

УДК 547.558.1

ФОСФОРОГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С АКТИВНОЙ МЕТИЛЕНОВОЙ ГРУППОЙ

A. Н. Пудовик и Г. Е. Ястребова

Рассмотрено современное состояние химии фосфороганических 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 фосфороганических соединений с активной метиленовой группой | 1191 |
| III. Реакции фосфороганических соединений с активной метиленовой группой, основанные на подвижности ее водородных атомов | 1204 |

1. ВВЕДЕНИЕ

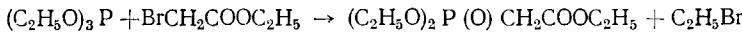
Химия фосфороганических соединений развивается в настоящее время весьма быстрыми темпами. Это, прежде всего, объясняется значительным теоретическим и, особенно, практическим значениями, какие приобрели фосфороганические соединения в различных областях народного хозяйства и современной техники. Широко известно применение фосфороганических 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 фосфороганических соединений с каждым годом все больше расширяется. Среди многочисленных типов фосфороганических соединений большой интерес представляют фосфороганические 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 галоидными алкилами могут быть получены алкильные производные. С тех пор с помощью реакции А. Е. Арбузова, Михаэлиса — Беккера и других методов был получен ряд фосфороганических 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 малновый 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 ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С АКТИВНОЙ МЕТИЛЕНОВОЙ ГРУППОЙ

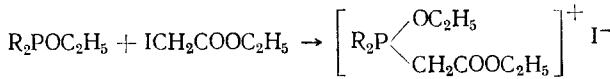
1. Производные фосфорилированной уксусной кислоты и ее нитрила

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

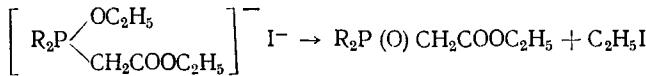


В дальнейшем метод Арбузова — Дунина с успехом применяли для синтеза этиловых эфиров высших диалкоксифосфонуксусных кислот^{2—7} и эфиров фосфонуксусных кислот, содержащих непредельные радикалы как у атома фосфора, так и в карбоксильной группе^{8—10}.

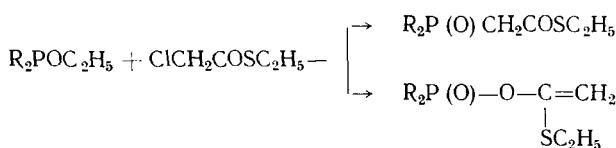
Более активно, по сравнению с триалкилфосфитами, вступают в реакцию арбузовской перегруппировки с эфирами галоидзамещенных уксусных кислот полные эфиры алкилфосфонистых и диалкилфосфинистых кислот^{11—15}. В случае взаимодействия этиловых эфиров диалкилфосфинистых кислот с иодуксусным эфиром Разумов 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 оксида диалкилкарбетоксиметилфосфина^{17, 18}:



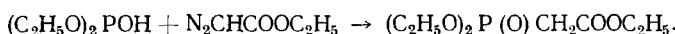
Реакции эфиров фосфористых и диалкилфосфинистых кислот с алкил- и арилтиловыми эфирами хлоруксусной кислоты протекают в двух направлениях — по классической схеме арбузовской перегруппировки и с образованием алкениловых эфиров кислот фосфора, т. е. по схеме Перкова^{19—22}.



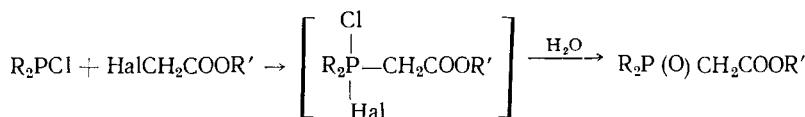
Для получения эфиров фосфонуксусной кислоты Ниленом с успехом был использован метод Михаэлиса — Беккера. Так, этиловый эфир диэтоксифосфонуксусной кислоты с высоким выходом был получен при действии диэтилфосфористого натрия на этиловый эфир хлоруксусной кислоты^{23, 24}:



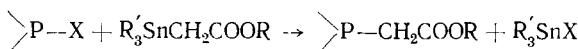
Этим методом, именуемым обычно методом Михаэлиса — Беккера — Нилена, было получено большое количество различных эфиров фосфонуксусных кислот^{25—31} и окисей диалкилкарбоксиметилфосфинов³². Для получения эфиров фосфонуксусной кислоты может быть использована и реакция самих диалкилфосфористых кислот с 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 диалкилкарбалоксиметилфосфинов^{35, 36}:

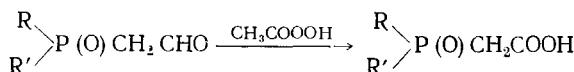


По методу, предложенному Луценко с сотр., диалкилхлорфосфины, алкил- и арилдихлорфосфины вводят в реакции с эфирами трихлорстан-нилоксусной кислоты^{37, 38}:



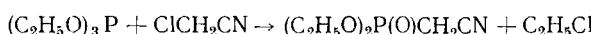
Образующиеся карбалоксиметилфосфины и бис-(карбалоксиметил)фосфины далее окисляются кислородом воздуха с образованием соответствующих окисей фосфинов.

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

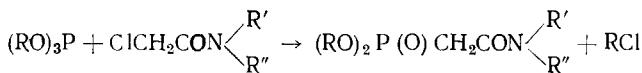


Этерификацией они были переведены в эфиры диалкилфосфонуксусных кислот.

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 фосфонуксусных кислот^{2–3, 19, 21, 44–52}:

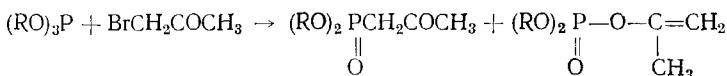
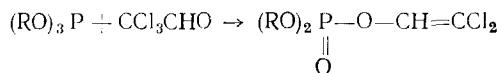


Кроме фосфитов в этих реакциях использовались аминофосфиты и эфиры фенилфосфонистой кислоты⁴⁹.

2. Фосфорилированные кетоны

Для синтеза эфиров и других производных β -кетофосфоновых кислот, являющихся фосфорными аналогами соответствующих производных β -кетокарбоновых кислот, впервые была использована реакция арбузовой перегруппировки. А. Е. Арбузов и Разумов взаимодействием триэтилфосфита с ω -бромацетофеоном в 1934 г. получили диэтоксифосфон-ацетофеон²⁵. 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.

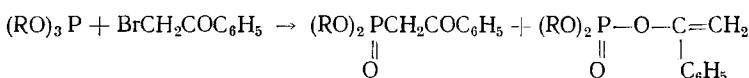
С увеличением количества атомов галогена в галоидкетоне образование кетофосфонатов затруднено, а выход непредельных фосфатов увеличивается. С несимметричными дихлор- и дигромацетонами^{56, 60, 61} и тригромацетоном⁶² реакции протекают с образованием только непредельных фосфатов.

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.

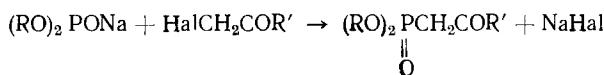
На выход кетофосфоновых эфиров существенное влияние оказывает также температура реакции и природа растворителя. Повышение тем-

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

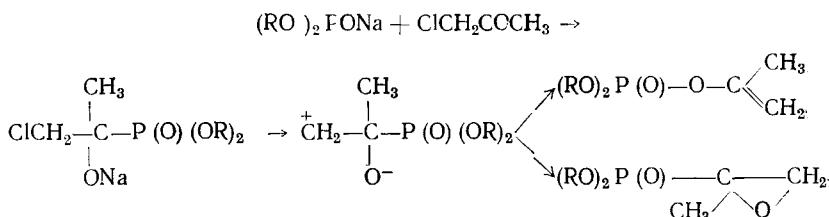
Для получения различных производных кетофосфоновых кислот в реакцию с галоидкарбонильными соединениями вводили смешанные эфиры фосфористой кислоты⁶¹, амидофосфиты⁶¹, эфиры фенилфосфонистой⁵⁹ и дифенилфосфинистой^{53, 65} кислот. Аналогично протекают реакции α -галоидацетофеонов с фосфитами^{25, 66–69}, 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:

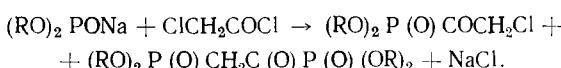


При реакции по карбонильной группе образуется биполярный ион, который перегруппированывается в непредельный фосфат или стабилизируется в виде эпоксифосфонового эфира^{78, 84}.

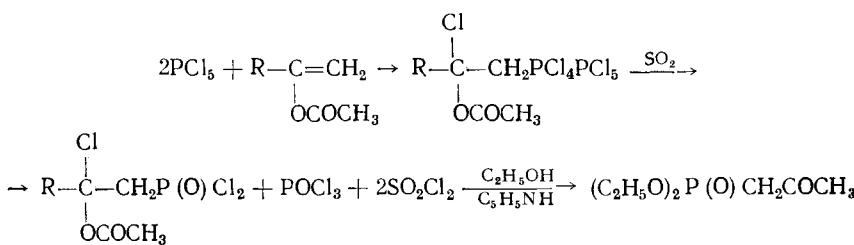


В то время как α -хлор-, α -бромциклогексаноны и α -бромацетофеонон образуют с диэтилфосфористым натрием смеси эфиров фосфорной и эпоксифосфоновых кислот⁷⁸, реакция с хлор- и бромацетонами приводит к смеси эфиров β -кето- и эпоксифосфоновых кислот^{76, 79, 85}.

