

УДК 547.241.547.313

СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПЯТИХЛОРИСТОГО ФОСФОРА

С. В. Фридланд, Б. Д. Чернокальский

Приведены сведения о реакциях пятихлористого фосфора с соединениями, содержащими окса- и окси-группы (простыми эфирами, ацеталиями, оксестанами, тетрагидрофураном, 1,3-диоксанами и диоксоланами, а также дигидропиранами и спиртами). Рассмотрена структура пятихлористого фосфора в различных растворителях и влияние ее на протекание реакций. Приведен анализ предлагаемых механизмов рассматриваемых реакций.

Библиография — 119 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1397
II. Структура пятихлористого фосфора	1397
III. Фосфорилирование пятихлористым фосфором соединений, не содержащих кратных связей	1400
IV. О механизме реакций пятихлористого фосфора	1405

I. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к методам синтеза фосфорорганических соединений, содержащих непосредственно фосфор-углеродную связь, определяется практической значимостью фосфонатов и фосфинатов, а также развитием теоретических представлений о причинах перераспределения старых и образования новых связей.

Возможности фосфорилирования пятихлористым фосфором значительно расширились в последние годы в связи с использованием в этой реакции ряда простых эфиров и разнообразных оксасоединений. Последние реакции объединяет тот факт, что они протекают через стадию образования α -галогеноэфира, способного к дальнейшему дегидрохлорированию. Определенные успехи достигнуты при интерпретации механизмов взаимодействия пятихлористого фосфора с нуклеофилами.

История развития исследований реакций пятихлористого фосфора изложена в обзоре Кабачника¹ и дополнена Пудовиком и Хайруллиным².

Настоящий обзор несколько отличается по характеру от названных выше и, кроме описания синтезов, включает материал по исследованию структуры пятихлористого фосфора и предлагаемым механизмам.

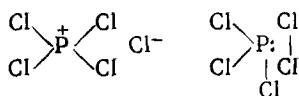
II. СТРУКТУРА ПЯТИХЛОРИСТОГО ФОСФОРА

В ряде случаев атом фосфора способен расширять свою валентную оболочку, вероятно, с использованием вакантных $3d$ -орбиталей. Считается, что вопрос о степени участия d -орбиталей в σ - или π -связях должен решаться отдельно для каждого конкретного случая³. Гибридизация s - и p -орбиталей с d -орбиталями приводит к нескольким геометрическим формам, определяемым различными угловыми функциями d -орбиталей⁴. Одной из этих возможных форм является бипирамидальная dsp^3 -гибридная структура⁵.

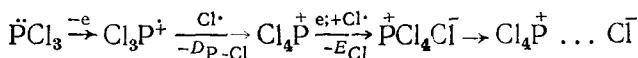
Исследования пятихлористого фосфора в парообразном состоянии электронографическим методом^{6, 7} говорят в пользу тригональной би-

пирамиды. Аналогичной структурой обладают молекулы пятихлористого фосфора в жидкой фазе, что подтверждается кондуктометрическими исследованиями и исследованиями, проведенными с помощью спектров комбинационного рассеяния⁸. Спектры оказались характерными для молекул, имеющих тригональное бипирамидальное строение⁹⁻¹¹. Бипирамидальная sp^3d -гибридная структура считается наиболее энергетически выгодной⁵ для производных пятикоординированного фосфора и подтверждается существованием многочисленных ковалентных соединений, в которых атом фосфора связан с пятью лигандами: PF_5 , PF_3Cl_2 , PCl_5 , $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_5$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$ ¹²⁻¹⁵.

Однако участие d -орбиталей в образовании связей не несомненно, и до сих пор этот вопрос дискутируется. Значение потенциала ионизации s -электрона в свободном атоме составляет ~ 19 эв.⁵ Расчеты показывают, что высвобождающаяся при образовании пяти связей $\text{P}-\text{Cl}$ энергия меньше энергии возбуждения, необходимой для переноса $3s$ -электронов на $3d$ -уровень¹⁶. Полинг¹⁷ предположил, что молекулы PX_5 стабилизированы за счет пяти резонансных структур¹⁷ типа А и шести структур типа Б:



Связь $\text{Cl}-\text{Cl}$ в структуре Б длиннее обычной и ее образование не приводит к заметному уменьшению энергии молекулы. Согласно предположению Полинга, пять атомов в структуре А связаны за счет гибридизации $3s$ - и $3p$ -орбиталей и за счет электростатического притяжения между ионом P^+ и единичным отрицательным зарядом, распределенным между пятью электроотрицательными атомами. Энергетическая возможность такой структуры показана Хадсоном¹⁸ на примере образования пентахлорида фосфора:



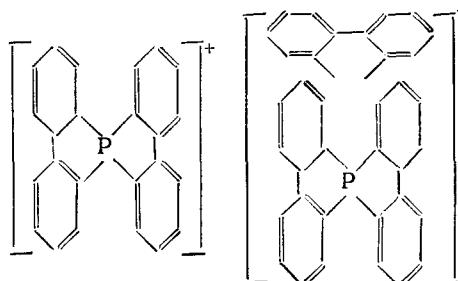
Здесь $D_{\text{P}-\text{Cl}}$ — энергия диссоциации, E_{Cl} — энергия электростатического взаимодействия.

Если принять, что в образовании связей в пятикоординированных соединениях фосфора участвуют $3d$ -орбитали, то возможно и образование производных шестикоординированного атома фосфора. Эта высшая валентность проявляется в анионах PF_6^- и PCl_6^- , соответствующих состоянию sp^3d^2 -гибридизации^{19, 20}. Сопоставляя неэмпирические расчеты, авторы работы²¹ пришли к выводу, что привлечение d -орбиталей для объяснения электрофильных свойств фосфора и строения его соединений не обязательно. Авторы считают, что связь с аксиальными лигандами может осуществляться при участии p_z -орбитали фосфора и атомных орбиталей лигандов, таким образом, предположение о расширении валентной оболочки атома фосфора и о существовании у него sp^3d - и sp^3d^2 -валентных состояний не является необходимым для объяснения строения пятихлористого фосфора и аниона PX_6^- . Однако выводы в работе²¹ не носят категорического характера; поэтому мы считаем возможным допускать участие в образовании связей d -орбиталей.

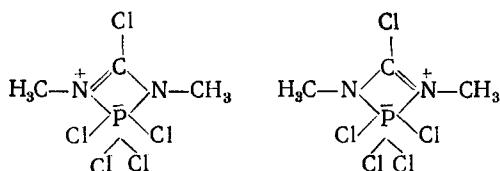
Солеобразная структура пятихлористого фосфора подтверждена рентгеноструктурным анализом, а также определением чисел переноса растворов пятихлористого фосфора в нитробензоле^{22, 23}. На основании данных ЯМР ^{31}P , в парообразном состоянии пятихлористый фосфор находится в пентаковалентной форме (химический сдвиг равен

+80 м. д.²⁴); в полярном растворителе в соответствии с предположением об ионизации имеются два сигнала: —91 м. д., отнесенный к катиону PCl_4^+ , и +281 м. д.— к аниону PCl_6^- . Атом фосфора в катионе находится в sp^3 -гибридном состоянии, геометрическая структура его—тетраэдр; анион представляет собой тетрагональную бипирамиду, которой соответствует sp^3d^2 -гибридизация. Существование катионов тетрахлорфосфония обнаружено не только в кристаллической решетке пятихлористого фосфора, но и в составе солеобразных комплексов, которые рассмотрены в работе²⁵ и исследованы при изучении переноса ионов в нитробензольном растворе в присутствии треххлористого алюминия и хлорного железа^{26, 27}. К выводу об ионном состоянии фосфора приводят рентгеноструктурный анализ кристаллических соединений общего состава $\text{PCl}_5 \cdot \text{NbCl}_5$ и $\text{PCl}_5 \cdot \text{TaCl}_5$, который показал, что эти соединения построены гетерополярно и состоят из катиона PCl_4^+ и аниона NbCl_6^- (соответственно TaCl_6^-)²⁸.

