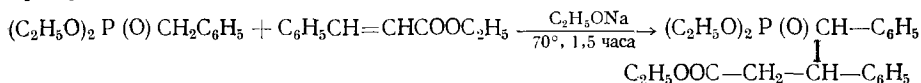


Нитрил диэтоксифосфонуксусной кислоты имеет несколько большую, а этиловый эфир диэтоксифосфонуксусной кислоты — несколько меньшую реакционную способность по сравнению с дибутилфосфористой кислотой, что было показано опытами по «конкурирующему присоединению» и подтверждено результатами кинетического исследования реакций присоединения ряда фосфорорганических соединений с подвижным атомом водорода к акрилонитрилу. Введение в метиленовую группу диэтоксифосфонуксусного эфира алкильного остатка приводит к понижению его активности в реакциях присоединения²⁵⁷.

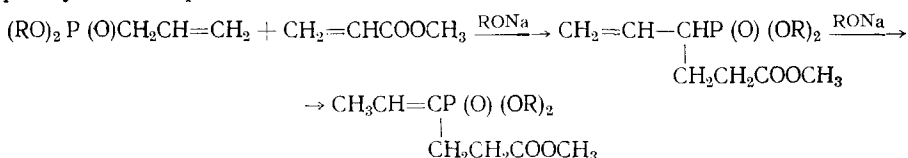
К нитрилу акриловой кислоты было осуществлено также присоединение дифенил(алкилсульфон)метилфосфиноксида²⁵⁸ и бутилового эфира фенил(этилсульфон)метилфосфиновой кислоты²⁵⁹:



При присоединении бензилфосфонового эфира к нитрилу акриловой кислоты и к ее этиловому эфиру не удалось выделить продукты присоединения в чистом виде²⁶⁰; в случае этилового эфира коричной кислоты продукт присоединения был выделен и охарактеризован²⁶¹:

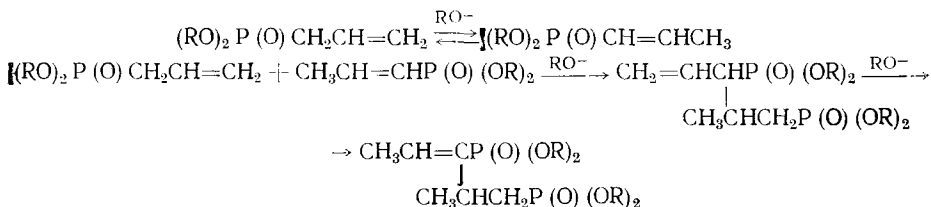


Реакция присоединения диалкиловых эфиров аллилфосфоновой кислоты к метилакрилату приводит к метиловым эфирам 3-(диалкоксифосфон)пентен-3-карбоновой кислоты. Образующиеся в начале продукты присоединения, в присутствии алкоголята натрия, претерпевают прототропную изомеризацию²⁶²:

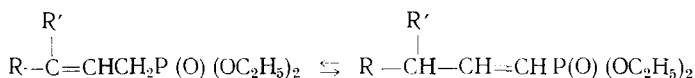


В присутствии этилата натрия диэтилаллилфосфонат превращается в димерный продукт — 1,3-ди-(диэтилфосфен)-2-метилпентен-3²⁶³.

Очевидно, первой стадией этой реакции является прототропная изомеризация аллилфосфонового эфира в диэтиловый эфир пропенилфосфоновой кислоты, который затем присоединяет по двойной связи следующую молекулу аллилфосфонового эфира. Продукты присоединения претерпевают в присутствии алкоксильных анионов дальнейшую прототропную изомеризацию с образованием конечных продуктов²⁶²:



Возможность прототропной изомеризации аллилфосфоновых эфиров в пропенильные изомеры была доказана Иониным и Петровым на примере диэтилового эфира аллилфосфоновой кислоты и его метил-, хлорметил- и фенилзамещенных ¹³⁷:



На основании анализа данных ИК-, УФ-спектров и спектров ядерного магнитного (протонного и ^{31}P) резонанса, было установлено, что изомеризация происходит нацело только в случае аллилфосфонового эфира. Кротилфосфоновый эфир изомеризуется на 25%, а цианамилфосфоновый эфир не изомеризуется совсем. В случае γ -хлоркротилфосфонового эфира происходит замещение хлора на этоксил без изомеризации. На основании приведенных данных был сделан вывод, что диэтоксифосфоновая группировка очень слабо взаимодействует с двойной связью. Сопряжение с этой группировкой оказывается менее выгодным, чем гиперконъюгация между метильной группой и двойной связью. Сопряжение между двойной связью и фенильным ядром несравненно более вы-

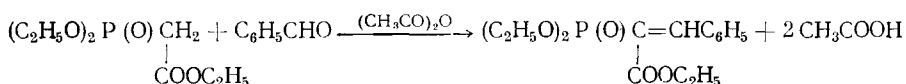
годно, чем возможное сопряжение этой связи с диэтоксифосфоновой группой¹³⁷.