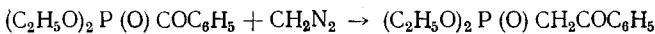
При реакции диалкилфосфористого натрия с хлор- и трихлорацетилхлоридом получены эфиры хлор- и трихлорацетилфосфоновых кислот и диэтоксифосфонацетил-, диэтоксифондихлорацетилфосфоновых кислот^{86, 87}.



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 -кетофосфоновых 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 диэтоксифосфонацетон ⁸⁸:



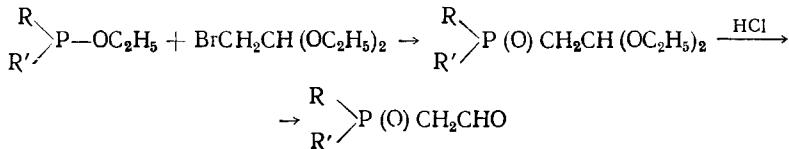
По такой же схеме получены диэтоксифосфонуксусный альдегид ^{88, 89} и диэтоксифосфонацетофенон ⁹⁰. Последний образуется также при действии диазометана на бензоилфосфоновый эфир ⁹⁰:



При действии триалкилстанилацетона на диалкилхлорфосфины получены диалкилацетонилфосфины, окисление которых приводит к окисям диалкилацетометилфосфинов ⁹¹:



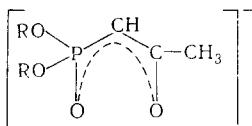
Действием галоидзамещенных ацеталей на эфиры кислот трехвалентного фосфора получены фосфорилированные ацетали; их гидролиз приводит к фосфорилированным альдегидам ^{40, 92—94}:



С целью изучения тautомерии кето-енольного типа у эфиров β -кетофосфоновых 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 формы ⁹⁶. Значительную енолизацию они обнаруживают лишь в щелочной среде ⁹⁷. 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 фосфоногруппы 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 -кетофосфоновые эфиры енолизованы в меньшей степени. Полного параллелизма, однако, не наблюдается.

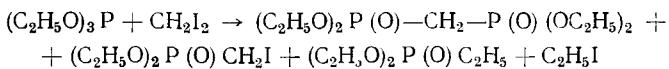
Строение металлических производных, в молекулах которых метиленовая группа находится между фосфорильной и карбонильной группами, изучали с помощью ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии ¹⁰⁰. Полученные ре-

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

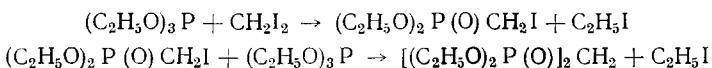


3. Фосфорилированные алканы

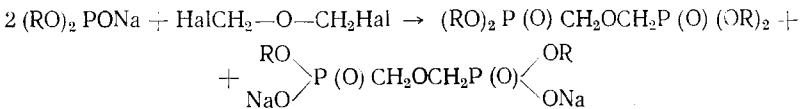
Первый представитель этого ряда соединений — тетраэтиловый эфир метилендифосфоновой кислоты получили Форд-Мур и Вильямс при действии иодистого метиlena на триэтилфосфит¹⁰¹. Выход дифосфоната по этой реакции, однако, очень мал, так как одновременно с ним в значительном количестве образуются диэтиловые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



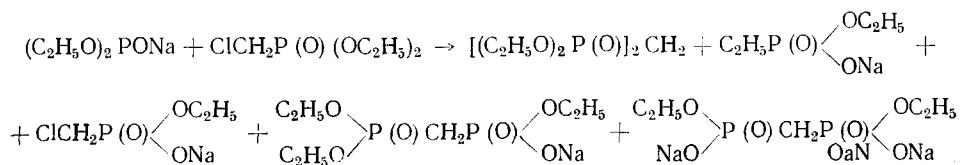
Выход дифосфоната может быть несколько увеличен при использовании в реакции избытка триалкилфосфита¹⁰²⁻¹⁰⁴. В еще большей степени возрастает выход тетраалкилметилендифосфонатов, если реакцию проводят в две последовательные стадии¹⁰⁵:



При попытке получить тетраалкилметилендифосфонаты по реакции Михаэлиса — Беккера действием иодистого или хлористого метилена на диэтил- или диаллилфосфористый натрий вместо средних эфиров были выделены только соответствующие им динатриевые соли¹⁰⁵⁻¹⁰⁷. Образование солей кислых эфиров наблюдается и при реакциях диалкилфосфитов натрия с α,α' -дибром и α,α' -дихлордиметиловыми эфирами¹⁰⁸⁻¹¹⁰:



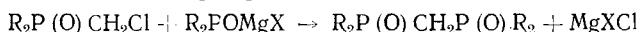
Образование солей кислых эфиров обусловлено алкилированием диалкилфосфористого натрия фосфонатами¹¹¹. При алкилировании диалкилфосфористого натрия галоидными алкилами во всех случаях сначала образуются средние эфиры алкилфосфоновых кислот. Образование солей кислых эфиров является результатом вторичных процессов, обусловленных высокой 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 метилендифосфоновых кислот¹¹²:



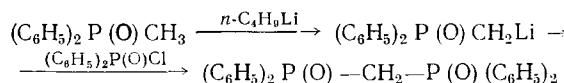
Тем не менее, несмотря на сложность этих реакций^{112–114}, тетраалкилметилендифосфонаты образуются с большими выходами по сравнению с аналогичными реакциями фосфитов. Диокиси метилендифосфинов до последнего времени оставались весьма труднодоступными соединениями. Для их синтеза был предложен ряд методов с использованием металлоорганических соединений. Так, были описаны реакции дихлорангидрида метилендифосфоновой кислоты с гриньяровскими реагентами^{114, 115}:



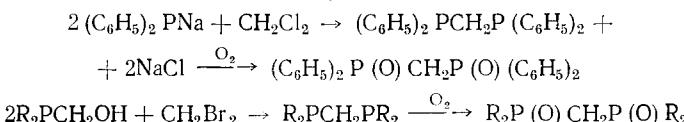
а также реакции окисей диалкилхлорметилфосфинов с галоидмагниевыми производными диалкилфосфинистых кислот¹¹⁶:



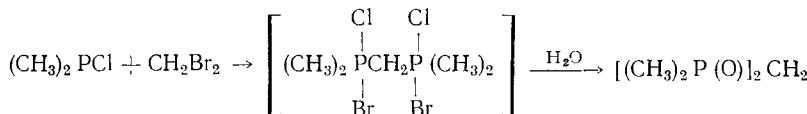
реакции хлорангидрида дифенилфосфиновой кислоты с литиевым производным окиси дифенилметилфосфина¹¹⁷:



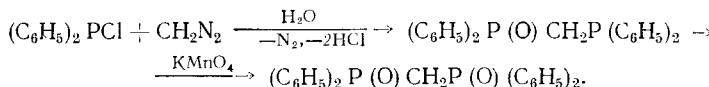
Диокиси метилендифосфинов могут быть получены окислением соответствующих метилендифосфинов, которые образуются в результате взаимодействия хлористого или бромистого метиlena с дифенилфосфидом натрия¹¹⁸ или диалкилметилолфосфином¹¹⁹:



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



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

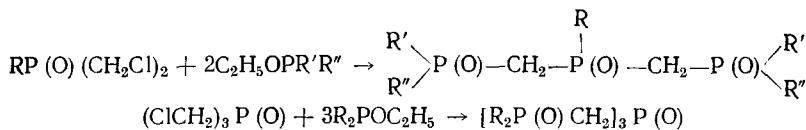


Однако все перечисленные выше методы ввиду трудной доступности применяемых в них реагентов и небольших выходов целевых продуктов не имели широкого практического применения. В 1962 г. Кабачник и Медведь предложили более простой метод синтеза диокисей метилендифосфинов конденсацией окиси хлорметилдифенилфосфина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

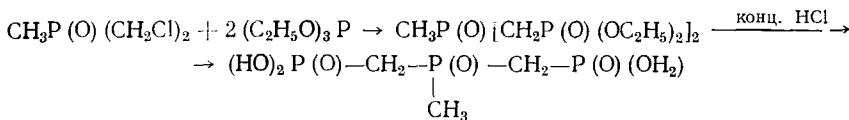


В дальнейшем этот метод с успехом был применен для синтеза ряда диокисей метилендифосфинов с алкильными и замещенными ароматическими радикалами^{122, 123}, а также эфиров метилендифосфоновых кислот¹²⁴.