Подтверждением существования фосфора в виде катиона и аниона служит интересная реакция пятихлористого фосфора с 2,2-дилитийбифенилом и исследование полученного кристаллического ониевого комплекса; в состав комплекса входят два атома фосфора с химическими сдвигами —26,5 м. д. и +186,5 м. д.²⁹, что соответствует структурам:



В шестикоординированном состоянии, как подтверждено методами рентгеноструктурного анализа и ЯМР-спектрами ^1H и ^{31}P , структуру кристаллического продукта³⁰ можно представить формулой:



Таким образом, в PCl_5 атом фосфора в зависимости от условий может находиться как в пентаковалентном состоянии, так и в ионном. Характер структуры определяется внешними факторами: фазовым состоянием, типом растворителя и температурой. Так, считают, что в четыреххлористом углероде PCl_5 находится в димерной форме, а в метилиденхлориде—в мономерной^{30—32}. В работе³³ найдено, что и в четыреххлористом углероде PCl_5 находится в мономерной форме; искажение вносит образование ассоциатов с растворителем. Аналогичные исследования проведены для галогенидов фосфора $\text{R}_n\text{PX}_{5-n}$ методом ЯМР в растворителях различной полярности; сделаны выводы, что эти соединения в неполярных растворителях имеют пентаковалентную структуру³⁴. Тенденция к сохранению пентаковалентной структуры падает в ряду заместителей $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Наконец, следует упомянуть и предложенную вы-

Спектры ЯКР галогенидов фосфора

Соединение	Частота перехода, Мег			Ссылки
	экв ^P —Cl	акс ^P —Cl	C—Cl	
PCl ₅	33,753; 33,753; 33,753	29,278; 29,245	—	38
C ₆ H ₅ PCl ₄	33,446; 33,582	25,610; 25,512	—	38
CCl ₃ PCl ₄	31,952; 29,458	28,250	39,689; 39,609; 39,749	39

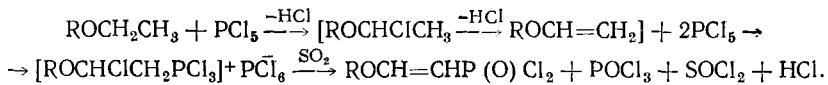
ше структуру (типа молекулярного комплекса) PCl₃·Cl₂, которая вполне может существовать в определенных условиях: она зафиксирована для галогенидов при пониженной температуре и, как правило, неустойчива при повышении ее до комнатной³⁵⁻³⁷.

Определенную информацию о строении галогенидов фосфора дает метод ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР). В спектрах ЯКР ³⁵Cl кристаллического пятихлористого фосфора присутствуют две группы сигналов, значения которых внутри каждой группы близки³⁷. Приведенные в таблице значения частот спектра ЯКР галогенидов фосфора указывают на химическую неэквивалентность атомов хлора, связанных с фосфором, которую можно отнести за счет неравноценности аксиальных и экваториальных положений в бипирамиде³⁸. Наибольшие по объему заместители занимают экваториальное положение; однако это, вероятно, не общее правило: так, трихлорметильная группа находится в аксиальном положении. Следует отметить, что структура пятибромистого фосфора не вызывает разногласий и трактуется в виде ионной P⁺Br₄Br⁻⁴⁰; пятифтористый фосфор рассматривается как пентаковалентный⁴¹.

III. ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ПЯТИХЛОРИСТЫМ ФОСФОРОМ СОЕДИНЕНИЙ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ КРАТНЫХ СВЯЗЕЙ

1. Фосфорилирование простых эфиров

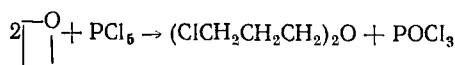
Эти типы реакций были открыты и исследуются в последнее время и не вошли в названные выше обзорные работы. Толчком к сериям исследований фосфорилирования пятихлористым фосфором явилась работа⁴². Авторы показали возможность фосфорилирования простых эфиров и предположили, что реакция идет через стадию образования α -галогеноэфира, который при дегидрохлорировании генерирует кратную связь:



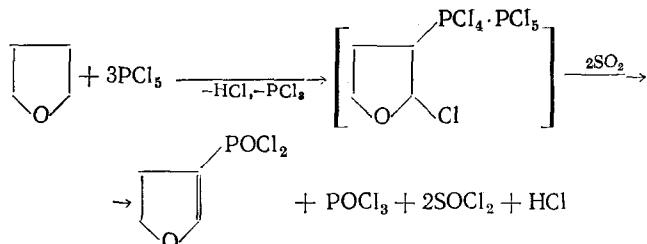
Подтверждение получено при изучении реакций пятихлористого фосфора с α -галогеноэфирами, в результате которых выделены соответствующие фосфонаты⁴²⁻⁴⁴.

2. Фосфорилирование окса- и диоксасоединений циклического ряда

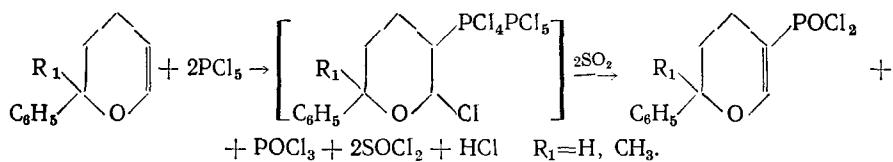
Эти реакции, проведенные впервые с представителями четырехчленных циклов, не позволили, однако, синтезировать фосфоросодержащие продукты. Реакция с оксетанами заканчивалась образованием γ , γ' -дихлордипропиловых эфиров:



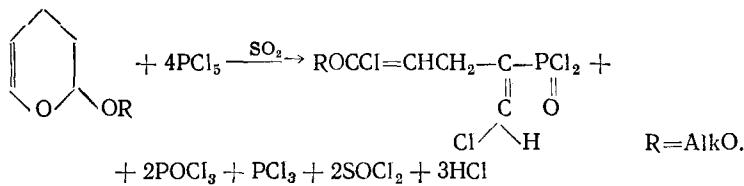
Реакции с тетрагидрофураном привели к синтезу фосфорилированного продукта⁴⁵:



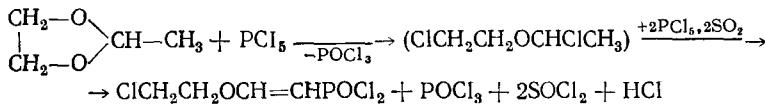
Не отличалось от обычного и протекание реакций с дигидропиранами:



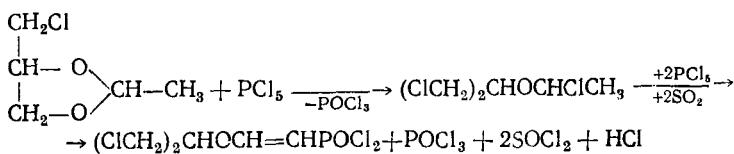
Однако при R=AlkO процесс протекал таким образом, что в реакцию вступал кислород пиранового кольца, взаимодействие сопровождалось последовательными процессами хлорирования и дегидрохлорирования⁴⁶:



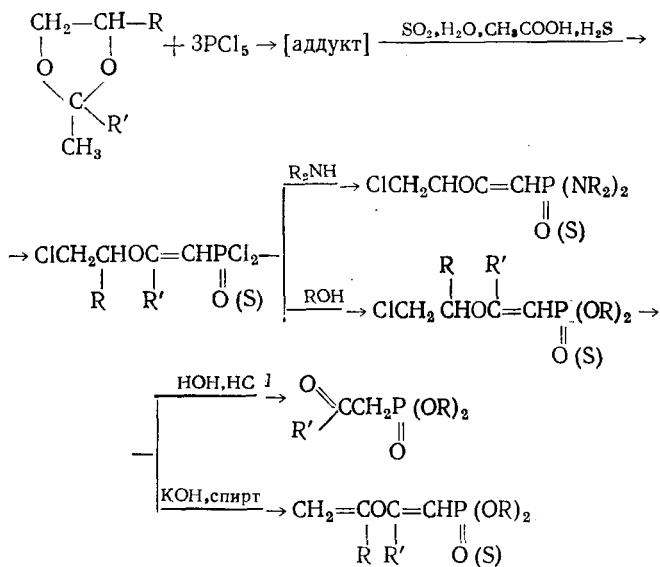
Впервые проведенные реакции с 4-метил-1,3-диоксоланом не позволили выделить продукты с фосфор-углеродной связью⁴⁴. Напротив, разнообразные производные диоксоланов и дибксанов, содержащие заместители в положении 2, привели к фосфонатам, подтверждая общую схему^{47, 48}:



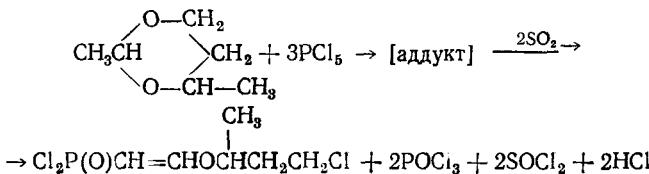
Свойства дихлорангидрида β (β -хлорэтилокси винилфосфоновой кислоты совпадали с данными для продукта, синтезированного взаимодействием β -хлорэтилового эфира с пятихлористым фосфором⁴⁹. Закономерности этой реакции подтверждают электрофильтный характер процесса. Электроположительные заместители в положении 2 и 4 приводят к заметному облегчению процесса и увеличению выхода конечного фосфоната⁵⁰. Электронооттягивающий заместитель в положении 4 снижает скорость процесса и позволяет выделить промежуточный α -галогено-эфир⁵¹:



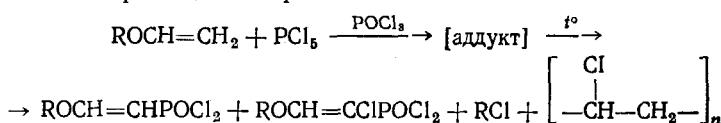
При разложении продукта сероводородом получаются производные тиофосфоновых кислот. Таким образом, возможности этих реакций определяются схемами:



Производные 1,3-диоксана, содержащие в положении 2 алкильные заместители, реагируют с пятихлористым фосфором аналогично⁵²:

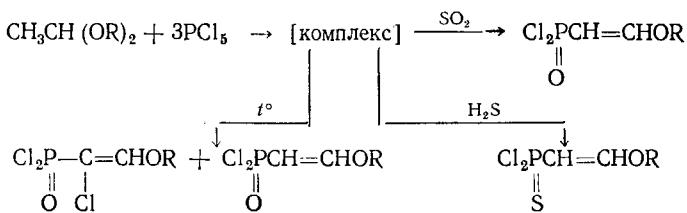


Комплексы с указанными выше диоксоланами и диоксанами, в отличие от аддуктов с простыми виниловыми эфирами, при нагревании приводят к образованию фосфонатов⁵³. Причиной этому является образующаяся на первых этапах реакции хлорокись.



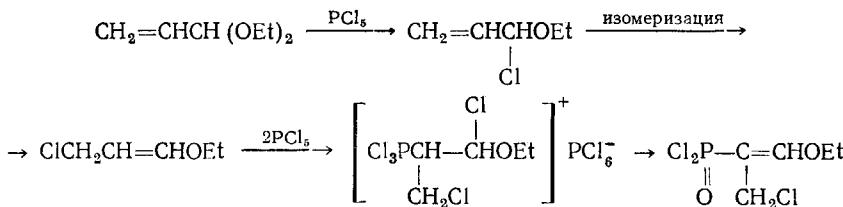
3. Фосфорилирование ацеталей, меркапталей, полуацеталей и полумеркапталей

В работе⁵⁵ проведено фосфорилирование пятихлористым фосфором ряда окса- и оксипроизводных углеводородов. Авторы⁵⁵ показали ошибочность ранее высказанных взглядов⁵⁶ о сохранении ацетальной группировки в реакции и предложили следующую схему процесса фосфорилирования ацеталей:



Авторы полагают, что образование дихлорангидридов β -алкоксивинилфосфоновых и тиофосфоновых кислот протекает через α -хлорэфир, как уже предполагалось ранее⁴¹. Образование дихлорангидрида α -хлор- β -алкоксивинилфосфоновой кислоты объяснялось последовательно протекающими реакциями: хлорированием по кратной связи дихлорангидрида β -алкоксивинилфосфоновой кислоты и дегидрохлорированием при нагревании в процессе разгонки. В дальнейшем показано, что во взаимодействие с пятихлористым фосфором вступают кетали и ацилали⁵⁷. Бромацетали в эту реакцию не вступают, вероятнее всего, в связи с трудностью дегидрохлорирования α,β -дигалогеноефира. Не удалось выделить фосфонат и в случае реакции с этоксицеталем.

Интересно протекает реакция с ацеталиями акролеина⁵⁸, которые имеют два нуклеофильных центра: кратную связь и ацетальную группировку. Исследования структуры конечного продукта, представляющего собой дихлорангидрид 1-хлор-3-этоксипропенил-2,2-фосфоновой кислоты (дихлорангидрид 1-хлорметил-2-этоксивинилфосфоновой кислоты), позволили предположить следующую схему взаимодействия:



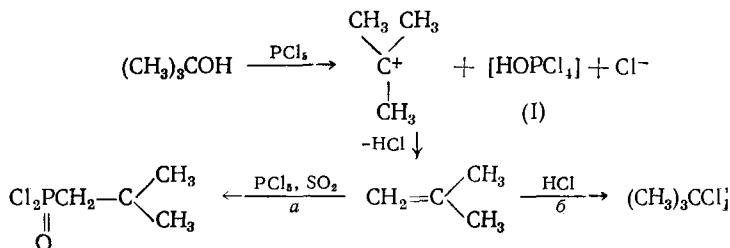
Реакцию можно проводить с полуацеталами и полумеркапталями без выделения последних, по сути дела, обработкой пятихлористым фосфором смесей спирта (меркаптана) и альдегида³⁹. Выход дихлорфосфонатов был, однако, весьма незначительным.