Недавно Кирилов с сотр. нашли, что этиловые эфиры диэтоксидиизопропилоксифосфонукусных кислот, а также нитрил диэтоксифосфонукусной кислоты присоединяются по $C=N$ двойной связи шиффовых оснований — бензилиденанилина, бензилиден-*p*-хлоранилина и др.²⁶⁴. Реакции протекают в присутствии треххлористого алюминия, амида и алкоголятов натрия. Выходы продуктов присоединения составляют 30—60% и зависят от природы катализатора; наиболее высокие выходы продуктов присоединения получены с треххлористым алюминием²⁶⁵:

$(RO)_2P(O)CH_2X + C_6H_5CH=N-C_6H_4-R \rightarrow (RO)_2P(O)CH(X)CH(C_6H_5)_2NHC_6H_4-R$
где $X = COOC_2H_5, CN$

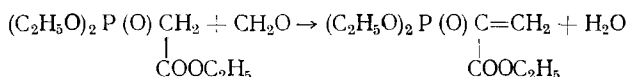
3. Реакции конденсации и РО-олефинирования

Реакции конденсации. Впервые возможность конденсации фосфорорганических соединений с активной метиленовой группой с альдегидами показали Пудовик и Лебедева в 1953 г. При нагревании диэтоксифосфонукусного эфира с бензальдегидом в растворе уксусного ангидрида они получили диэтиловый эфир α -карбэтокси- β -фенилвинилфосфоновой кислоты²⁵⁵:



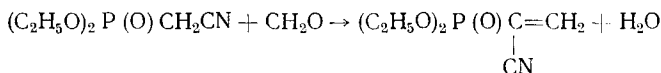
Позднее, при проведении конденсации диэтоксифосфонукусного эфира с бензальдегидом в несколько иных условиях и в присутствии пиперидина выход продукта конденсации был значительно увеличен^{266, 267}. При этом в небольшом количестве был получен продукт конденсации бензальдегида и с двумя молями диэтоксифосфонукусного эфира²⁶⁶.

В более мягких условиях, в растворе метанола в присутствии пиперидина, протекают реакции диэтоксифосфонукусного эфира с алифатическими альдегидами и, в частности, с формальдегидом. Этим методом были получены эфиры α -карбэтоксивинилфосфоновой кислоты²⁶⁸:

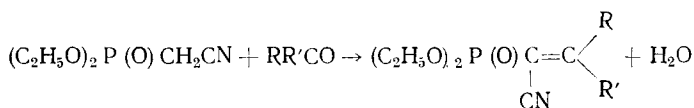


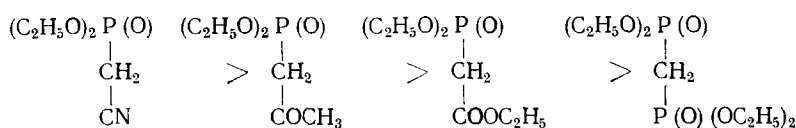
Синтез эфиров α -акарбалкоксии- и α -цианвинилфосфоновых кислот реакцией конденсации имеет существенные преимущества как по выходам, так и по доступности исходных продуктов перед методами получения указанных соединений, описанными ранее в литературе^{264, 270}.

Нитрил диэтоксифосфонукусной кислоты в присутствии пиперидина легко вступает в реакцию конденсации как с алифатическими^{271–273}, так и с ароматическими альдегидами^{42, 274}:

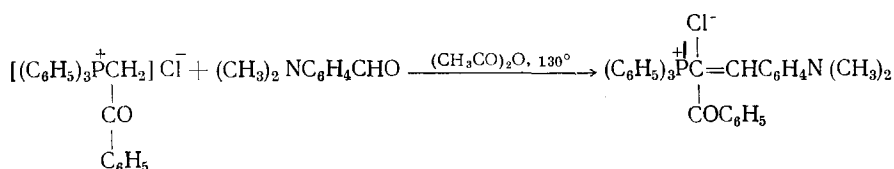


В присутствии ацетата аммония и уксусной кислоты реакции протекают и с кетонами²⁷⁵:





В реакцию конденсации с альдегидами вступают и фосфониевые соли; так конденсацией фосфониевых солей с *p*-диметиламинобензальдегидом получены красители, аналогичные стирильным красителям ²⁸¹:

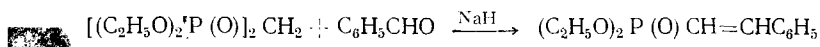


Реакция РО-олефинирования. РО-олефинирование, открытое Хорне-ром в 1958 г., является характерной и специфической реакцией для фосфорорганических соединений с активной метиленовой группой. Она имеет большое препаративное значение в органической химии, так как позволяет осуществлять синтез самых разнообразных непредельных углеводородов и их различных производных.

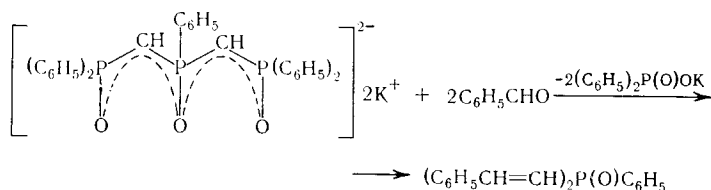
Использование РО-олефинирующих реагентов для получения олефинов более эффективно, чем реакция Виттига, в которой используются различные фосфораны. Так, по отношению к карбонильным соединениям, в особенности к кетонам, РО-олефинирующие реагенты более реакционноспособны благодаря их большей нуклеофильности по сравнению с фосфоранами. Выделение олефинов при использовании метода РО-олефинирования значительно облегчается. Получающиеся непредельные соединения легко отделяются от хорошо растворимых в воде солей щелочных металлов алкилфосфорных кислот, тогда как при реакции Виттига необходимо использовать специальные приемы для отделения олефина от окиси трифенилфосфина. Кроме того, по сравнению с реагентами Виттига, РО-олефинирующие реагенты более доступны.

Опубликован подробный обзор по использованию реакции РО-олефинирования в органическом синтезе ²⁸². Здесь мы ограничимся рассмотрением работ, появившихся лишь в последнее время, в которых в качестве РО-олефинирующих реагентов использовались дифосфонпроизводные. Реакции этого типа представляют значительный интерес и в том отношении, что позволяют довольно простым путем синтезировать различные непредельные фосфорорганические соединения.