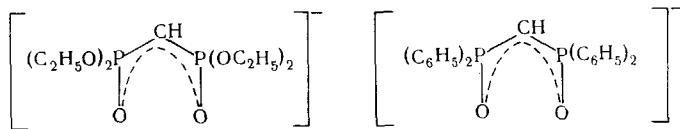
Аналогично, из окисей *бис*-(хлорметил)fosфина, *трикс*-(хлорметил)-fosфина и эфиров кислот трехвалентного фосфора были получены соответствующие им окиси fosфинов и эфиры кислот фосфора, содержащие в молекуле несколько групп >P(O)---CH_2 ¹²⁵⁻¹²⁷:



Некоторые из соединений этого типа, содержащие диалкоксиfosфовые группы, были омылены в соответствующие кислоты¹²⁷, оказавшиеся весьма интересными и перспективными соединениями для использования их в качестве комплексонов¹²⁸:

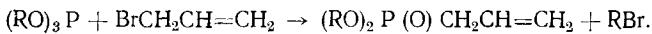


При изучении строения натриевых и калиевых производных тетраэтоксидифосфонметана и диокиси тетрафенилметилендифосфина с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии Котон с сотр.,¹²⁹ в первом случае, и Кабанчик с сотр.¹³⁰ — во втором, показали, что анионы этих соединений имеют структуру с делокализованными π -связями.

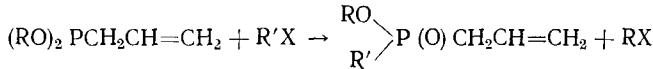


4. Фосфорилированные алкены

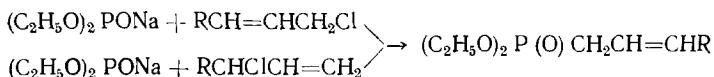
Эфиры аллилfosфоновой кислоты легко получаются методом арбузовской перегруппировки при действии хлористого или бромистого аллила на триалкиловые¹³¹ и триаллиловые¹³² эфиры фосфористой кислоты:



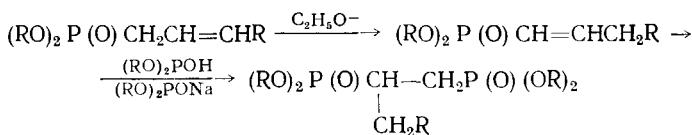
Реакцией галоидных алкилов с эфирами аллилfosфонистой кислоты образуются эфиры алкилаллилfosфиновой кислоты^{133, 134}



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

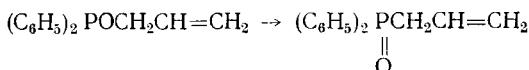


При стехиометрическом соотношении реагентов и проведении реакции без растворителя происходит прототропная изомеризация аллилфосфоновых эфиров в термодинамически более устойчивые замещенные винилфосфоновые эфиры, к которым далее присоединяется диэтилфосфористая кислота. В результате образуются смеси эфиров фосфоновых и дифосфоновых кислот¹³⁹:

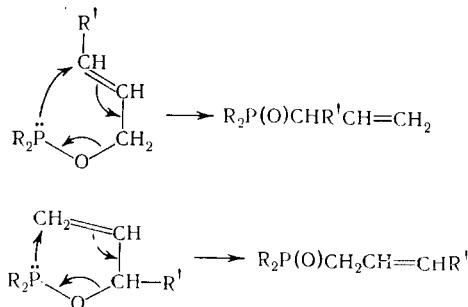


Весьма интересной реакцией, приводящей к эфирам фосфоновых кислот с аллильными радикалами, является термическая перегруппировка аллиловых эфиров фосфористой^{144–146}, алкил-, диалкил-, арил- и диарилфосфинистых кислот¹⁴⁷. При переходе от диаллилового эфира этилфосфористой кислоты к аллиловому эфиру диэтилфосфинистой кислоты скорость термической перегруппировки увеличивается.

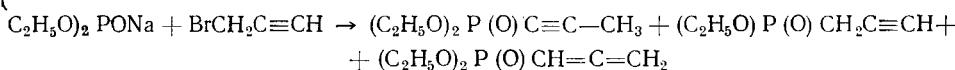
Значительно легче протекает изомеризация аллиловых эфиров фенил- и дифенилфосфинистых кислот. Уже при перегонке в вакууме аллиловый эфир дифенилфосфинистой кислоты изомеризуется в окись дифенилаллилфосфина^{147, 148}:



Термическая изомеризация α - и γ -замещенных аллиловых эфиров протекает с инверсией аллильных радикалов¹⁴⁵. Для этих реакций Пудовик и Аладжева предложили внутримолекулярный механизм с промежуточным образованием пятичлененных циклических переходных состояний¹⁴⁵.



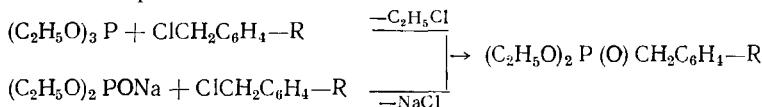
Аналогично построенные эфиры пропаргилфосфоновых кислот являются труднодоступными соединениями¹⁴⁹. Как показали Гордон и Гриффин, в результате реакций бромистого пропаргила с диэтилфосфористым натрием образуется смесь 1-пропинилфосфоната, 2-пропинилфосфоната и алленилфосфоната¹⁵⁰:



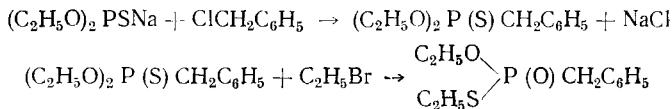
Содержание 2-пропинилфосфоната в смеси по данным ЯМР-спектроскопии составляет менее 1%. Аналогичные результаты были получены при попытке получения 2-пропинилфосфоната реакцией арбузовской перегруппировки^{150, 151}.

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

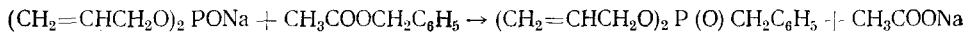
Для синтеза эфиров незамещенных и замещенных в ядре бензилфосфоновых кислот^{84, 152–154} и алкил(арил)бензилфосфиновых кислот^{155, 156} с успехом были использованы методы перегруппировки Арбузова и Михаэлиса — Беккера.



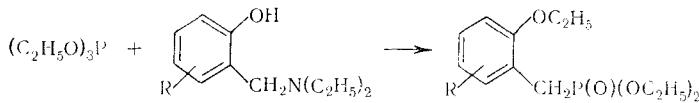
С помощью последнего метода были получены незамещенные бензилфосфонаты^{156–159} и бензилфосфонаты, содержащие в бензольном ядре алкильные¹⁵⁷, карбетоксильные и циан-¹⁵⁴ группы. В этих реакциях также могут быть с успехом использованы натриевые соли этилфосфонистой¹⁶⁰, бензилфосфонистой¹⁶¹ и дифенилфосфинистой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



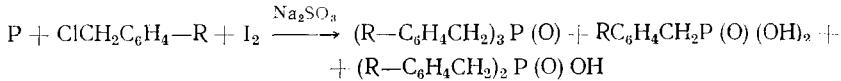
Для синтеза диаллилбензилфосфоната был успешно применен видоизмененный метод Михаэлиса — Беккера, где в реакции с диаллилфосфористым натрием вместо хлористого бензила используется бензиловый эфир уксусной кислоты¹⁶⁵:



Эфиры этоксибензилфосфоновых кислот образуются при реакции диэтиламинометилфенолов с триэтилфосфитом¹⁶⁶:



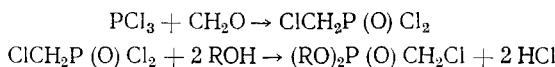
Интересен метод синтеза окисей замещенных трибензилфосфинов, разработанный Кирсановым с сотр., основанный на взаимодействии замещенных хлористых бензилов с красным фосфором и иодом, с последующей обработкой продуктов реакции сульфитом натрия. Кроме окисей замещенных трибензилфосфинов в этих реакциях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



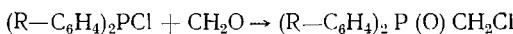
Синтез эфиров метилфосфоновой кислоты с карбоциклическими и гетероциклическими радикалами осуществлен в результате взаимодействия триалкилфосфитов и диалкилфосфористого натрия с самыми различными карбоцикло-¹⁶⁸ и гетероциклометилгалогенидами^{169–174}. Получены α -фурил-¹⁶⁹, α -тетрагидрофурил-^{169, 170}, α -тиенил-¹⁷¹, α -пиридин-¹⁷², фталимидометилфосфонаты^{173, 174} и фосфонаты, содержание полициклических радикалов^{157, 168, 175}.