Реакцией пятихлористого фосфора с ацеталиями, ацетатами и аллиловыми эфирами α -оксиалкил-*трет*-бутилперекисью удалось получить фосфорсодержащие непредельные перекиси⁶⁰. Интересно, что в этой реакции сохраняется перекисная группировка:

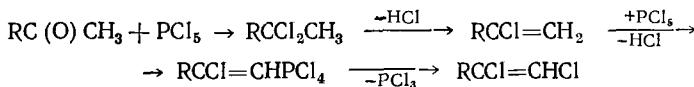


Ряд третичных спиртов и их производных — простых и сложных эфиров — оказались способными фосфорилироваться в мягких условиях пятихлористым фосфором^{61, 62}. Конкурирующей реакцией при этом является замещение гидроксильной группы на хлор. Предполагают, что в обоих случаях процесс начинается с электрофильной атаки пятихлористым фосфором по нуклеофильному кислороду гидроксильной или эфирной групп. В результате этого образуется олефин через карбокатион и комплекс (I). Разложение комплекса (I) на хлорокись и хлористый водород способствует увеличению содержания хлористого бутила; пони-

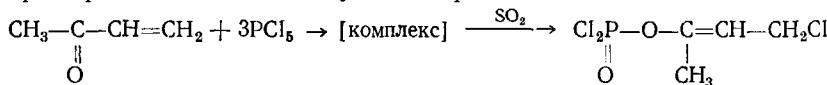
жение температуры снижает скорость разложения комплекса и способствует С-fosфорилированию:



Фосфорилирование метилфенилкетона наблюдали в⁶³. Исследования⁶⁴ показали такую возможность и для кетонов жирного ряда. Отмечается, что образование 2-хлоралкенфосфорхлоридов происходит в незначительных количествах. Реакция приводит к синтезу в основном хлорпроизводных по схеме:

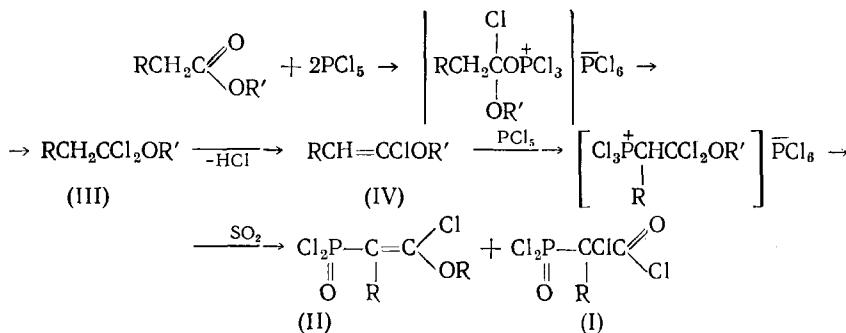


Метилвинилкетон реагировал по схеме 1,4-присоединения, аналогично фосфорилированию диеновых углеводородов⁶⁵

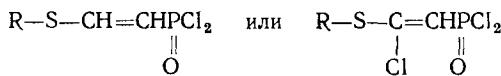


4. Фосфорилирование сложных эфиров

Подробно изучены реакции пятихлористого фосфора со сложными эфирами^{66, 67}. Из анализа выхода продуктов в зависимости от времени выдержки комплекса авторы вполне обоснованно делают вывод, что реакция протекает через присоединение пятихлористого фосфора по карбонильной группе сложного эфира, аддукт постепенно разлагается до α , α' -дихлорэфира (III), который дегидрохлорируется в условиях реакции до непредельного α -хлорэфира (IV). Этот продукт далее фосфорилируется, аналогично фосфорилированию α , α' -дихлордиэтилового эфира пятихлористым фосфором⁶⁸:



Фосфорилирование пятихлористым фосфором не ограничивается указанными примерами. Как оказалось, диалкилсульфиды⁶⁹ также вступают в реакцию с пятихлористым фосфором. Это взаимодействие имеет свои особенности, поскольку процесс, в зависимости от температурных условий, дает два типа дихлорангидридов фосфоновых кислот:



Образование дихлорангидрида β -хлор- β -алкилтиовинилфосфоновой кислоты отмечено и ранее⁷⁰.

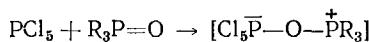
Синтетические возможности реакций с пятихлористым фосфором весьма широки и подтверждаются последними сообщениями^{71, 72} по восстановлению аддуктов пятихлористого фосфора с олефинами реакцией с силанами, содержащими одну или несколько связей Si—H. Выделяющиеся при этом дихлорфосфины могут служить исходными для синтеза целого ряда продуктов.

Рассмотренные результаты работ последних лет показывают исключительную реакционную способность пятихлористого фосфора, широкие возможности использования его для синтеза фосфонатов, нашедших практическое применение⁷³.

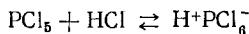
IV. О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ПЯТИХЛОРИСТОГО ФОСФОРА

1. Реакции хлорирования

Рассматривая химические свойства пятихлористого фосфора, можно утверждать, что он является электрофильным реагентом. Яркое доказательство этого — реакции со спиртами, водой и органическими кислотами. С третичными аминами пятихлористый фосфор проявляет свойства кислот Льюиса и дает солеобразные аддукты⁷⁴. Кислотные свойства обнаруживаются и при взаимодействии пятихлористого фосфора с различными производными тетракоординированного фосфора, содержащего фосфорильную группу, причем взаимодействие при этом протекает по фосфорильной группе^{75, 76}.



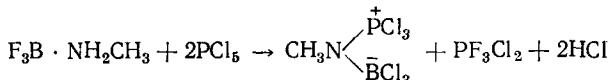
Пятикоординированные производные фосфора являются жесткими кислотами Льюиса и образуют стабильные шестикоординированные нейтральные комплексы⁷⁷. Считают⁷⁸, что пятихлористый фосфор даже с хлористым водородом образует отрицательный ион:



Уменьшение кислотных свойств в ряду галогенидов происходит с постепенным замещением галогена на углеводородные радикалы^{79, 80}.



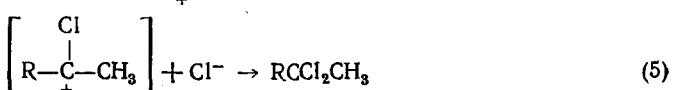
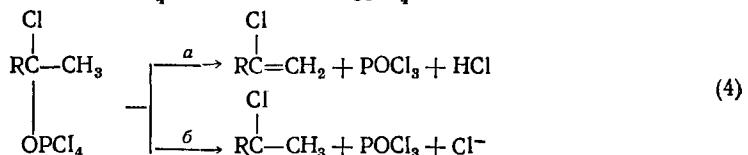
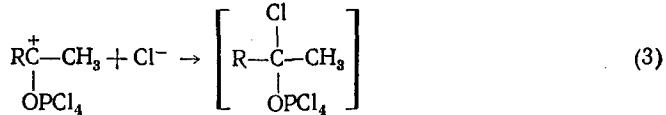
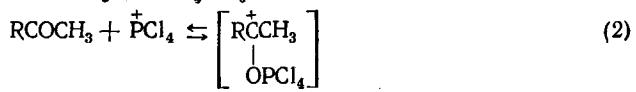
Значительно реже пентагалогениды проявляют основные свойства. В этих реакциях они переходят к структуре с низшей координацией. К числу таких процессов относятся приведенные выше примеры реакций с хлоридом алюминия и хлорным железом. Интересно сообщение⁷⁵, в котором предлагается следующая схема:



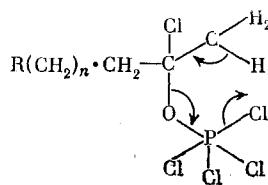
Отсутствие широких и целенаправленных исследований этапов реакций, данных о структуре пятихлористого фосфора в момент взаимодействия не позволяет единообразно представить механизмы реакций с его участием.