Впервые возможность синтеза винилфосфонатов реакцией РО-олефинирования была показана в работе Водсворта и Эммонса ²⁸³. Диэтиловый эфир β -фенилвинилфосфоновой кислоты был получен ими при взаимодействии тетраэтоксидифосфометана с бензальдегидом в присутствии гидрида натрия ²⁸³:



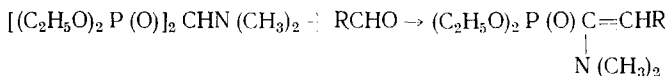
Аналогичным путем, при использовании калиевого производного окиси тетрафенилметилendifосфина Кабачник с сотр. получили и окиси непредельных фосфинов ¹³⁰. Окиси фосфинов с двумя непредельными заместителями можно получить, если в реакциях с альдегидами использовать диалкильные производные триокси пентафенилдиметилтрифосфина ¹²⁷:



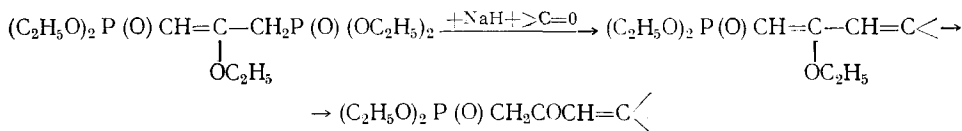
Реакция РО-олефинирования дает возможность получать фосфорорганические соединения с заместителем у фосфора, содержащим несколько сопряженных двойных связей. С этой целью, например, в реакцию с калиевым производным тетраэтоксифосфонметана вводят коричный альдегид ²⁸⁴:



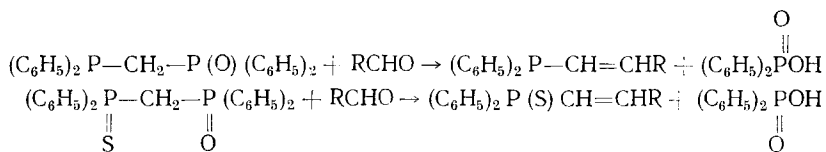
В реакцию РО-олефинирования легко вступают дифосфонметановые производные, в которых водород замещен на какую-либо группу. Так, из тетраэтоксидифосфондиметиламинметана были получены эфиры непредельных фосфоновых кислот, содержащие у α -углеродного атома диметиламиногруппу²⁸⁵:



Непредельные кетофосфоновые эфиры были получены Норманом в результате реакций карбонильных соединений с натриевым производным 2-этокси-1,3-дифосфонпропилена²⁶⁵:



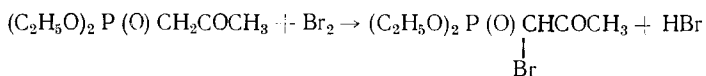
С помощью реакции РО-олефинирования удалось получить α,β -непредельные фосфины и фосфинсульфиды²⁸⁶. В этом случае в качестве РО-олефинирующих агентов применяли соединения, содержащие одновременно трех- и пятивалентные атомы фосфора или дифенилфосфин-оксидную и дифенилфосфинсульфидную группировки:



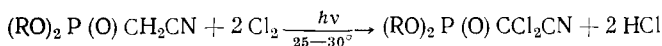
4. Другие типы реакций

Из других реакций фосфорорганических соединений с активной метиленовой группой, протекающих с участием водородных атомов метиленовой группы, известны реакции бромирования, хлорирования и азосочетания.

Бромирование диэтоксифосфонацетона и диэтоксифосфонуксусного альдегида элементарным бромом протекает легко и быстро в эфирном растворе ⁴⁰:

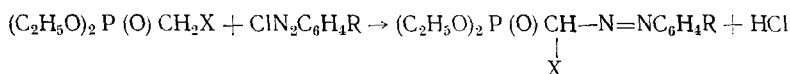


При хлорировании диэтоксифосфонацетона хлористым сульфуром с хорошим выходом был получен α -хлордиэтоксифосфонацетон²⁸⁷. При действии избытка хлора на нитрилы диалкоксифосфоновых кислот при одновременном УФ-облучении реакционной смеси происходит замещение обоих атомов водорода²⁸⁸:



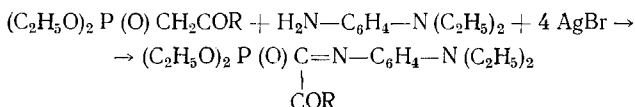
Без УФ-облучения хлорирование не идет, при более высокой температуре происходит хлорирование не только метиленовой группы, но и алкоксильных групп у атома фосфора.

Азосочетание ароматических диазосоединений осуществлено с диэтоксифосфоновым эфиром, диэтоксифосфонацетоном и нитрилом диэтоксифосфоновой кислоты. Реакции проводили в мягких условиях в отсутствие катализаторов²⁸⁹:



где $\text{X} = \text{COOC}_2\text{H}_5$, COCH_3 , CN .