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

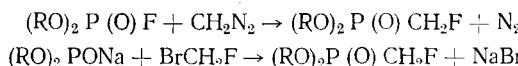
Эфиры хлорметилфосфоновой кислоты легко могут быть получены в результате реакций дихлорангидрида хлорметилфосфоновой кислоты со спиртами^{112, 176, 177}. Сами дихлорангидриды стали доступными после открытия и разработки Кабачником и Шепелевой реакции треххлористого фосфора с параформом¹⁷⁶:



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



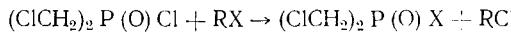
В то время как эфиры бромметил-^{101, 179, 180}, иодметилфосфоновых кислот^{30, 101, 105, 107, 180} и сами свободные кислоты¹⁸⁰ описаны достаточно подробно, эфиры фторметилфосфоновой кислоты до недавнего времени оставались труднодоступными соединениями. Для их получения были предложены реакции фторангидридов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



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

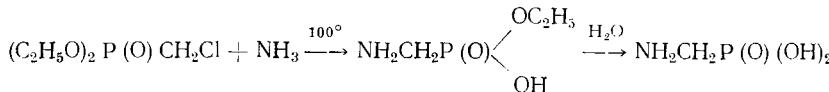


На основе этого хлорангидрида путем замещения хлора у атома фосфора получены многочисленные производные *бис*- (хлорметил) фосфиновой¹⁸³ и *бис*- (хлорметил) тионфосфиновой кислот^{184–187}. В общем виде эти реакции могут быть представлены уравнением:



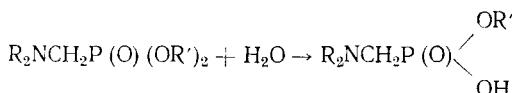
где X—OH, OAlk, OAr, N(Alk)₂ и др.

Для получения аминометилфосфоновых кислот и их различных производных предложен ряд методов. При действии на эфиры хлор- или иодметилфосфоновых кислот водным аммиаком в жестких условиях образуется мсноэфир аминометилфосфоновой кислоты. При его омылении была получена свободная аминометилфосфоновая кислота¹⁷⁷:



OH

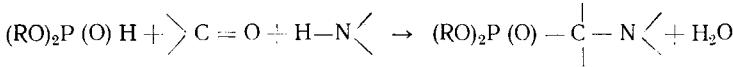
Кислые эфиры диалкиламинометилфосфоновой кислоты могут быть получены также и в результате частичного омыления диэфиров¹⁸⁸:



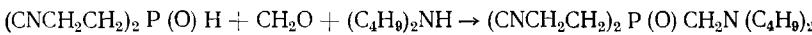
N-Замещенная аминометилфосфоновая кислота была получены в результате взаимодействия хлористого бензоила с аминометилфосфоновой кислотой¹⁷⁷:



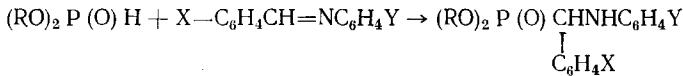
В 1952 г. Кабачник и Медведь^{189, 190}, а несколько позднее Филдс¹⁹¹, разработали простой и доступный способ получения эфиров α -аминоалкилфосфоновых кислот конденсацией альдегидов и кетонов с диалкилфосфористыми кислотами и аммиаком или аминами^{189–191}:



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

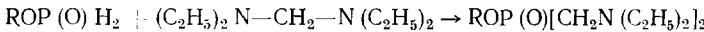


Замещенные аминофосфиновые эфиры, как определил Пудовик в том же 1952 г., могут быть легко и с хорошими выходами получены в результате присоединения неполных эфиров кислот фосфора к основаниям Шиффа^{196–198}:

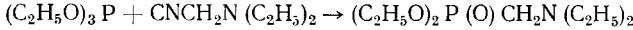


Эта реакция в дальнейшем была распространена на карбодиимины, дibenзальдиамины, полишиффовы основания^{199, 200}.

Эфиры аминометилфосфоновой и *бис*-(аминометил)фосфоновой кислот образуются также в результате взаимодействия алкилгипофосфитов с диэтиламинометиловыми эфирами и *бис*-(диэтиламино)метаном²⁰¹:



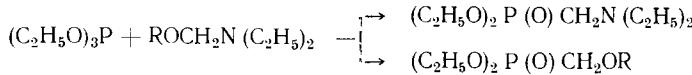
К эфирам и другим производным диалкиламинометилфосфоновой кислоты приводят реакции триалкилфосфитов, диэтиламилофосфитов и триамилофосфитов со сложными и простыми эфирами аминометилового спирта и диэтиламиноацетонитрилом²⁰²:



В случае аминоацетатов, как показал Боме с сотр.²⁰³, реакции с триэтилфосфитом и диэтиламилофосфитом протекают уже при комнатной температуре, приводя к образованию диэтилового эфира диметиламино-метилфосфоновой кислоты и этилового эфира диметиламинометиламилофосфоновой кислоты:

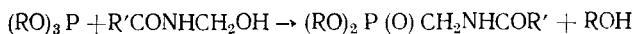


Реакции простых эфиров аминометилового спирта с триэтилфосфитом идут неоднозначно. В присутствии уксусной кислоты происходит разрыв C—O-связи в аминометиловом эфире и образуется диэтиловый эфир диэтиламинометилфосфоновой кислоты, тогда как галоидные алкилы приводят к образованию диэтилового эфира алcoxиметилфосфоновой кислоты²⁰⁴:

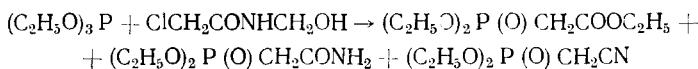


Все эти реакции протекают с замещением аминной, ацетатной, алко-
ксильной групп на фосфоновую группу; протекают они по общей схеме
арбузовской перегруппировки.

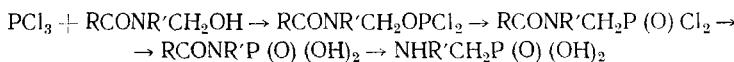
Аналогичные реакции N-оксиметиламидов уксусной и бензойной кис-
лот с триалкилфосфитами приводят к эфирам ацетил- и бензоиламино-
метилфосфоновых кислот²⁰⁸:



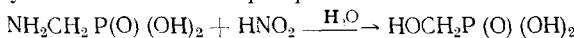
Реакция N-оксиметиламида хлоруксусной кислоты с триэтилфосфи-
том протекает значительно сложнее, с образованием смеси продуктов,
состоящей из эфира, амида и нитрила диэтоксиfosfonуксусной кис-
лоты⁵¹:



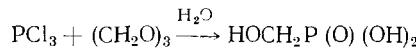
При действии треххлористого фосфора на N-оксиметиламид с после-
дующим гидролизом продуктов реакции была получена N-алкиламино-
метилфосфоновая кислота^{206, 207}:



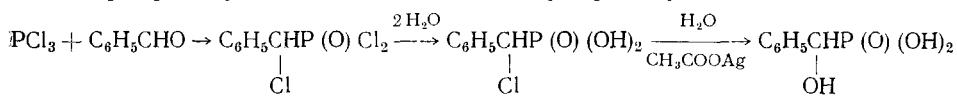
При действии на аминометилфосфоновую кислоту азотистой кисло-
той была получена оксиметилфосфоновая кислота¹⁷⁷:



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

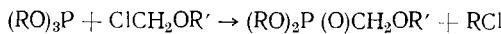


Аналогично, при действии треххлористого фосфора на бензальдегид
был получен дихлорангидрид α -хлорбензилфосфоновой кислоты, гидро-
лизом которого, в зависимости от условий, можно получить как α -хлор-
бензилфосфоновую, так и α -оксибензилфосфоновую кислоты²⁰⁹:

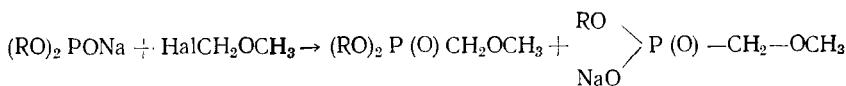


Эфиры оксиметилфосфоновой кислоты, как впервые показал Абра-
зов²¹⁰, образуются в результате реакции присоединения диалкилфосфи-
стых кислот к формальдегиду²¹¹. Присоединением неполных эфиров
кислот фосфора к различным карбонильным соединениям было полу-
чено большое количество производных как оксиметил-, так и оксиалкил-
фосфоновых кислот.

Эфиры алcoxиметил-²¹², метилтиометилфосфоновой²¹³ и алcoxими-
тилфенилфосфиновой²¹⁴ кислот образуются с хорошими выходами при
действии алкилхлорметиловых и хлорметилтиометиловых эфиров на три-
алкилфосфиты и диэтиловый эфир фенилфосфонистой кислоты:



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



Аналогично реагирует с хлорметилбутиловым эфиром и натриевая соль диэтилфосфинистой кислоты²¹⁷.

III. РЕАКЦИИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С АКТИВНОЙ МЕТИЛЕНОВОЙ ГРУППОЙ, ОСНОВАННЫЕ НА ПОДВИЖНОСТИ ЕЕ ВОДОРОДНЫХ АТОМОВ

Водородные атомы метиленовой группы в фосфорорганических соединениях, находящейся между двумя электроноакцепторными группами, становятся настолько подвижными, что даже при взаимодействии со слабыми органическими основаниями легко отщепляют протон с образованием карбанионов.