Интерпретация механизма взаимодействия пятихлористого фосфора с кетонами дана⁸¹ на основе положения, что он реагирует в ионной фор-

ме и претерпевает последовательно ряд превращений:

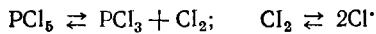


Реакция начинается с электрофильной атаки по карбонильному кислороду. Стадия образования хлоролефина может быть, однако, представлена, как это предлагается в последующей работе⁸², в виде шестичленного переходного цикла:



Отличающиеся результаты, полученные при взаимодействии кетонов с пятихлористым фосфором, но в разных растворителях, объяснялись⁸³ различной формой существования пентахлорида фосфора: димерной или мономерной. В зависимости от этого предложены схемы для реакции с бензальдезоксибензоином. Влияние растворителя на механизм реакции с кетонами отмечалось и в последующих работах.

Вместе с этими механизмами имеются сообщения о возможном радикальном хлорировании гомологов бензола⁸⁴ по схеме:



или в присутствии катализатора:



Как конкурирующий, представлен ионный механизм следующей схемой⁸⁴:

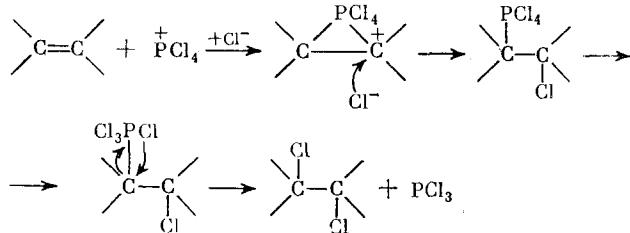
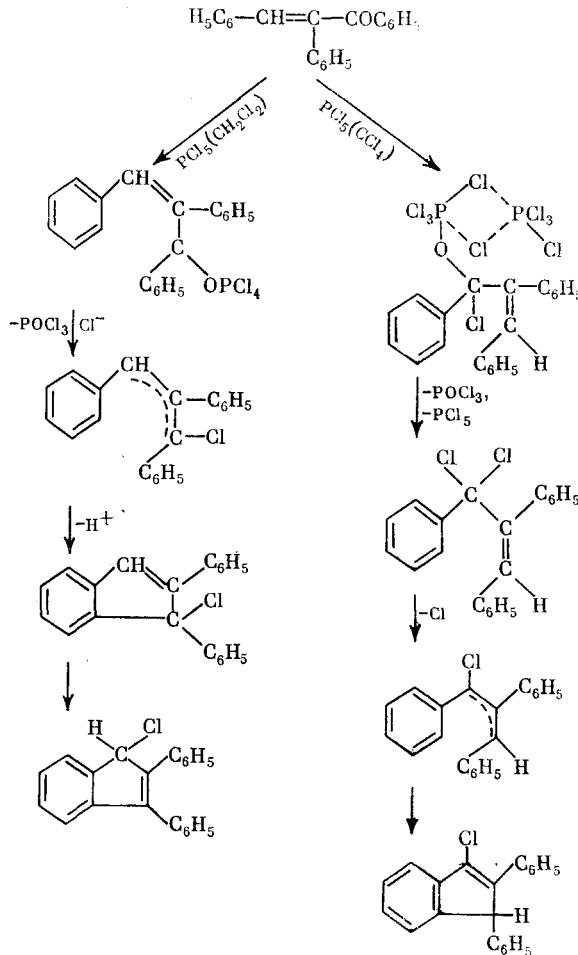
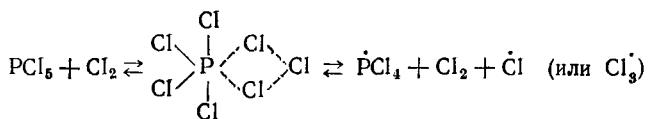


Схема взаимодействия бензальдезоксибензоина с пятихлористым фосфором в CCl_4 и CH_2Cl_2



Считают⁸⁵, что катализ реакций хлорирования пятихлористым фосфором обусловлен его способностью координироваться с молекулой хлора: последнее благоприятствует гомолизу связи $\text{Cl}-\text{Cl}$:



Не останавливаясь на многочисленных работах, в которых сообщается о хлорирующем действии пятихлористого фосфора⁸⁶, рассмотрим взгляды на механизмы взаимодействия с различными типами углеводородов, в результате которых образуется связь фосфор — углерод. Так как исследования по фосфорилированию пятихлористым фосфором соединений, содержащих кратную связь, уже описаны в обзорных работах^{1, 2}, ниже будут рассмотрены исследования, касающиеся механизма процесса.

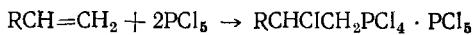
2. Реакции фосфорилирования

Наиболее систематические работы, проведенные Бергманом и Бонди⁸⁷, показали, что присоединение пятихлористого фосфора легко проекает с несимметрично замещенным производным этилена и приводит к образованию продуктов, дающих при гидролизе ненасыщенные фосфоновые кислоты; предложена следующая схема:

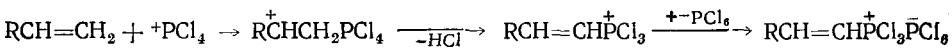


Авторы⁸⁷ не выделяли промежуточный продукт, но заметили, что для получения хороших выходов необходим по меньшей мере двойной избыток пятихлористого фосфора.

Исследования⁸⁸ и⁸⁹ показали, что присоединение пятихлористого фосфора по кратной связи идет таким образом, что группа PCl_4^+ присоединяется к наиболее, а атом хлора — к наименее гидрогенизированному атому углерода. Продукты присоединения соответствуют двойным соединениям с пятихлористым фосфором:

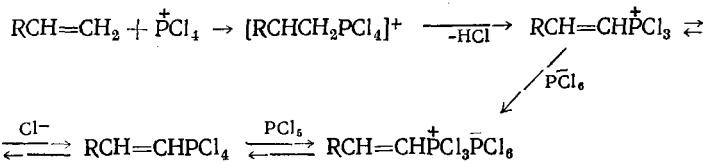


В работе⁹⁰ высказана мысль, что реакция пятихлористого фосфора с ненасыщенными углеводородами может протекать без образования производных β -хлорфосфоновых кислот по ионному механизму:



Образование промежуточного продукта присоединения $\text{ArCHClICH}_2 \cdot \cdot \text{PCl}_4$ авторы⁹⁰ считают маловероятным. В случае реакции со стиролом комплексу приписывается структура $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}\overset{+}{\text{PCl}}_3\bar{\text{PCl}}_6$, которая учитывает способность комплексного соединения к взаимодействию с сернистым ангидридом, стиролом, красным фосфором. Эти реакции считаются подтверждением строения комплекса.

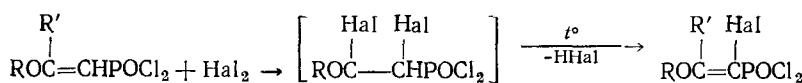
Гречкин и Калабина⁹¹ относят рассматриваемую реакцию к реакциям электрофильного замещения водорода. Авторы полагают, что реакция начинается с образования π -комплекса олефина с катионом PCl_4^+ , стабилизирующегося при отщеплении хлористого водорода. Образовавшийся катион может реагировать, по мнению авторов, с ионом Cl^- , переходя в алкенилтетрахлорfosфоран, или с ионом PCl_6^- , давая солеподобный продукт. Схема внешне сходна со схемой, представленной в⁹⁰:



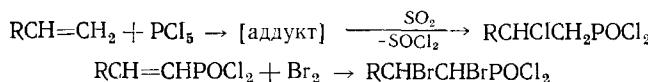
Эти схемы учитывают тот факт, что при взаимодействии со стиролом или с простыми виниловыми эфирами⁹² не обнаруживается присоединения по кратной связи фрагмента пятихлористого фосфора — хлора.