Имеются данные, что при действии диэтиламиноанилина на фосфорорганические соединения с активной метиленовой группой в присутствии бромистого серебра образуются азометиленовые красители, содержащие фосфоновую группу²⁹⁰:



Однако позднее было показано, что в случае диэтоксифосфонацетофенона выходы красителей по этой реакции очень небольшие и их не удается выделить в чистом виде^{291, 292}.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов, А. А. Дунин, ЖРФХО, **46**, 295 (1914).
2. Г. Камай, Е. И. Шугурова, ДАН, **72**, 301 (1950).
3. Г. Камай, Э. Ш. Бастанов, ЖОХ, **21**, 2188 (1951).
4. М. Г. Имаев, А. М. Шакирова, Р. А. Галеева, Там же, **36**, 1231 (1966).
5. В. Ассегман, R. Chladek, D. Swern, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6524 (1957).
6. В. С. Абрамов, Шара Паме, Тр. КХТИ, **23**, 105 (1957).
7. А. И. Разумов, Е. И. Коробкова, Там же, **23**, 215 (1957).
8. Г. Камай, В. А. Кухтин, Там же, **16**, 29 (1951).
9. R. Sasin, R. Nauman, D. Swern, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6336 (1958).
10. Г. Камай, В. А. Кухтин, ДАН, **89**, 309 (1953).
11. Б. А. Арбузов, Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 854.
12. Б. А. Арбузов, Н. И. Ризположенский, ДАН, **89**, 291 (1953).
13. А. Е. Арбузов, Г. Х. Камай, ЖРФХО, **61**, 2037 (1929).
14. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, Там же, **61**, 1599 (1929).
15. H. Henning, G. Hilgetag, J. prakt. Chem., **29**, 86 (1965).
16. А. И. Разумов, Н. Г. Забусова, ЖОХ, **32**, 2688 (1962).
17. А. И. Разумов, Н. Г. Забусова, Тр. КХТИ, **30**, 28 (1962).
18. Н. Г. Забусова, А. И. Разумов, Там же, **33**, 161 (1964).
19. Н. Г. Забусова, А. И. Разумов, Т. А. Тарзимова, Там же, **33**, 167 (1964).
20. Ю. Г. Гололобов, Л. З. Соборовский, ЖОХ, **33**, 2955 (1963).
21. В. И. Ломакина, В. В. Воронкова, Я. А. Мандельбаум, Н. Н. Мельников, Там же, **35**, 1752 (1965).
22. В. В. Воронкова, В. И. Ломакина, Я. А. Мандельбаум, Н. Н. Мельников, Там же, **35**, 2209 (1965).

23. P. Nylen, Ber., **56**, 1023 (1924).
24. P. Nylen, Там же, **59**, 1119 (1927).
25. А. Е. Арбузов, А. И. Разумов, ЖОХ, **4**, 835 (1934).
26. А. Е. Арбузов, Г. Х. Камай, Там же, **17**, 2149 (1947).
27. G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1103 (1946).
28. А. Е. Арбузов, Г. Х. Камай, ЖРХО, **61**, 619 (1929).
29. Г. Камай, Е. И. Шугурова, ЖОХ, **21**, 658 (1951).
30. B. J. Magerlein, F. Kagan, J. Am. Chem. Soc., **82**, 593 (1960).
31. G. Schrader, Пат. ФРГ 1115242 (1962); РЖХим., **1963**, 15Н88.
32. Е. Н. Цветков, Р. А. Малеванная, М. И. Кабачник, ЖОХ, **37**, 695 (1967).
33. Б. А. Арбузов, А. О. Визель, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 749.
34. А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, ЖОХ, **34**, 3942 (1964).
35. Б. М. Гладштейн, В. Г. Носков, Л. З. Соболевский, Авт. свид. 154860, Бюлл. изобр., **1963**, № 11.
36. Б. М. Гладштейн, В. М. Зимин, ЖОХ, **37**, 2055 (1967).
37. М. В. Проскурин, И. Ф. Луценко, З. С. Новикова, Н. П. Воронова, ЖОХ, Сб. химия орг. соед. фосфора, «Наука», Л., 1967, стр. 8.
38. Г. М. Винокурова, ЖОХ, **37**, 1652 (1967).
39. А. И. Разумов, В. В. Москва, Там же, **35**, 1149 (1965).
40. N. Dawson, A. Burger, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5312 (1952).
41. А. Н. Пудовик, Н. М. Лебедева, ЖОХ, **25**, 2235 (1955).
42. М. Кирилов, И. Петрова, Докл. Болг. АН, **17**, 451 (1964).
43. Б. А. Арбузов, Д. Х. Ярмухаметова, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 292.
44. В. И. Ломакина, Я. А. Мандельбаум, Н. Н. Мельников, ЖОХ, **36**, 447 (1966).
45. Н. Н. Мельников, Я. А. Мандельбаум, В. И. Ломакина, ЖОХ, **29**, 3289 (1959).
46. Г. Камай, Е. И. Шугурова, ДАН, **79**, 605 (1951).
47. A. J. Speziale, R. C. Freeman, J. Org. Chem., **23**, 1883 (1958).
48. R. W. Balsinger, D. G. Jones, J. A. Montgomery, Там же, **24**, 434 (1959).
49. Н. Н. Мельников, Я. А. Мандельбаум, В. И. Ломакина, В. С. Лившиц, ЖОХ, **31**, 3949 (1961).
50. Б. А. Арбузов, Д. Х. Ярмухаметова, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1405.
51. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, А. Д. Повосельская, ЖОХ, **37**, 2061 (1967).
52. K. Meyer, Ztschr. Chem., **4**, 148 (1964).
53. Б. А. Арбузов, Н. А. Полежаева, В. С. Виноградова, А. К. Шамсутдинова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 669.
54. А. И. Разумов, Н. Петров, Тр. КХТИ, **10**, 351 (1946).
55. W. Perkow, Ber., **87**, 755 (1954).
56. А. Н. Пудовик, ДАН, **105**, 735 (1955).
57. А. Н. Пудовик, Н. М. Лебедева, ДАН, **101**, 889 (1955).
58. J. F. Allen, O. H. Jonson, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2871 (1955).
59. А. Н. Пудовик, В. П. Аверьянова, ЖОХ, **26**, 1426 (1956).
60. А. Н. Пудовик, Л. Г. Салехова, Там же, **26**, 1435 (1956).
61. А. Н. Пудовик, Э. Г. Чеботарева, Там же, **28**, 2492 (1958).
62. А. Н. Пудовик, Л. Г. Биктимирова, Там же, **27**, 1708 (1957).
63. H. J. Jacobson, M. J. Griffin, S. Preis, E. V. Jensen, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2608 (1957).
64. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, ДАН, **99**, 85 (1954).
65. Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, К. С. Юдина, М. И. Кабачник Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1707.
66. А. Н. Пудовик, ЖОХ, **25**, 2173 (1955).
67. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 284.
68. I. J. Borowitz, M. Anchell, S. Firstenberg, J. Org. Chem., **32**, 1723 (1967).
69. A. Arscoria, Ann. Chimica, **56**, 251 (1966); РЖХим., **1967**, 1Ж387.
70. М. Г. Имаев, А. М. Шакирова, Е. П. Ширманова, ЖОХ, **34**, 3950 (1964).
71. М. Г. Имаев, А. М. Шакирова, М. Х. Юферова, Там же, **36**, 1142 (1966).
72. А. М. Шакирова, М. Г. Имаев, Там же, **37**, 468 (1967).
73. Б. А. Арбузов, Б. П. Луговкин, Н. П. Богоносцева, Там же, **20**, 1468 (1950).
74. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, ДАН, **106**, 263 (1956).
75. Б. А. Арбузов, М. Е. Мовсесян, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 267.
76. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, Там же, **1959**, 41.
77. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, ДАН, **121**, 641 (1958).

78. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 832.
79. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, ДАН, **111**, 107 (1956).
80. Н. А. Полежаева, Реакции взаимодействия некоторых α -галоидкетонс с три-этилфосфитом и диэтилфосфористым натрием, Кандид. диссерт., НИИ им. Бутлерова при КГУ, Казань, 1963.
81. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, А. К. Шамсутдинова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 1380.
82. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, М. А. Зверева, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1981.
83. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, М. А. Зверева, Там же, **1960**, 1772.
84. N. Kreutzkamp, H. Kayser, Ber., **89**, 1614 (1956).
85. N. Kreutzkamp, H. Kayser, Naturwiss., **42**, 415 (1955).
86. А. Е. Арбузов, М. М. Азановская, ДАН, **58**, 1961 (1947).
87. P. Schmidt, Швейц. пат. 318814 (1947); РЖХим., 1958, 3733 ОП.
88. И. Ф. Луценко, М. Кирилов, ДАН, **132**, 842 (1960).
89. И. Ф. Луценко, М. Кирилов, Г. Б. Постникова, ЖОХ, **32**, 263 (1962).
90. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, А. Р. Шамсутдинова, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 675.
91. З. С. Новикова, М. В. Проскурина, Л. И. Петровская, И. В. Богданова, Н. П. Галицкая, И. Ф. Луценко, ЖОХ, **37**, 2080 (1967).
92. А. И. Разумов, В. В. Москва, Там же, **34**, 2589 (1964).
93. А. И. Разумов, Г. А. Савичева, Там же, **34**, 2595 (1964).
94. P. Tavs, Ber., **100**, 1571 (1967).
95. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, «Химия и применение фос.», Тр. I конф., Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 176.
96. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, ДАН, **106**, 465 (1956).
97. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 54.
98. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, ДАН, **128**, 81 (1959).
99. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, Там же, **137**, 855 (1961).
100. F. A. Cotton, R. A. Schunn, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2394 (1963).
101. A. H. Ford-Moore, J. H. Williams, J. Chem. Soc., **1947**, 1465.
102. G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1500 (1953).
103. G. M. Kosolapoff, J. Chem. Soc., **1955**, 3092.
104. H. Roy Clarence, Ам. пат. 3251907 (1966); РЖХим., **1967**, 16Н14П.
105. J. A. Cade, J. Chem. Soc., **1959**, 2266.
106. P. Nylen, Dissertation, Upsala, 1930.
107. А. Е. Арбузов, Н. П. Кушкова, ЖОХ, **6**, 283 (1936).
108. В. С. Абрамов, М. М. Азановская, Там же, **12**, 270 (1942).
109. В. С. Абрамов, Е. В. Сергеева, И. В. Чепланова, Там же, **14**, 1030 (1944).
110. К. А. Петров, Ф. Л. Макляев, Н. К. Близинок, Там же, **30**, 1960 (1960).
111. К. А. Петров, Н. К. Близинок, М. А. Коршунов, Ф. Л. Макляев, А. М. Воронков, Там же, **29**, 3407 (1959).
112. К. А. Петров, Ф. Л. Макляев, Н. К. Близинок, Там же, **30**, 1602 (1960).
113. J. Schwarzenbach, J. Zurg, Monatsh., **81**, 202 (1950).
114. J. J. Richard, K. E. Burke, J. O'Laughlin, C. V. Banks, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1722 (1961).
115. J. A. Walmsley, S. J. Tyree, Inorg. Chem., **2**, 312 (1963).
116. G. M. Kosolapoff, R. F. Struck, J. Chem. Soc., **1961**, 2423.
117. J. J. Richard, K. V. Banks, J. Org. Chem., **28**, 123 (1963).
118. K. Issleib, D. W. Miller, Ber., **92**, 3175 (1959).
119. К. А. Петров, В. А. Паршина, А. Ф. Манунлов, ЖОХ, **35**, 1602 (1965).
120. K. Issleib, L. Baldaif, Pharmaz. Zentralhall, **99**, 323 (1960).
121. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 2103.
122. К. С. Юдина, Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1954.
123. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, К. С. Юдина, Там же, **1967**, 591.
124. S. P. King, B. P. Black, J. C. Poroff, Inorg. Chem., **4**, 198 (1965).
125. Б. Е. Бельский, Т. А. Зябликова, А. Р. Пантелеева, И. М. Шермергорн, ДАН, **177**, 340 (1967).
126. Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, С. А. Писарева, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 1418.
127. Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, С. А. Писарева, Е. И. Матросов, М. И. Кабачник, Там же, **1968**, 2062.