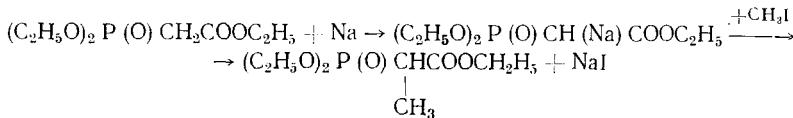
Недавно был предложен метод количественного определения подвижных водородов в такого типа соединениях²¹⁸. Он представляет собой разновидность известного метода определения подвижного водорода по Чугаеву — Церевитинову и заключается во взаимодействии магний-иодметила с исследуемыми соединениями. Было показано, что когда заместителем X в соединениях $\text{P}(O)-\text{CH}_2-\text{X}^-$ является какая-либо электроноакцепторная группа, то оба атома водорода метиленовой группы становятся подвижными (эфиры и нитрил диэтоксифосфонуксусной кислоты, диэтоксифосфонацетон и диэтоксифосфонацетофенон). В том случае, когда заместители X — различные углеводородные остатки или другие группы, не обладающие электроноакцепторным характером или обладающие им в слабой степени, то оказывается подвижным лишь один атом водорода (эфиры этил-, бензил- и пропоксиметилфосфоновых кислот). Подвижный водород определяется также в фосфониевых солях типа²¹⁹: $[(C_6H_5)_3^+PCl_2COAr]X^-$.

Отчетливо выраженной протонной подвижностью обладают, в соответствии с данными Кабачника и сотрудников, атомы водорода метиленовой группы, расположенной между двумя дифенилфосфоксидными группами²²⁰. Так, диокись тетрафенилметилендиfosfina в растворе анилина, обогащенного дейтерием, с заметной скоростью вступает в реакцию изотопного обмена водорода уже при комнатной температуре. Методом ПМР было подтверждено, что в изотопный обмен вступают лишь атомы водорода метиленовой группы.

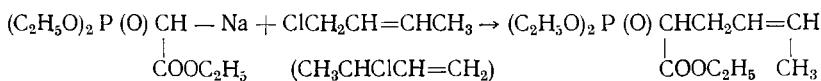
Из реакций фосфорорганических соединений с активной метиленовой группой, основанных на подвижности водородных атомов, наиболее важными и интересными являются реакции алкилирования и ацилирования, присоединение к α , β -непредельным соединениям с активированными кратными связями и реакции с карбонильными соединениями.

1. Реакции алкилирования и ацилирования

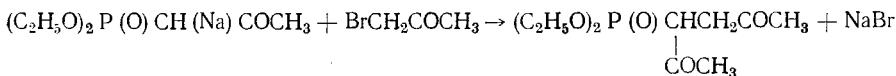
При действии галоидных алкилов на натриевое производное диэтоксифосфонуксусного эфира, как было показано впервые А. Е. Арбузовым и Дуниным^{221—223}, образуются алкильные замещенные этилового эфира диэтоксифосфонуксусной кислоты^{25, 30, 224—232}:



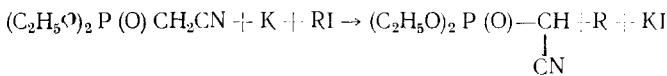
В качестве алкилирующих агентов при алкилировании эфиров диэтилсифосфонуксусной кислоты использовались галоидные алкилы, эфиры, α -галоидзамещенных карбоновых кислот, α -галоидэфиры и α -галоидкетоны²³⁰. Как показали Пудовик с сотр.²³³, изомерные гидрохлориды бутадиена при алкилировании диэтилсифосфонуксусного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



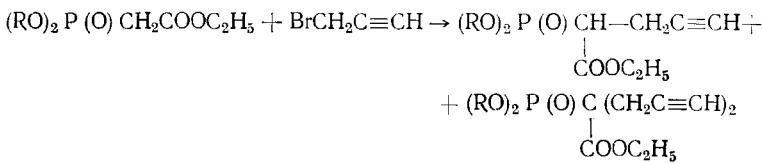
Кроме эфиров диэтоксифосфонуксусной кислоты достаточно подробно изучено алкилирование диэтоксифосфонацетона^{74, 76, 97, 231, 232}, и нитрила диэтоксифосфонуксусной кислоты^{41, 230}. Алкилирование диэтоксифосфонацетона осуществляется достаточно легко при действии на него натриевое производное как галоидными алкилами^{74, 76, 231}, так и этиловыми эфирами бромуксусной, α -бромпропионовой кислоты и бромацетоном²³⁰:



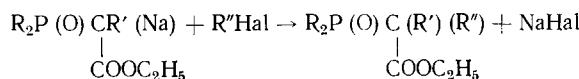
В случае нитрила диэтоксифосфонуксусной кислоты алкилирование галоидным алкилом лучше всего протекает при использовании его калиевого производного в эфирно-диоксановом растворе. Наиболее эффективны в этом случае иодистые алкилы⁴¹:



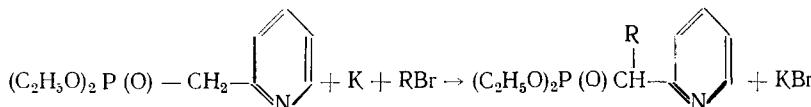
При алкилировании эфиров и нитрила диэтилфосфонуксусной кислоты и диэтилфосфонатацетона эквимолекулярными количествами алкилирующих агентов во всех случаях были получены лишь продуктыmono-алкилирования. Однако при действии бромистого пропаргила на натриевое или калиевое производное этилового эфира или нитрила диэтилфосфонуксусной 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:



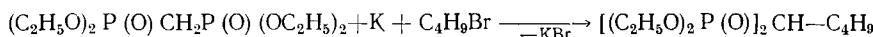
Продукты диалкилирования эфиров диэтокси-²²⁵, диэтил-¹⁶ и дифенилfosфонуксусных¹⁶ кислот были получены при действии галоидных алкилов на натриевые или калиевые производные соответствующих моноалкилированных продуктов:



Из других фосфорорганических соединений с активной метиленовой группой осуществлено алкилирование бромистыми алкилами диэтилового эфира 2-пиридинилметилфосфоновой кислоты²³⁵:



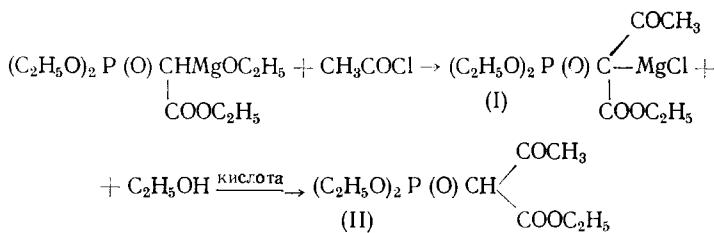
и тетраэтилового эфира метилендифосфоновой кислоты^{100, 102}. Реакции алкилирования дифосфоната протекают значительно труднее²³⁶. Действием бромистого бутила на калиевое производное тетраэтоксидифосфон-метана был получен бутил-(тетраэтоксидифосфон)-метан с выходом всего лишь около 15%¹⁰².



При алкилировании металлических производных диокисей метилен-дифосфинов иодистыми алкилами было показано, что алкилируемая диокись прочно удерживает иодистый натрий²³⁷⁻²³⁹.

При алкилировании бромистым аллилом этилового эфира диметилен-трифосфиновой кислоты, имеющего две активные метиленовые группы, в результате последовательного замещения их подвижных атомов водорода был получен тетразамещенный продукт¹²⁵.

Реакция ацилирования фосфорорганических соединений с активной метиленовой группой изучена менее подробно. Получить С-ацилированные продукты диэтоксифосфонуксусного эфира при действии хлористого ацетила на соли щелочных металлов не удалось²⁴⁰. Однако при использовании этоксимагниевой соли диэтоксифосфонуксусного эфира с хорошим выходом был получен этиловый эфир ацетодиэтоксифосфонуксусной кислоты (II):

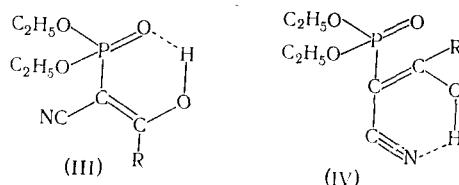


Аналогично образуется диэтоксифосфономалоновый эфир.

Ацилирование нитрила диэтоксифосфонуксусной кислоты осуществлено взаимодействием его калиевого производного с хлорангидридами уксусной, пропионовой, *n*-масляной и бензойной кислот²⁴¹:

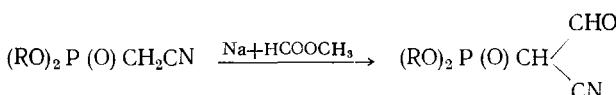


На основании данных ИК-спектроскопии авторы полагают, что С-ацильные производные нитрила диэтоксифосфонуксусной кислоты могут иметь строение (III) или (IV):

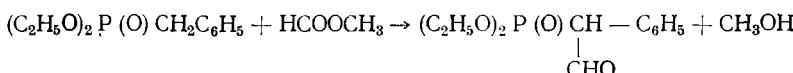


Предпочтение отдается структуре (III), в которой предполагается образование водородной связи за счет Р=O-группы, так как смещение полосы поглощения Р=O-группы значительно больше (на 90 cm^{-1}), по сравнению с CN-группой (на 50 cm^{-1}).

