

УДК 547.221 : 547.241

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ФОСФОРИЛИДЫ

Тюленева В. В., Рохлин Е. М., Кнунянц И. Л.

Рассмотрены способы получения и свойства фосфорилидов, содержащих атомы фтора в «алкилиденевой» части, за исключением галометиленфосфоранов и таких илидов, которые содержат атомы фтора лишь на значительном удалении от карбанионного центра.

Библиография — 87 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	3
II. Получение	3
III. Свойства	13

I. ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] опубликован обзор, посвященный фторсодержащим галометиленфосфоранам. В отличие от них другие фторсодержащие фосфорилиды характеризуются большим разнообразием свойств, часто являются вполне устойчивыми, могут быть выделены и охарактеризованы. Однако в некоторых случаях, например, при взаимодействии трифенилфосфина с перфторизобутиленом, лишь предполагается промежуточное образование фторсодержащих фосфорилидов.

Реакция Виттига («карбонил-олефинирование»), представляющая основное направление в синтетическом использовании фосфорилидов [2—7], в случае фторсодержащих фосфорилидов изучена в меньшей степени. Вместе с тем химия этих соединений включает ряд интересных превращений, часто необычных.

В настоящем обзоре описаны способы получения и свойства фосфорилидов, содержащих атомы фтора в «алкилиденевой» части¹. Из рассмотрения исключены фторсодержащие галометиленфосфораны [1]. Кроме того, не рассматриваются такие фосфорилиды, которые содержат атомы фтора лишь на значительном удалении от карбанионного центра, например $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ [8] или $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CF}_3$ [9], поскольку в таком случае влияние этих атомов на свойства илидов незначительно.

II. ПОЛУЧЕНИЕ

Наиболее распространенные способы получения фторсодержащих фосфорилидов основаны на реакциях третичных фосфинов с различными фторсодержащими соединениями — фторолефинами, фторалкилгалогенидами, фтортиокетонами и др. Кроме того, могут использоваться способы, связанные с введением фторсодержащих группировок в нефторированные фосфорилиды.

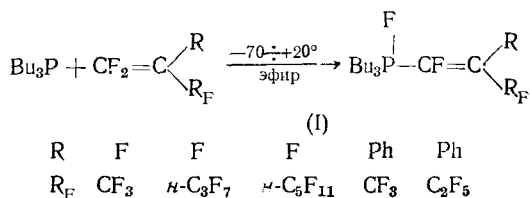
1. Взаимодействие третичных фосфинов с фторолефинами

Электрофильными свойствами фторолефинов [10] обусловлен тот факт, что они способны реагировать с нуклеофильными третичными фосфинами². При этом результат зависит от строения исходных соединений, а иногда и от условий реакции.

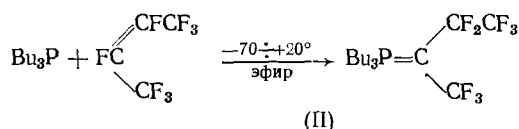
¹ При подборе литературы использовалась автоматизированная информационно-поисковая система АИПС-ФТОР (ВИНИТИ).

² О получении фосфорилидов взаимодействием третичных фосфинов с α,β -непредельными карбонильными соединениями см. [3].

Взаимодействием перфторпропилена и других терминальных фторолефинов с трибутилфосфином в мягких условиях получены замещенные винилфторфосфораны (I) [11, 12]³:

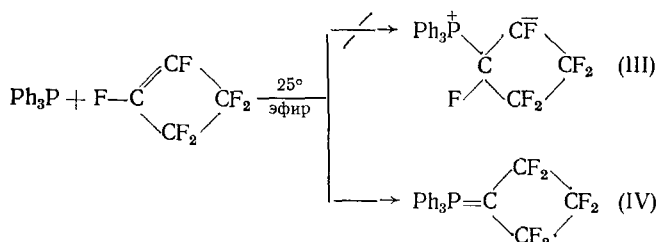


Перфторбутен-2 при действии трибутилфосфина легко дает фторсодержащий фосфорилид (II) [11]:

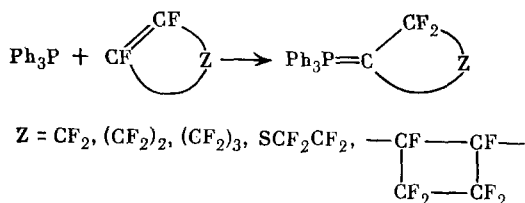


Строение иллада доказано с помощью спектров ЯМР.