128. М. И. Кабачник, Н. М. Дятлова, Т. Я. Медведь, В. В. Медынцев, Ю. М. Поликарпов, З. И. Царева, Там же, **1968**, 2058.
129. J. D. Baldeschwieler, F. A. Cotton, B. D. Nageswara, R. A. Schunn, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4454 (1962).
130. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Е. И. Матросов, ДАН, **162**, 339 (1965).
131. А. Е. Арбузов, А. И. Разумов, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 714.
132. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Изб. труды А. Е. Арбузова. Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 509.
133. Б. Г. Лиорбер, М. Б. Газизов, З. М. Хамматова, А. И. Разумов, Тр. КХТИ, **33**, 155 (1964).
134. А. И. Разумов, Б. Г. Лиорбер, З. Х. Хамматова, ЖОХ, **37**, 1920 (1967).
135. А. Н. Пудовик, И. В. Шергина, Там же, **27**, 2750 (1957).
136. А. Н. Пудовик, Р. И. Тарасова, Р. А. Булгакова, Там же, **33**, 2560 (1963).
137. Б. И. Ионин, А. А. Петров, Там же, **33**, 432 (1963).
138. F. F. Blicke, S. Rains, J. Org. Chem., **29**, 2036 (1964).
139. А. Н. Пудовик, М. М. Фролова, ЖОХ, **22**, 2050 (1952).
140. W. H. Ruebeggheberg, J. Chernack, J. M. Rose, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5336 (1950).
141. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 522.
142. G. Sturtz, Bull. soc. chim. France., 2340 (1964).
143. G. Sturtz, Там же, 2333 (1964).
144. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, ДАН, **151**, 1110 (1963).
145. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, ЖОХ, **33**, 3096 (1963).
146. A. L. Lemper, H. Tiesckelmann, Tetrahedron Letters, **1964**, 3053.
147. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Л. В. Спирина, ЖОХ, **37**, 700 (1967).
148. А. Е. Арбузов, К. В. Никоноров, Там же, **18**, 2008 (1948).
149. C. M. Welch, E. J. Gonzales, J. D. Guthrie, J. Org. Chem., **26**, 3270 (1961).
150. M. Gordon, C. E. Griffin, Там же, **31**, 333 (1966).
151. S. Kaufman, Ам. пат. 2843618 (1958), РЖХим., **1960**, 36078 П.
152. Б. А. Арбузов, Б. П. Луговкин, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 56.
153. Б. Е. Иванов, Л. А. Валитова, Там же, **1963**, 1049.
154. N. Kreutzkamp, G. Cordes, Arch. Pharmazie, **294/166**, 49 (1961).
155. Н. Н. Мельников, Я. А. Мандельбаум, З. М. Бокапова, ЖОХ, **31**, 3953, (1961).
156. Н. Н. Мельников, Я. А. Мандельбаум, В. И. Ломакина, Там же, **31**, 849, (1961).
157. G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., **67**, 2259 (1945).
158. B. C. Saunders, G. J. Stacey, F. Wild, C. F. Wilding, J. Chem. Soc., **1948**, 669.
159. В. С. Абрамов, Е. А. Миликова, ЖОХ, **22**, 252 (1952).
160. Б. А. Арбузов, Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 253.
161. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, Чжан-Жун-Юй, ДАН, **125**, 1260 (1959).
162. L. Horner, P. Beck, V. G. Toscano, Ber., **94**, 1317 (1961).
163. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 163.
164. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Н. И. Курочкин, Там же, **1956**, 193.
165. Van Vinkle, R. C. Moris, Ам. пат. 2681920 (1954); С. А., **49**, 6989h (1955).
166. Б. Е. Иванов, Л. А. Валитова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1087.
167. Л. П. Журавлев, М. И. Звола, М. Г. Сулейманова, А. В. Кирсанов, ЖОХ, **38**, 342 (1968).
168. Б. А. Арбузов, В. М. Зороастрова, Н. Д. Ибрагимова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 704.
169. Б. А. Арбузов, Б. П. Луговкин, ЖОХ, **22**, 1193 (1962).
170. Б. А. Арбузов, В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 51.
171. G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2248 (1947).
172. E. Maruszewska-Wieczorowska, J. Michalski, A. Skowronska, Roczn. Chem., **30**, 1197 (1957).
173. V. Chavane, C. r., **407**, 224 (1947).
174. V. Chavane, Bull. soc. chim. France, **1948**, 774.
175. А. Вильчинская, А. Р. Фринковская, ЖОХ, **30**, 2581 (1960).
176. М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 185.
177. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Там же, ОХН, **1950**, 635.
178. М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева, Там же, **1953**, 862.
179. А. Я. Якубович, В. А. Гинзбург, С. Р. Макаров, ДАН, **71**, 303 (1950).
180. P. C. Crofts, G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5738 (1953).
181. E. Grysckiewicz-Trochimowski, Bull. Soc. chim. France, **1967**, 4289.
182. Б. Е. Иванов, А. Р. Пантелева, Р. Р. Шагидуллин, И. М. Шермергорн, ЖОХ, **37**, 1856 (1967).