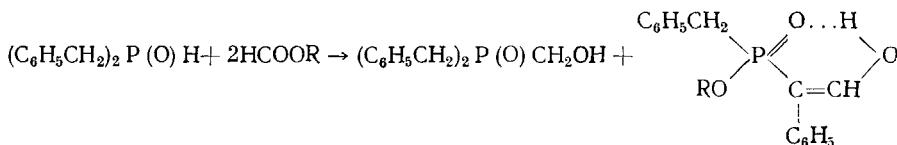
Недавно удалось осуществить формилирование нитрилов диалкоксифосфонуксусных кислот²⁴²:



Описано также формилирование эфиров диалкоксифосфонуксусной кислоты²⁴³, эфиров бензилфосфоновой²⁴⁴ кислоты и дибензилфосфинистой кислоты²⁴⁵.



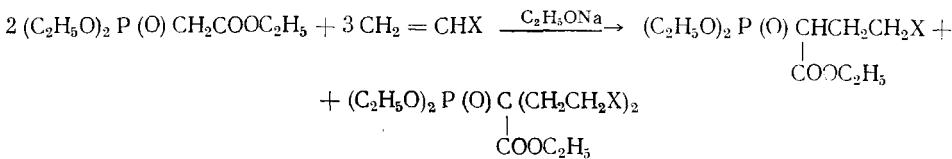
Однако в последнем случае реакция протекает сложнее: вместо ожидаемого продукта образуются дibenзилметилолфосфиноксид и енол²⁴⁵:



2. Реакции присоединения

Реакции присоединения неполных эфиров кислот фосфора и фосфор-органических 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.

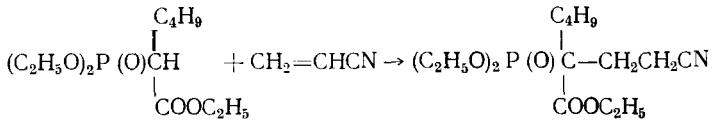
Присоединение диэтоксифонуксусного эфира к нитрилу и метиоловому эфиру акриловой кислоты протекает легко в присутствии небольшого количества этилата натрия. Были выделены продукты присоединения к одной и к двум молекулам непредельного соединения 224, 231, 247:



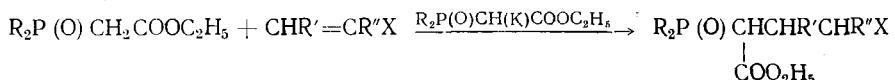
где $X = CN, COOCH_3$

Также легко происходит присоединение к непредельным электрофильным реагентам—акрилонитрилу, метилакрилату и метилметакрилату.

ту — гомологов диэтоксифонуксусного эфира, метил- и бутилдиэтоксифонуксусных эфиров^{224, 247}:



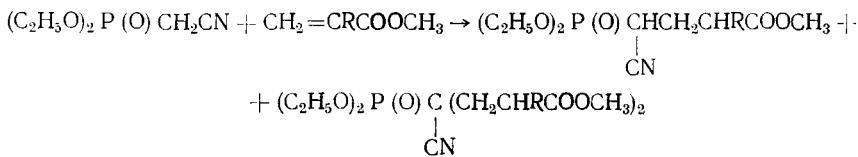
При присоединении к непредельным соединениям эфиров алкилалкокси-, диалкил- и дифенилfosфонуксусных кислот и их гомологов, в которых метиленовая группа обладает меньшей реакционной способностью, в качестве катализаторов использовались калиевые производные соответствующих эфиров²⁴⁸:



Позднее было осуществлено присоединение эфиров фосфонуксусной кислоты к нитроизоамилену, этилвинилсульфону²⁴⁹, дивинилсульфону, *n*-ди- β (нитровинил)-бензолу²⁵⁰, к эфирам малеиновой²⁵¹, коричной²³¹, кротоновой²⁵², пропенилфосфновой²⁵³ 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.

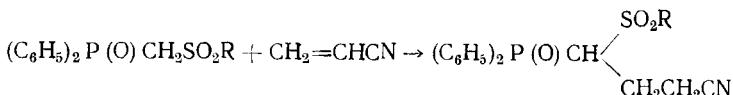
Осуществлено присоединение диэтиксифосфонацетона и его гомологов к нитрилу акриловой кислоты²⁵⁵, метилакрилату, диэтиловым эфирам малеиновой и ацетилендикарбоновой кислот, этилиденацитону²³¹. В большинстве случаев эти реакции протекают труднее и сопровождаются очень небольшим тепловым эффектом. Для завершения реакции требуется длительное нагревание реакционных смесей.

Присоединение нитрила диэтоксифонуксусной кислоты и его гомологов 41, 247, 256 происходит значительно легче по сравнению с присоединением диэтоксифонуксусного эфира и диэтоксифонацетона:

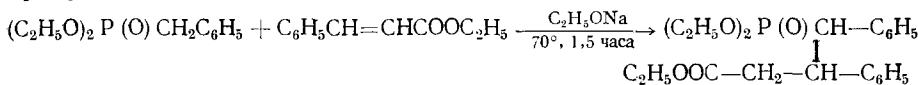


Нитрил диэтоксифосфонуксусной кислоты имеет несколько большую, а этиловый эфир диэтоксифосфонуксусной кислоты — несколько меньшую реакционную способность по сравнению с дибутилfosфористой кислотой, что было показано опытами по «конкурирующему присоединению» и подтверждено результатами кинетического исследования 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.

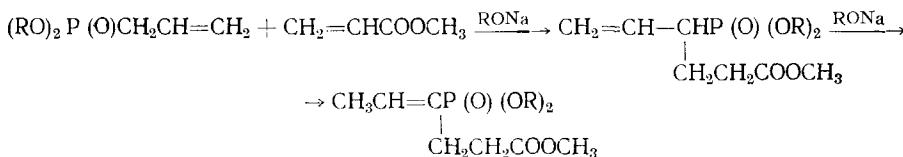
К нитрилу акриловой кислоты было осуществлено также присоединение дифенил(алкилсульфон)метилfosфиноксида²⁵⁸ и бутилового эфира фенил(этилсульфон)метилfosфиновой кислоты²⁵⁹.



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:

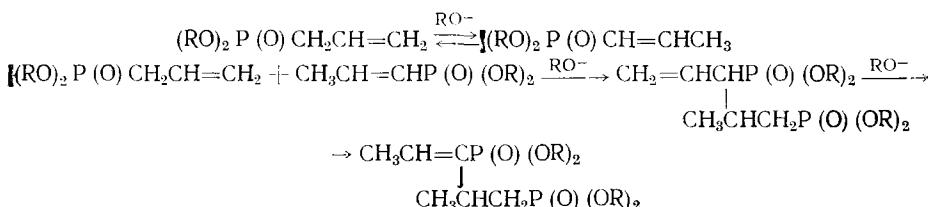


Реакция присоединения диалкиловых эфиров аллилфосфоновой кислоты к метилакрилату приводит к метиловым эфирам 3-(диалоксифосфон)пентен-3-карбоновой кислоты. Образующиеся в начале продукты присоединения, в присутствии алкоголята натрия, претерпевают прототропную изомеризацию²⁶²:

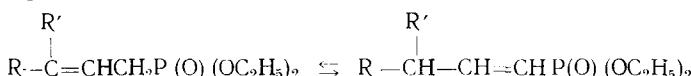


В присутствии этилата натрия диэтилаллилфосфонат превращается в димерный продукт — 1,3-ди-(диэтилфосфин)-2-метилпентен-3²⁶³.

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 алcoxильных анионов дальнейшую прототропную изомеризацию с образованием конечных продуктов²⁶²:



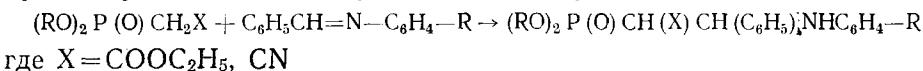
Возможность прототропной изомеризации аллилфосфоновых эфиров в пропенильные изомеры была доказана Иониным и Петровым на примере диэтилового эфира аллилфосфоновой кислоты и его метил-, хлорметил- и фенилзамещенных¹³⁷:



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 гиперкоинъюгация между метильной группой и двойной связью. Сопряжение между двойной связью и фенильным ядром несравненно более вы-

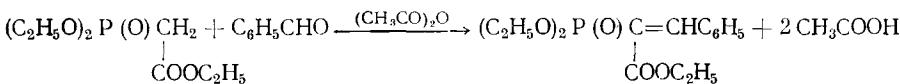
годно, чем возможное сопряжение этой связи с диэтиоксифосфоновой группой¹³⁷.

Недавно Кирилов с сотр. нашли, что этиловые эфиры диэтокси- и дизопропилоксифонуксусных кислот, а также нитрил диэтоксифонуксусной кислоты присоединяются по $C=N$ двойной связи шиффовых оснований — бензилиденамилина, бензилиден-*p*-хлорамилина 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.



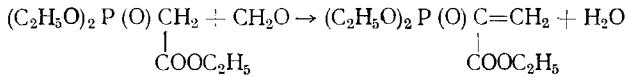
3. Реакции конденсации и РО-олефинирования

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



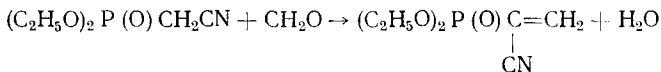
Позднее, при проведении конденсации диэтоксифонуксусного эфира с бензальдегидом в несколько иных условиях и в присутствии пи-перидина выход продукта конденсации был значительно увеличен^{266, 267}. При этом в небольшом количестве был получен продукт конденсации бензальдегида и с двумя молями диэтоксифонуксусного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

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

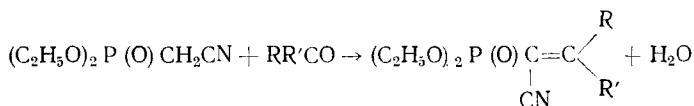


Синтез эфиров α -акарбаллокси- и α -цианвинилфосфоновых кислот реакцией конденсации имеет существенные преимущества как по выходам, так и по доступности исходных продуктов перед методами получения указанных соединений, описанными ранее в литературе^{264, 270}.