Вывод о механизме электрофильного замещения авторы^{90, 91} сделали лишь на основании того, что никем не выделен β -хлор- β -фенилэтилфосфонат при фосфорилировании стирола, а взаимодействие всегда приводит к соединению с кратной связью — стирилдихлорфосфонату (это относится и к продуктам взаимодействия пятихлористого фосфора с простыми виниловыми эфирами). Однако это нельзя считать обоснованием механизма, поскольку известна высокая подвижность протона в

α -положении к фосфорильной группе, отмеченная впервые в работах Кабачника^{93, 94}. Для производных простых виниловых эфиров можно отметить усиление подвижности хлора под влиянием алcoxигруппы. Известно, что в ряду α -галогеноэфиров отщепление хлористого водорода происходит в очень мягких условиях⁹⁵. В промежуточно образующихся продуктах фосфорилирования эти заместители действуют согласованно, приводя к образованию фосфонатов с кратной связью. Моделью могут служить реакции галоидирования дихлорангидридов β -алоксивинилфосфоновых кислот^{96, 97, 98}:

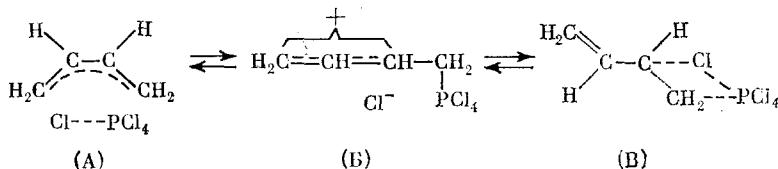


Соответственно фосфорилирование олефинов жирного ряда приводит к продуктам, не содержащим кратной связи⁹⁹:



В ряде проведенных в последние годы исследований^{100, 102} по фосфорилированию пятихлористым фосфором диеновых и ацетиленовых производных предлагается молекулярный механизм реакции. Считается, что при реакции пятихлористого фосфора с непредельными углеводородами возможно существование нескольких механизмов, различающихся степенью разделения зарядов в переходном состоянии и временем жизни поляризованной структуры, что приводит, в зависимости от исходных углеводородов, к образованию продуктов, строение которых определяется кинетикой (ацетилены) или термодинамикой (диены) процесса.

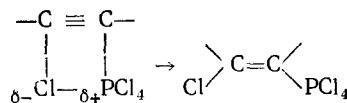
Из стереохимических соображений в случае взаимодействия с диенами переходное состояние считают сильно полярным и включающим ковалентные структуры А и В и структуры с разделенными зарядами Б:



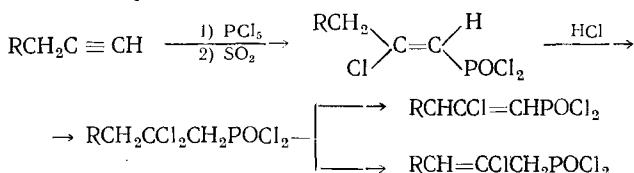
В случае с диенами переходное состояние ближе к поляризованной структуре Б, и этого оказывается достаточным для того, чтобы произошла перестройка и образовались термодинамически более выгодные изомеры.

Стереоспецифическое *cis*-присоединение к изолированной тройной или двойной связи авторы¹⁰³ считают подтверждением присоединения молекулы пятихлористого фосфора в пентаковалентной форме.

Характер влияния заместителей у кратной связи на ориентацию присоединяющегося фосфорного фрагмента однозначно свидетельствует об электрофильтном характере присоединения, вероятно, протекающем через четырехчленное циклическое переходное состояние:



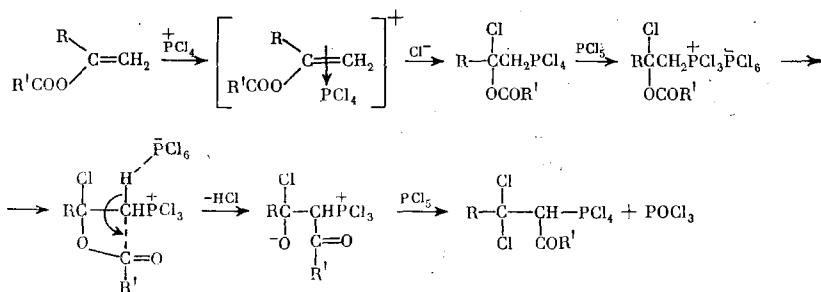
В работе¹⁰⁴ рассматривается возможность прототропной перегруппировки при взаимодействии с ацетиленовыми производными, приводящей к 2-хлор-2-алкенфосфоновым кислотам; авторы работы¹⁰⁵, однако, отрицают возможность изомеризации, тем более, что прототропная перегруппировка протекает в присутствии оснований¹⁰⁶. Учитывая это, Мейстерс и Свен¹⁰⁴ считают, что образование 2-алкенового изомера происходит в результате присоединения — отщепления дополнительной молекулы хлористого водорода:



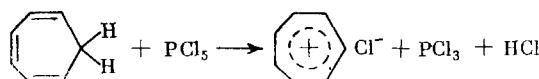
В пользу молекулярного механизма присоединения по кратным связям свидетельствуют результаты последних работ Рыбкиной, Розинова и Гречкина¹⁰⁷. Исследуя реакцию фосфорилирования олефинов в различных апротонных растворителях, авторы показали, что в полярных растворителях, способствующих существованию пятихлористого фосфора в виде ионного димера, выходы продуктов взаимодействия минимальны, в то время как в неполярных, в которых пятихлористый фосфор находится в молекулярной форме, — максимальный.

Наконец, в связи с рассмотрением схем реакций фосфорилирования эфиров, ацеталей и циклических окса- и диоксасоединений остановимся коротко на работах, в которых отмечено дегидрирующее действие пятихлористого фосфора. Впервые подобное направление наблюдалось в случае реакции α -бензилстильбена с пятихлористым фосфором, в результате которой имело место замыкание цикла и образование 2,3-дифенилиндена^{87, 107}.

При рассмотрении фосфорилирования пятихлористым фосфором сложных эфиров, содержащих кратную связь, Луценко с сотр.^{109–116} включают в механизм процесса стадию депротонирования:

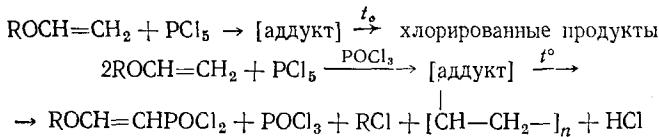
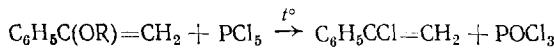
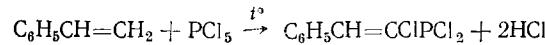


Аналогично ведет себя пятихлористый фосфор в реакции с циклогептатриеном. При этом образуется хлористый тропилий, а пятихлористый фосфор восстанавливается до треххлористого¹¹⁵:



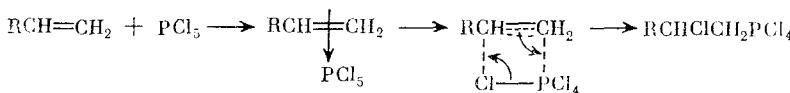
В заключение рассмотрим вопрос о роли комплексообразования между пятихлористым фосфором — электрофилом и нуклеофильными

центрами: кислородом или кратной связью. Косвенным подтверждением образования пятихлористым фосфором молекулярных комплексов донорно-акцепторного типа можно считать превращения его аддуктов с виниловыми эфирами⁵⁴, производными стирола и α -алкоксистиролом^{116, 117}:



Фосфорсодержащие вещества образуются только в тех случаях, когда можно предположить координацию пятихлористого фосфора с кратной связью (стирол). α -Алкоксистирол и виниловые эфиры с пятихлористым фосфором дают только продукты хлорирования, возможно, вследствие образования комплексного соединения за счет координации алкохильной группы с атомом кислорода. Введение в реакционную смесь в случае виниловых эфиров хлорокиси фосфора способствует образованию фосфорсодержащих виниловых эфиров.