183. В. Е. Бельский, И. В. Березовская, Б. И. Иванов, А. Р. Пантелеева, В. Г. Трутнев, И. М. Шермергорн, ДАН, **171**, 613 (1966).
184. Э. Х. Мухаметзянова, А. Р. Пантелеева, И. М. Шермергорн, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1597.
185. Н. В. Ивасюк, Э. Х. Мухаметзянова, И. М. Шермгорн, Там же, **1968**, 1625.
186. М. К. Ильина, И. М. Шермергорн, Там же, **1967**, 1346.
187. И. М. Шермергорн, М. К. Ильина, Там же, **1968**, 1860.
188. V. Jagodic, Ber., **93**, 2309 (1960).
189. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, ДАН, **83**, 689 (1952).
190. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 868.
191. E. K. Fields, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1528 (1952).
192. К. А. Петров, Ф. Л. Макляев, Н. П. Близнюк, ЖОХ, **29**, 591 (1959).
193. M. E. Chalmers, G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5278 (1953).
194. H. M. Rauhut, H. A. Currier, J. Org. Chem., **26**, 4628 (1961).
195. N. Kreutzkamp, K. Storck, Naturwiss., **47**, 497 (1960).
196. А. Н. Пудовик, М. В. Корчемкина, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 940.
197. А. Н. Пудовик, ДАН, **83**, 865 (1952).
198. А. Н. Пудовик, Там же, **92**, 773 (1953).
199. А. Н. Пудовик, М. К. Сергеева, ЖОХ, **25**, 1759 (1955).
200. А. Н. Пудовик, М. А. Пудовик, Там же, **33**, 3353 (1963).
201. Б. Е. Иванов, Л. А. Кудрявцева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1498.
202. Б. Е. Иванов, В. Ф. Желтухин, Там же, **1967**, 1396.
203. H. Böttе, Ann., **688**, 78 (1965).
204. Б. Е. Иванов, С. С. Крохина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 424.
205. Б. Е. Иванов, С. С. Крохина, А. В. Чернова, Там же, **1968**, 606.
206. Ам. пат. 2328358 (1944); С. А., **38**, 754 (1944).
207. Ам. пат. 2304156 (1943); С. А., **37**, 3262 (1943).
208. H. J. Page, J. Chem. Soc., **1912**, 428.
209. М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 39.
210. В. С. Абрамов, ДАН, **73**, 487 (1950).
211. В. С. Абрамов, ЖОХ, **22**, 647 (1952).
212. В. С. Абрамов, Н. Ф. Тряпницина, Там же, **19**, 857 (1949).
213. M. Green, J. Chem. Soc., **1963**, 1324.
214. А. Е. Арбузов, А. И. Разумов, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 167.
215. А. Е. Арбузов, В. С. Абрамов, Там же, **1959**, 35.
216. В. С. Абрамов, Е. А. Милицкова, ЖОХ, **21**, 2011 (1951).
217. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 1227.
218. А. В. Домбровский, Г. В. Гринев, Укр. хим. ж., **34**, 171 (1968).
219. А. В. Домбровский, В. Н. Листван, ЖОХ, **37**, 2273 (1967).
220. В. Н. Сеткина, Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1399.
221. А. Е. Арбузов, ЖРФХО, **59**, 239 (1927).
222. А. Е. Арбузов, А. И. Разумов, Там же, **61**, 623 (1929).
223. А. Е. Арбузов, А. А. Душин, Ber., **60**, 291 (1927).
224. А. Н. Пудовик, Н. М. Лебедева, ЖОХ, **22**, 2128 (1952).
225. G. M. Kosolapoff, J. S. Powell, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4198 (1950).
226. V. Chavene, Ann. Chim., **1949**, 4352.
227. А. Ф. Толочко, Н. И. Гапушак, А. В. Домбровский, ЖОХ, **38**, 1112 (1968).
228. Kazuyoshi Fujiwara, C. A., **60**, 542 (1964).
229. F. Korte, F. Wiese, Ber., **97**, 1963 (1964).
230. А. Н. Пудовик, Л. П. Щелкина, Л. А. Баширова, ЖОХ, **27**, 2367 (1957).
231. А. Н. Пудовик, Н. М. Лебедева, Там же, **25**, 1920 (1955).
232. M. Kirilov, G. Petrov, Ber., **100**, 3139 (1967).
233. W. Stiltz, H. Pommer, Пат. ФРГ. 1108208 (1959); С. А., **56**, 11422 (1962).
234. А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусанова, ЖОХ, **39**, 2426 (1969).
235. E. Maruszewska-Wieczorkowska, J. Michalski, A. Skowronska, Roczn. Chem., **30**, 1197 (1956).
236. O. T. Quimby, J. D. Curry, D. A. Nicholson, J. B. Prentice, C. H. Roy, J. Organomet. chem., **13**, 199 (1968).
237. Т. Я. Медведь, Фосфорорганические полидентатные комплексообразователи. Докт. дисерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1968.
238. М. И. Кабачник, К. Б. Яцмирский, Т. Я. Медведь, З. А. Шека, Ю. М. Поликарпов, Э. М. Снявский, ДАН, **171**, 619 (1966).
239. К. Б. Яцмирский, М. И. Кабачник, З. А. Шека, Т. Я. Медведь, Э. И. Снявский, Ю. М. Поликарпов, ТЭХ, **4**, 446 (1968).
240. N. Kreutzkamp, Ber., **88**, 195 (1955).
241. М. Кирилов, Г. Петров, Докл. Болг. АН, **18**, 331 (1965).