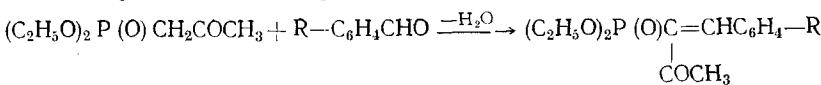
Нитрил диэтоксифосфонуксусной кислоты в присутствии пиперидина легко вступает в реакцию конденсации как с алифатическими²⁷¹⁻²⁷³, так и с ароматическими альдегидами^{42, 274}:



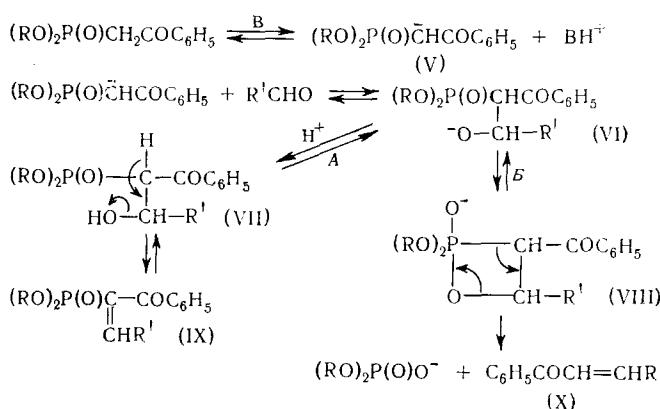
В присутствии ацетата аммония и уксусной кислоты реакции протекают и с кетонами²⁷⁵:



Недавно нами было показано, что диэтоксифосфонацетон^{274, 276, 277} и диэтоксифосфонацетофенон^{278, 279} также способны вступать в реакции конденсации с алифатическими и ароматическими альдегидами. Реакции протекают в растворе бензола или толуола, в присутствии пиридиния, с одновременной азеотропной отгонкой образующейся воды:



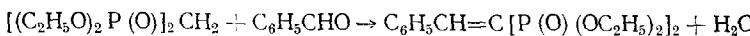
Значительный теоретический интерес представляют реакции альдегидов с диалкоксифосфонацетофенонами²⁷⁹. Нами было установлено, что реакция с *p*-нитробензальдегидом может протекать либо в направлении конденсации, либо одновременно может иметь место и РО-олефинирование:



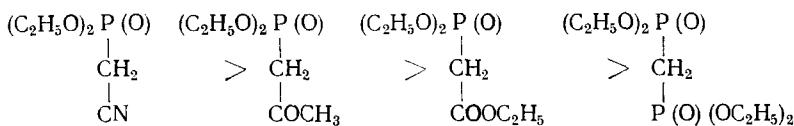
Карбанион (V), образующийся при действии основного реагента на фосфорсодержащее соединение с активной метиленовой группой, далее взаимодействует с карбонильным соединением и переходит в анион (VI). Обе эти стадии являются общими как для реакции конденсации, так и РО-олефинирования. Анион (VI), присоединяя протон, переходит в спирт (VII) и при его дегидратации образуется продукт конденсации (IX) (направление A). Реакция РО-олефинирования (направление B) осуществляется, по-видимому, через образующийся промежуточный неустойчивый четырехчленный циклический продукт или переходное состояние (VIII) (по аналогии с реакцией Виттига); перераспределение связей в нем приводит к кислому фосфату и непредельному кетону.

Скорость и направление этой сложной и многостадийной реакции зависят как от природы и количества используемых катализаторов и растворителей, так и от строения фосфорорганических соединений и альдегидов²⁷⁹.

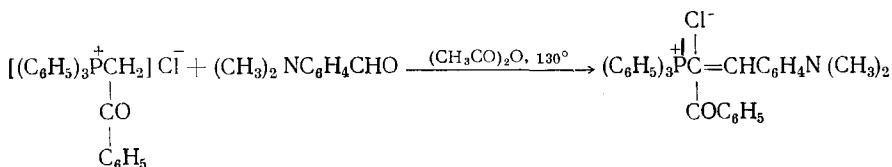
Тетраэтоксидифосфонметан, обладающий менее активной метиленовой группой, вступает в реакцию конденсации с бензальдегидом лишь при длительном нагревании реагентов в ксиоле с одновременной азеотропной отгонкой выделяющейся воды²⁸⁰:



По относительной реакционной способности в реакциях конденсации с альдегидами фосфорорганические соединения с подвижной метиленовой группой можно расположить в следующий ряд²⁷⁴:



В реакцию конденсации с альдегидами вступают и фосфониевые соли; так конденсацией фосфониевых солей с *p*-диметиламинобензальдегидом получены красители, аналогичные стирильным красителям²⁸¹:



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

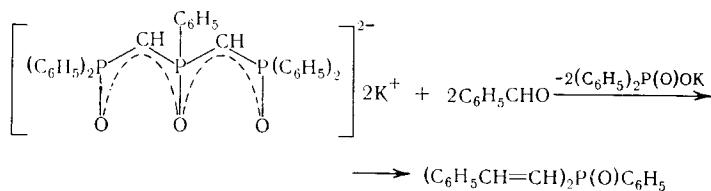
Использование РО-олефинирующих реагентов для получения олефинов более эффективно, чем реакция Виттига, в которой используются различные фосфораны. Так, по отношению к карбонильным соединениям, в особенности к кетонам, РО-олефинирующие реагенты более реакционноспособны благодаря их большей нуклеофильности 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 синтезе²⁸². Здесь мы ограничимся рассмотрением работ, появившихся лишь в последнее время, в которых в качестве РО-олефинирующих реагентов использовались дифосфонопроизводные. Реакции этого типа представляют значительный интерес и в том отношении, что позволяют довольно простым путем синтезировать различные непредельные фосфорорганические соединения.

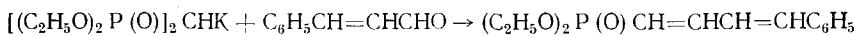
Впервые возможность синтеза винилфосфонатов реакцией РО-олефинирования была показана в работе Водсвортса и Эммонса²⁸³. Диэтиловый эфир β -фенилвинилфосфоновой кислоты был получен ими при взаимодействии тетраэтоксидифосфонметана с бензальдегидом в присутствии гидрида натрия²⁸³:



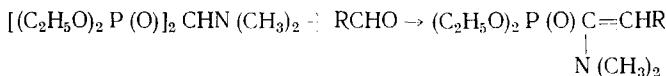
Аналогичным путем, при использовании калиевого производного диокиси тетрафенилметилендиfosfina Кабачник с сотр. получили и окиси непредельных фосфинов¹³⁰. Окиси фосфинов с двумя непредельными заместителями можно получить, если в реакциях с альдегидами использовать дикалиевые производные триокиси пентафенилдиметилентрифосфина¹²⁷:



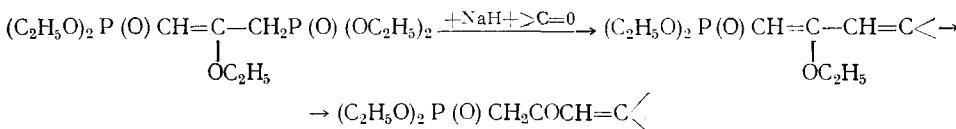
Реакция РО-олефинирования дает возможность получать фосфорорганические соединения с заместителем у фосфора, содержащим несколько сопряженных двойных связей. С этой целью, например, в реакцию с калиевым производным тетраэтоцидиофосфонметана вводят коричный альдегид²⁸⁴:



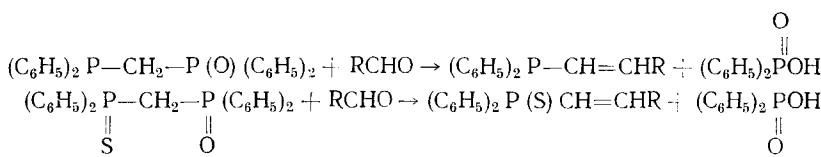
В реакцию РО-олефинирования легко вступают дифосфонометановые производные, в которых водород замещен на какую-либо группу. Так, из тетраэтидифосфонидиметиламинометана были получены эфиры непредельных фосфоновых кислот, содержащие у α -углеродного атома диметиламиногруппу²⁸⁵:



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



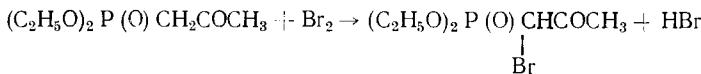
С помощью реакции РО-олефинирования удалось получить α,β -непредельные фосфины и фосфинсульфиды²⁸⁶. В этом случае в качестве РО-олефинирующих агентов применяли соединения, содержащие одновременно трех- и пятивалентные атомы фосфора или дифенилфосфиноксидную и дифенилфосфинсульфидную группировки:



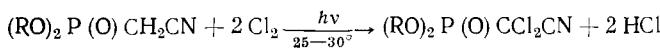
4. Другие типы реакций

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 растворе⁴⁰:

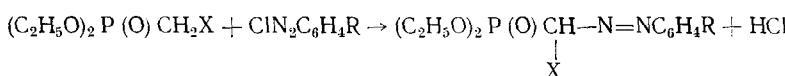


При хлорировании диэтоксифосфонацетона хлористым сульфурилом с хорошим выходом был получен α -хлордиэтоксифосфонацетон²⁸⁷. При действии избытка хлора на нитрилы диалкоксифонуксусных кислот при одновременном УФ-облучении реакционной смеси происходит замещение обоих атомов водорода²⁸⁸:



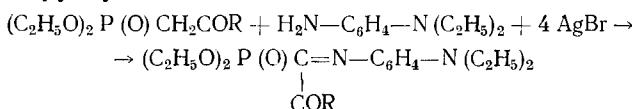
Без УФ-облучения хлорирование не идет, при более высокой температуре происходит хлорирование не только метиленовой группы, но и алкоксильных групп у атома фосфора.