Рассмотренный материал позволяет представить взаимодействие пятихлористого фосфора с олефинами в виде следующих вероятных этапов: а) образование донорно-акцепторного комплекса; б) электрофильное присоединение фрагментов пятихлористого фосфора (Cl и PCl_4) по кратной связи:



За период подготовки статьи к печати появились новые оригинальные сообщения. В исследованиях, проведенных с кетеном¹¹⁸, показано, что пятихлористый фосфор взаимодействует с образованием фосфор-углеродной связи. Возможность образования связи одновременно с двумя атомами углерода иллюстрируется¹¹⁹ на примере реакции с *бис* (α -хлорметилвинил)сульфидом.

В заключение можно отметить, что препаративные возможности пятихлористого фосфора в синтезах соединений с фосфор-углеродной связью продолжают расширяться. Из числа углеродсодержащих компонентов исследуются не только соединения с кратной связью, но и те соединения, которые под действием пятихлористого фосфора способны образовывать кратные связи. Выносить сейчас определенное суждение относительно механизма было бы преждевременным. Реакции с пятихлористым фосфором сложны и, вероятно, имеют целый спектр различных механизмов. Представляется необходимым более подробно изучить отдельные стадии реакций, прежде всего комплексообразование, и выяснить роль третьего агента — сернистого газа, сероводорода и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник, Успехи химии, 16, 403 (1947).
2. А. Н. Пудовик, В. К. Хайруллин, Там же, 37, 745 (1968).
3. Г. Хефлингер, Там же, 43, 794 (1974).
4. J. E. Kumball, J. Chem. Phys., 8, 188 (1940).

5. Р. Хадсон, Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений, «Мир», М., 1967, стр. 69, 71, 87.
6. L. O. Brockway, J. V. Beck, J. Am. Chem. Soc., 60, 1836 (1938).
7. M. Rouault, Ann. Phys., 14, 78 (1940).
8. A. Voigt, W. Biliz, Z. anorg. Chem., 133, 277 (1924).
9. H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem., 265, 303 (1951).
10. M. Jon Khan, R. Samuel, Proc. Phys. Soc., 48A, 626 (1936).
11. A. MacColl, Proc. Roy. Soc., 79, 133 (1946).
12. P. R. Hammond, J. Chem. Soc., 1962, 1365.
13. M. Rouault, Compt. rend., 207, 620 (1938).
14. G. Wittig, M. Rieber, Ann. Chem., 562, 187 (1949).
15. P. L. Weatley, J. Chem. Soc., 1964, 2206.
16. L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Itaca — N. Y., 1960, p. 232.
17. Л. Паулунг, Природа химической связи, ГОНТИХЛ, М., 1947.
18. R. F. Hudson, Adv. Inorg. Radiochem., 5, 347 (1963).
19. D. Clark, H. M. Powell, A. F. Wells, J. Chem. Soc., 1956, 4895.
20. B. Castro, J. R. Dormoy, Tetrahedron Letters, 35, 3243 (1973).
21. Д. А. Бочвар, Н. П. Гамбарян, Л. И. Эпштейн, Успехи химии, 45, 1316 (1976).
22. D. Clark, H. M. Powell, A. F. Wells, J. Chem. Soc., 1942, 642.
23. D. S. Payne, Там же, 1953, 1052.
24. I. R. Van Wazer, C. F. Callis, и др., J. Am. Chem. Soc., 78, 3715 (1956).
25. O. Horng, F. Baum, Ber., 41, 1908 (1914).
26. Я. А. Фиалков, Я. Б. Бурьянин, ДАН СССР, 92, 585 (1953).
27. Я. А. Фиалков, Я. Б. Бурьянин, Ж. общ. химии, 25, 2391 (1955).
28. H. Preiss, Z. anorg. allg. Chem., 380, 56 (1971).
29. D. Hellwinkel, Chem. Ber., 98, 576 (1965).
30. M. Z. Ziegler, J. Weiss, Angew. Chem., 81, 430 (1969).
31. M. S. Newman, Kaugars Girls, J. Org. Chem., 30, 3105 (1965).
32. M. S. Newman, Там же, 34, 741 (1969).
33. P. W. Shter, H. C. Knachel, V. P. Petro, J. H. Howatson, S. G. Shore, J. Am. Chem. Soc., 95, 1474 (1973).
34. J. A. Wiley, W. R. Stine, Tetrahedron Letters, 24, 2321 (1967).
35. E. Mutterties, W. Mahler, Inorg. Chem., 4, 1520 (1965).
36. K. Kohn, R. Parry, Там же, 7, 46 (1968).
37. Г. И. Дрозд, М. А. Сокольский и др., Ж. общ. химии, 40, 2396 (1970).
38. Э. С. Козлов, С. Н. Гайдамака, Г. Б. Сойфер и др., Там же, 42, 756 (1972).
39. И. П. Бирюков, А. Я. Дей, Там же, 43, 1934 (1973).
40. M. Driell, C. H. MacIlvavy, Rec. trav chim., 62, 167 (1943).
41. K. Issleib, Pure Appl. Chem., 9, 205 (1964).
42. К. А. Петров, М. А. Ракша, В. Л. Виноградов, Ж. общ. химии, 36, 715 (1966).
43. В. Г. Розинов, Е. Ф. Гречкин, Там же, 39, 934 (1969).
44. С. В. Фридланд, В. С. Цивунин, и др., Там же, 40, 1993 (1970).
45. С. В. Фридланд, Г. Х. Камай, Л. В. Волобоева, Там же, 40, 595 (1970).
46. С. В. Фридланд, Ю. К. Малков, Я. А. Горин, в сб. Химия элементоорганических соединений. Изд. АН СССР, М., 1976, стр. 175.
47. С. В. Фридланд, С. К. Чиркунова, Г. Х. Камай, Авт. свид. СССР № 302344 (1971); Бюл. изобр., 1971, № 15.
48. С. В. Фридланд, С. К. Чиркунова, и др., Ж. общ. химии, 41, 554 (1971).
49. В. С. Цивунин, Г. Х. Камай, С. В. Фридланд, Там же, 33, 2146 (1963).
50. С. В. Фридланд, С. К. Чиркунова, Т. В. Зыкова, Там же, 42, 117 (1972).
51. С. В. Фридланд, С. К. Чиркунова, Т. В. Зыкова, Там же, 43, 51 (1973).
52. С. В. Фридланд, С. К. Чиркунова, в сб. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров, вып. 1—2, Казань, 1972, стр. 10.
53. С. В. Фридланд, С. К. Чиркунова, Ю. К. Малков, Ж. общ. химии, 43, 279 (1973).
54. С. В. Фридланд, Ю. К. Малков, Р. А. Салахутдинов, в сб. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров, вып. 65, Казань, 1976, стр. 19.
55. В. В. Москва, В. И. Исмаилов, А. И. Разумов, Ж. общ. химии, 7, 1489 (1970).
56. В. В. Москва, В. И. Исмаилов, А. И. Разумов, Там же, 38, 2586 (1968).
57. В. В. Москва, Г. Ф. Назранова и др., Ж. общ. химии, 41, 1489 (1971).
58. В. В. Москва, Л. А. Баширова и др., Ж. общ. химии, 40, 2764 (1970).
59. В. В. Москва, Т. Ш. Ситдикова, А. И. Разумов, Т. В. Зыкова, Р. А. Салахутдинов, Ж., общ. химии, 44, 1650 (1974).
60. А. И. Шрейберт, Ф. В. Мудрый, Л. М. Мудрая, А. К. Брель, В Конф. по химии и применению фосфорорганических соединений, Тезисы докл. М., 1972, стр. 252.
61. В. В. Москва, Л. А. Баширова, А. И. Разумов, Ж. общ. химии, 41, 2577 (1971).
62. В. В. Москва, Л. А. Баширова, А. И. Разумов, Т. В. Зыкова, Р. А. Салахутдинов, Там же, 44, 2621 (1974).
63. А. В. Догадина, Ю. Д. Нечаев, Б. И. Ионин, и др., Там же, 41, 1662 (1971).
64. А. Ф. Фокин, А. Ф. Коломиец, В. С. Щепников, Там же, 42, 801 (1972).