242. M. Kirilov, G. Petrov, *Monatsh. Chem.*, **99**, 166 (1968).
243. N. Kreutzkamp, *Angew. Chem.*, **69**, 395 (1957).
244. L. E. Tammerlin, L. Fagering, *Acta chem. Scand.*, **14**, 1353 (1960).
245. Б. А. Арбузов, Г. Г. Бутенко, Э. Г. Яркова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 1085.
246. А. Н. Пудовик, *ДАН*, **80**, 65 (1951).
247. B. Fisher, J. Michalski, *Roczn. Chem.*, **28**, i85 (1954).
248. Н. Г. Забусова, Исследование механизма и реакционной способности эфиров диалкил-(арил)-фосфинилуксусных кислот, Кандид. диссерт., КХТИ, Казань, 1966.
249. А. Н. Пудовик, Ф. Н. Ситдикова, *ДАН*, **125**, 826 (1959).
250. А. Н. Пудовик, Ф. Н. Ситдикова, *ЖОХ*, **34**, 1682 (1964).
251. А. Н. Пудовик, Т. И. Мошкина, И. В. Коногалова, Там же, **29**, 3338 (1959).
252. J. Michalski, B. Fischer, *Roczn. Chem.*, **26**, 293 (1952).
253. А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусайнова, Р. Г. Галеева, *ЖОХ*, **36**, 69 (1966).
254. В. И. Никитина, М. И. Измайлова, А. М. Кургузова, А. Н. Пудовик, *Высокомолек. соед.*, **6**, 2145 (1964).
255. А. Н. Пудовик, Н. М. Лебедева, *ДАН*, **90**, 799 (1953).
256. B. Fisher, J. Michalski, *Roczn. Chem.*, **34**, 1461 (1960).
257. А. Н. Пудовик, Т. М. Судакова, *ЖОХ*, **36**, 1113 (1966).
258. H. Helemann, J. Bader, *Tetrahedron Letters*, **1961**, 724.
259. N. Kreutzkamp, J. Pluhatsch, *Arch. Pharm.*, **292**, 159 (1959).
260. D. Ivanov, G. Borisov, *C. r. Bulgare des Sc.*, **14**, 47 (1961).
261. D. Ivanov, G. Borisov, *Naturwiss.*, **46**, 171 (1959).
262. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, М. Г. Зимин, *ЖОХ*, **37**, 407 (1967).
263. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Там же, **33**, 2442 (1963).
264. M. Kirilov, I. Petrova, *Monatsh. Chem.*, **99**, 148 (1968).
265. H. Normant, G. Sturtz, M. Delepine, *C. r.*, **260**, 1984 (1965).
266. S. Patai, A. Schwartz, *J. Org. Chem.*, **25**, 1232 (1960).
267. C. Robinson, J. Addison, Там же, **31**, 4325 (1966).
268. А. Н. Пудовик, Г. Е. Ястребова, В. И. Никитина, *ЖОХ*, **37**, 2790 (1967).
269. А. Я. Крбович, Л. З. Соборовский, Л. И. Мулер, В. С. Фаермарк, Там же, **28**, 317 (1958).
270. В. С. Абрамов, Н. А. Ильина, Там же, **26**, 2014 (1956).
271. А. Н. Пудовик, Г. Е. Ястребова, В. И. Никитина, Там же, **36**, 1232 (1966).
272. Ан. пат. 3047606 (1962): С. А., **58**, 4599 (1963).
273. А. Н. Пудовик, Г. Е. Ястребова, В. И. Никитина, Э. Х. Мухаметзянова, *ЖОХ, Сб. Химия орг. соед. фос. «Наука», Л.*, **1967**, стр. 18.
274. А. Н. Пудовик, Г. Е. Ястребова, В. И. Никитина, *ЖОХ*, **38**, 300 (1968).
275. D. Danion, R. Savrie, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 4537.
276. А. Н. Пудовик, Г. Е. Ястребова, В. И. Никитина, *ЖОХ*, **39**, 213 (1969).
277. А. Н. Пудовик, Г. Е. Ястребова, В. И. Никитина, Там же, **37**, 510 (1967).
278. А. Н. Пудовик, В. И. Никитина, А. М. Шакирова, Н. А. Данилов, Там же, **38**, 1788 (1968).
279. А. Н. Пудовик, А. М. Шакирова, В. И. Никитина, *ДАН*, **182**, 1338 (1968).
280. Г. Е. Ястребова, Синтез и изучение свойств эфиров непредельных фосфиновых кислот, Кандид. диссерт., КГУ, Казань, 1968.
281. В. А. Кухтин, А. В. Казымов, Т. Н. Воскобоева, *ДАН*, **140**, 601 (1961).
282. А. В. Домбровский, А. В. Домбровский, *Успехи химии*, **35**, 1771 (1966).
283. W. Wadsworth, W. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1733 (1961).
284. H. G. Henning, D. Gloyna, *Ztschr. Chem.*, **6**, 28 (1966).
285. H. Gross, B. Costisella, *Angew. Chem.*, **80**, 364 (1968).
286. D. Gloyna, H. G. Henning, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **5**, 847 (1966).
287. А. Н. Пудовик, *ДАН*, **105**, 735 (1955).
288. Н. Д. Бондарчук, В. В. Меловик, Г. И. Деркач, *ЖОХ*, **39**, 168 (1969).
289. Т. М. Мошкина, А. Н. Пудовик, Там же, **35**, 2042 (1965).
290. М. Г. Имаев, *Химия и применен. фос. Тр. II конф.*, Изд. АН СССР, М., 1962, 339.
291. K. Zieloff, H. Paul, G. Hilgetag, *J. prakt. chem.*, **31**, 200 (1966).
292. А. М. Шакирова, Фосфонацетофеноны и реакции их с карбонильными соединениями, Канд. диссерт. БГУ, Уфа, 1968.