Азосочетание ароматических диазосоединений осуществлено с диэтоксифонуксусным эфиrom, диэтоксифосфонацетоном и нитрилом диэтоксифонуксусной кислоты. Реакции проводили в мягких условиях в отсутствие катализаторов²⁸⁹:



где $X = COOC_2H_5, COCH_3, CN$.

Имеются данные, что при действии диэтиламиноанилина на фосфорогенные 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. Ассегтап, 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. Naumap, 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. Nettling, 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. Тарзиволова, 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. Р. Нүлеп, Вег., **56**, 1023 (1924).
24. Р. Нүлеп, Там же, **59**, 1119 (1927).
25. А. Е. Арбузов, А. И. Разумов, ЖХХ, **4**, 835 (1934).
26. А. Е. Арбузов, Г. Х. Камай, Там же, **17**, 2149 (1947).
27. Г. М. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1103 (1946).
28. А. Е. Арбузов, Г. Х. Камай, ЖРХХ, **61**, 619 (1929).
29. Г. Камай, Е. И. Шугурова, ЖХХ, **21**, 658 (1951).
30. В. 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, ЖХХ, **37**, 695 (1967).
33. Б. А. Арбузов, А. О. Визель, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 749.
34. А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, ЖХХ, **34**, 3942 (1964).
35. Б. М. Гладыштейн, В. Г. Носков, Л. З. Соборовский, Авт. свид. 154860, Бюлл. изобр., **1963**, № 11.
36. Б. М. Гладыштейн, В. М. Зимин, ЖХХ, **37**, 2055 (1967).
37. М. В. Прокурина, И. Ф. Лунцко, З. С. Новикова, Н. П. Воронова, ЖХХ, Сб. химия орг. соед. фосфора, «Наука», Л., 1967, стр. 8.
38. Г. М. Винокурова, ЖХХ, **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, ЖХХ, **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, ЖХХ, **36**, 447 (1966).
45. Н. Н. Мельников, Я. А. Мандельбаум, В. И. Ломакина, ЖХХ, **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, ЖХХ, **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. Новосельская, ЖХХ, **37**, 2061 (1967).
52. К. Мейер, 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. Regelow, Вег., **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, ЖХХ, **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. Н. 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, ЖХХ, **25**, 2173 (1955).
67. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 284.
68. I. J. Bogowitz, M. Anchell, S. Firstenberg, J. Org. Chem., **32**, 1723 (1967).
69. А. Агсогия, App. Chimica, **56**, 251 (1966); РЖХим., **1967**, 1Ж387.
70. М. Г. Имаев, А. М. Шакирова, Е. П. Ширманова, ЖХХ, **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 а-галоидкетонов с триэтилfosфитом и диэтилfosфористым натрием, Кандид. диссерт., НИХИ 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. Kausig, *Ber.*, **89**, 1614 (1956).
85. N. Kreutzkamp, H. Kausig, *Naturwiss.*, **42**, 415 (1955).
86. A. E. Arbusov, M. M. Azanovskaya, *DAN*, **58**, 1961 (1947).
87. P. Schmidt, Швейц. пат. 318814 (1947); РЖХим., 1958, 3733 ОП.
88. И. Ф. Луценко, М. Кирилов, *DAN*, **132**, 842 (1960).
89. И. Ф. Луценко, М. Кирилов, *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. Прокурина, 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. Р. Tays, *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, *DAN*, **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, *DAN*, **128**, 81 (1959).
99. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Н. А. Полежаева, Там же, **137**, 855 (1961).
100. F. A. Cotton, R. A. Schupp, *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 Clagett, Ам. пат. 3251907 (1966); РЖХим., **1967**, 16Н141П.
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. Близнюк, Там же, **30**, 1960 (1960).
111. К. А. Петров, Н. К. Близнюк, М. А. Коршунов, Ф. Л. Макляев, А. М. Воронков, Там же, **29**, 3407 (1959).
112. К. А. Петров, Ф. Л. Макляев, Н. К. Близнюк, Там же, **30**, 1602 (1960).
113. J. Schwarzenbach, *J. Zorg, 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. Walsley, S. J. Tuggee, *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. Мануилов, *ЖОХ*, **35**, 1602 (1965).
120. K. Issleib, L. Valdaif, *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. Забликова, А. Р. Пантелеева, И. М. Шермергорн, *DAN*, **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. Baldeschwiele, F. A. Cotton, B. D. Nageswara, R. A. Schupp, *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. Blieke, S. Rains, *J. Org. Chem.*, **29**, 2036 (1964).
139. А. Н. Пудовик, М. М. Фролова, *ЖОХ*, **22**, 2050 (1952).
140. W. H. Rueveggberg, 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. Lempre, H. Tieckelmann, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 3053.
147. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Л. В. Сириня, *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. B. C. Abramov, E. A. Miliukova, *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. Hogneg, P. Beck, V. G. Toscano, *Beig.*, **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. Куровкин, Там же, **1956**, 193.
165. Van Vinkle, R. C. Morris, 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. Зволя, М. Г. Сулейманова, А. В. Кирсанов, *ЖОХ*, **38**, 342 (1968).
168. Б. А. Арбузов, В. М. Зороастрова, И. 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-Wieczorkowska, J. Michalski, A. Skowronska, *Roczn. Chem.*, **30**, 1197 (1957).
173. V. Chavane, С. г., **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. Grofts, G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5738 (1953).
181. E. Gruszkiwicz-Trochimowski, *Bull. Soc. chim. France*, **1967**, 4289.
182. Б. Е. Иванов, А. Р. Пантелеева, Р. Р. Шагидуллин, И. М. Шермергорд, *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. Шермергорн, 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. М. Е. Chalmers, G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5278 (1953).
194. И. М. Раинит, Н. А. Сиггерт, 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**, 4759 (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. Н. Вöтте, 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. Тряпичка, 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. Миликова, 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. Дунин, 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. Ганущак, А. В. Домбровский, ЖОХ, **38**, 1112 (1968).
228. Kazuyoshi Fujiwara, С. А., **60**, 542 (1964).
229. F. Korté, 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. Stilz, H. Röthig, Пат. ФРГ. 1108208 (1959); С. А., **56**, 11422 (1962).
234. А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусакнова, ЖОХ, **39**, 2426 (1969).
235. E. Maguszewska-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. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1968.
238. М. И. Кабачник, К. Б. Яцимирский, Т. Я. Медведь, З. А. Щека, Ю. М. Поликарпов, Э. М. Синявский, ДАН, **171**, 619 (1966).
239. К. Б. Яцимирский, М. И. Кабачник, З. А. Щека, Т. Я. Медведь, Э. И. Синявский, 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. М. Кирilloв, Г. Петров, Monatsh. Chem., **99**, 166 (1968).
243. Н. Крауткамп, Angew. Chem., **69**, 395 (1957).
244. Л. Е. Таммерлин, Л. Фагеринг, 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. В. Fisher, J. Michalski, Roczn. Chem., **28**, 185 (1954).
248. Н. Г. Забусова, Исследование механизма и реакционной способности эфиров диалкил-(арил)-фосфинилкусных 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. Хусаинова, 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. В. Fisher, J. Michalski, Roczn. Chem., **34**, 1461 (1960).
257. А. Н. Пудовик, Т. М. Судакова, ЖОХ, **36**, 1113 (1966).
258. Н. Heleemann, 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. Kirillov, I. Petrova, Monatsh. Chem., **99**, 148 (1968).
265. H. Norgaard, G. Sturtz, M. Delerpine, 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. Кузбович, Л. З. Соборовский, Л. И. Муллер, В. С. Фармарк, 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. Ап. 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. Cavige, 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. Казыков, 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. Glynn, Ztschr. Chem., **6**, 28 (1966).
285. H. Gross, B. Costisella, Angew. Chem., **80**, 364 (1968).
286. D. Glynn, 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 применение 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.