65. В. В. Москва, Л. А. Баширова, А. И. Разумов, и др., Там же, 44, 707 (1974).
66. В. М. Исмаилов, В. В. Москва, С. А. Новрузов, А. И. Разумов, Ш. Т. Ахмедов, Т. В. Зыкова, Р. А. Салахутдинов, Там же, 43, 212 (1973).
67. В. В. Москва, В. М. Исмаилов, С. А. Новрузов, А. И. Разумов, Т. В. Зыкова, Ш. Т. Ахмедов, Р. А. Салахутдинов, Там же, 44, 2616 (1974).
68. В. В. Москва, В. М. Исмаилов, С. А. Новрузов, А. И. Разумов, Т. В. Зыкова, Ш. Т. Ахмедов, Р. А. Салахутдинов, Там же, 43, 2085 (1973).
69. К. А. Петров, М. А. Ракша, *Ле Донг Хай*, Там же, 45, 1503 (1975).
70. В. В. Москва, Т. Ш. Ситдикова, А. И. Разумов, Т. В. Зыкова, Р. А. Салахутдинов, Г. Ф. Назанова, Там же, 45, 1494 (1975).
71. А. Ф. Коломиец, А. Ф. Фокин, и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 207.
72. А. Ф. Коломиец, А. Ф. Фокин, и др., Там же, 1976, 181.
73. E. K. Regel, M. F. Botts, Пат. США 363622 (1967); РЖХим., 1971, 18Н623.
74. J. R. Beattie, M. Webster, J. Am. Chem. Soc., 82, 1730 (1961).
75. H. Binder, E. Fluck, Z. anorg. allg. Chem., 365, 170 (1970).
76. M. Green, D. M. Thorp, J. Chem. Soc., A, 5, 731 (!967).
77. J. J. Musher, Tetrahedron Letters, 13, 1093 (1913).
78. Vangida Shoro, Vokol Masaaki, Katagiri Ichiro, Ohoka Masataka, Komori Sakuro, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 305 (1973).
79. E. L. Mutterties, W. Mohler, Inorg. Chem., 4, 119 (1965); РЖХим., 1965, 23В37.
80. М. А. Ландау, А. Ф. Фокин, А. С. Кабанкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1973, 2486.
81. M. S. Newman, L. Z. Wood, J. Chem. Soc., 81, 4300 (1959).
82. M. S. Newman, G. Frackel, N. N. Kirn, J. Org. Chem., 28, 1851 (1963).
83. M. S. Newman, Там же, 34, 741 (1969).
84. D. P. Nyman, V. C. Wang, N. P. Freeman, Там же, 28, 3173 (1963).
85. J. A. Olah, P. Schilling, R. Renner, J. Kerekes, Там же, 39, 3472 (1974).
86. D. P. Wyman, V. C. Wang, W. R. Freeman, Там же, 28, 3173 (1963).
87. E. Bergman, A. Bondi, Ber., 63, 1158 (1930).
88. G. Kosolapoff, W. Huber, J. Am. Chem. Soc., 68, 2540 (1946).
89. L. Bachman, R. Hatton, Там же, 66, 1519 (1944).
90. Г. К. Федорова, А. В. Кирсанов, Ж. общ. химии, 30, 4041 (1960).
91. Е. Ф. Гречкин, А. В. Калабина, Изв. АН УССР, 10, 1354 (1963).
92. К. Н. Анисимов, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 610, 799, 976.
93. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Там же, 1959, 2142.
94. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Там же, 1961, 270.
95. Ю. В. Поконова, Галоидозфирь, «Химия», Л., 1966.
96. С. В. Фридланд, Г. Х. Камай, Ф. А. Байдыгова, Ж. общ. химии, 39, 1988 (1969).
97. С. В. Фридланд, Л. К. Далматова, С. К. Чиркунова, ЖОХ, 42, 1916 (1972).
98. С. В. Фридланд, Ю. К. Малков, Там же, 43, 2169 (1973).
99. С. В. Фридланд, Н. В. Дмитриева, И. В. Вигалок, Т. В. Зыкова, Р. А. Салахутдинов, Там же, 43, 1494 (1973).
100. А. В. Догадина, К. С. Мингалева, Б. И. Ионин, и др., Там же, 42, 2186 (1972).
101. В. И. Захаров, А. В. Догадина, Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, А. А. Петров, Там же, 44, 98 (1974).
102. Б. И. Ионин, Л. Н. Машляковский, В. М. Игнатьев, Т. Н. Тимофеева, К. С. Мингалева, А. Н. Воробьев, А. А. Петров, Химия и применение фосфорорганических соединений. Тр. IV Конф., «Наука», М., 1972, стр. 233.
103. А. В. Догадина, Б. И. Ионин, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 40, 234 (1970).
104. A. Meisters, S. M. Swan, Austral. J. Chem., 18, 155 (1962).
105. А. В. Догадина, Ю. Д. Нечаев, Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, 41, 1662 (1971).
106. Ю. М. Зиновьев, Л. И. Мулер, Л. З. Соборовский, Ж. общ. химии, 24, 380 (1954).
107. В. В. Рыбкина, В. Г. Розинов, Е. Ф. Гречкин, Ж. общ. химии, 43, 62 (1973).
108. E. Bergmann, A. Bondi, Ber., 66, 273, 278 (1933).
109. И. Ф. Луценко, М. Кирилов, ДАН СССР, 128, 89 (1959).
110. И. Ф. Луценко, М. Кирилов, Там же, 132, 842 (1960).
111. И. Ф. Луценко, М. Кирилов, Г. А. Овчинникова, ЖОХ, 31, 2028 (1961).
112. И. Ф. Луценко, М. Кирилов, Ж. общ. химии, 31, 3594 (1961).
113. В. Л. Фосс, В. В. Кудинова, и др., ДАН СССР, 146, 5, 1106 (1962).
114. И. Ф. Луценко, М. Кирилов, Годишник Софийск. ун-та, физ.-матем. ф-т, кн. 3,
115. Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, ЖВХО им. Менделеева, 3, 161 (1958).
116. Ю. К. Малков, Канд. дис., Казанский химико-технол. институт им. Кирова, 1976.
117. С. В. Фридланд, Ю. К. Малков, Л. А. Ерошина, Р. А. Салахутдинов, Авт. свид. СССР № 535310 (1976); Бюл. изобр., 1976, № 42.
118. М. А. Казанкова, Т. Я. Сатина, В. Д. Луньков, И. Ф. Луценко, ЖОХ, 48, 70 (1978).
119. Я. П. Шатурский, Е. Л. Калинина, П. С. Маковецкий, Там же, 48, 224 (1978).