Аналогичная реакция осуществляется при взаимодействии перфторциклобутена с трифенилфосфином. Первоначально [14] продукту реакции было приписано строение бетайна (III). Однако позднее с помощью рентгеноструктурного анализа было показано [15], что на самом деле образуется перфторциклобутилидентрифенилфосфоран (IV)⁴:



Подобным образом получены и другие перфторциклоалкилидентрифенилфосфораны [16, 19]:



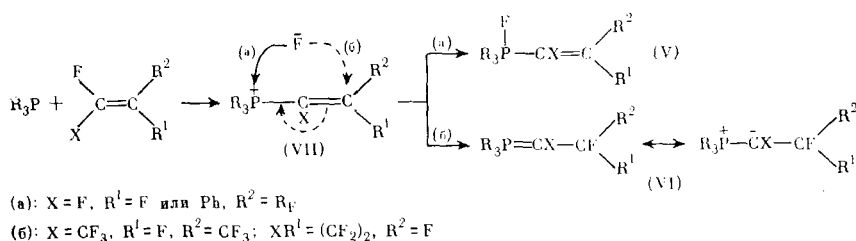
Перфторциклогексен не реагирует с трифенилфосфином [16].

Таким образом, в зависимости от строения фторолефина при действии третичного фосфина образуется либо алкенилфторфосфоран (V), либо фосфорилид (VI). Очевидно, первоначальным продуктом во всех случаях должен быть фторид алкенилфосфония (VII). На основании изученных примеров (пока немногочисленных) предполагается [11], что алкенилфторфосфораны получают лишь в тех случаях, когда промежуточно образующийся фосфоний-катион содержит атом фтора в α-по-

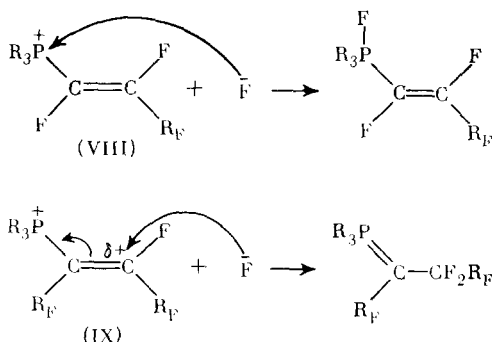
³ Гидролиз этих фосфоранов приводит к α-гидроперфторолефинам [12]; таким образом, найден удобный способ замены «винильного» атома фтора на атом водорода. При действии третичных фосфинов на перфторбутadiен образуются малоустойчивые циклические фосфораны [13].

⁴ Недавно получены также аналогичные аммониевые [16—18] и арсониевые [16] иллады. При взаимодействии перфторциклобутена с трис(диметиламино)фосфином образуются лишь продукты замещения атома фтора на диметиламиногруппу [16].

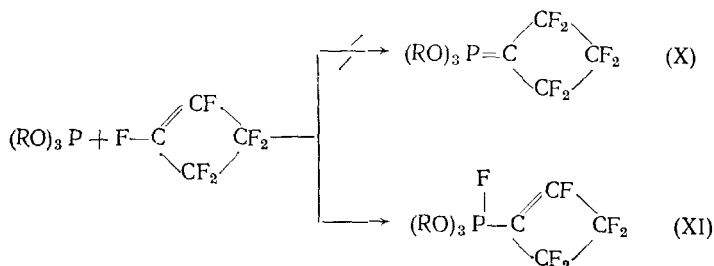
ложении⁵, а фосфорилиды — когда α -атом фтора отсутствует:



Вероятно, в последнем случае дело не только в отсутствии атома фтора, но и в присутствии перфторалкильной группы в α -положении. Перфторалкильные группы, связанные с карбанионным центром, придают фосфорилидам (VI) устойчивость (ср. [21]), а α -атомы фтора дестабилизируют карбанион («эффект Хайна» [22]). Возможен и другой подход к объяснению полученных результатов, связанный с рассмотрением конкурентного влияния заместителей на поляризацию связи $\text{C}=\text{C}$ в катионе алкенилфосфония. В катионе (VIII) частичный положительный заряд на β -атоме углерода недостаточен для атаки на него иона F^- ; поэтому атаке подвергается положительно заряженный атом фосфора. В катионе (IX) совместное электроноакцепторное действие перфторалкильной и фосфониевой групп приводит к значительной электрофильности β -углерода, что способствует образованию фосфорилида:



Следует подчеркнуть, что в предложенные схемы, по-видимому, не укладываются результаты, полученные при взаимодействии перфторциклобутена с триалкилфосфитом. При этом образуется не фосфорилид (X), а замещенный винилфторфосфоран (XI) [23, 24]⁶:



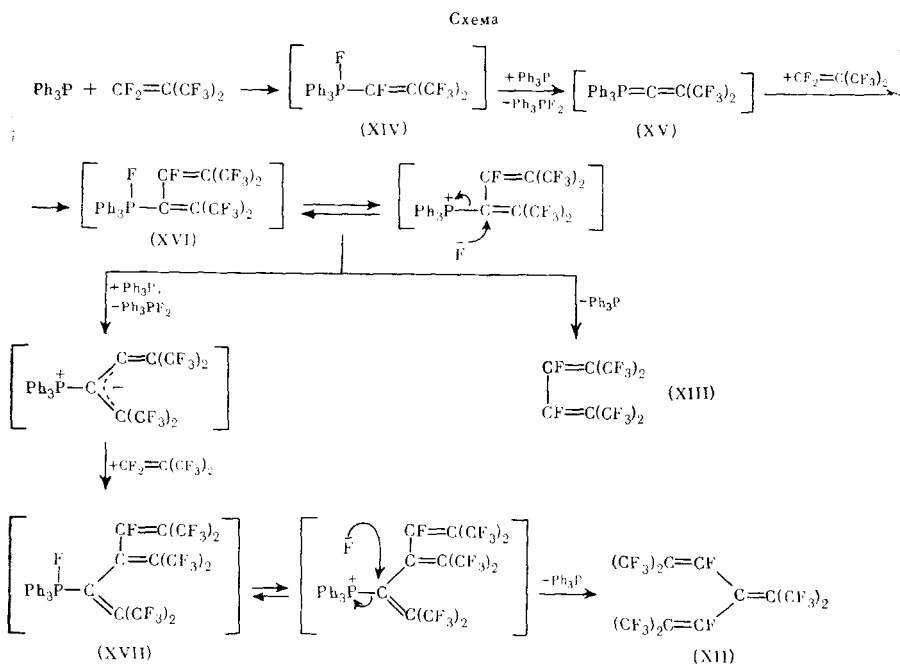
Особенно электрофильный фторолефин — перфторизобутилен реагирует с третичными фосфинами своеобразно. Взаимодействие с трифенилфосфином [25] или с трибутилфосфином [26] в ацетонитриле⁷ привело к

⁵ Имеются сведения [20] о том, что фосфорилид $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ быстро изомеризуется во фторфосфоран $\text{Ph}_3\text{PFCF}=\text{CFCF}_3$.

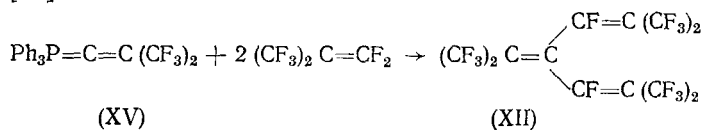
⁶ Разложение аддукта (XI) при нагревании помимо продуктов перегруппировки Арбузова [23] приводит также к продуктам замещения β -атома фтора на алкоксигруппу [24].

⁷ При реакции в эфире получены фосфораны $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFPF}_2\text{Bu}_2$ и $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{Bu})\text{PF}_2\text{Bu}_2$, вероятно, через промежуточное образование фосфорана $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFPFBu}_3$.

получению кросс-конъюгированного перфтортриена (XII). Наряду с этим образуется диен (XIII) [26]. Предполагается [25], что реакция осуществляется по схеме, включающей промежуточное образование перфторизобутиленфторфосфорана (XIV) и продукта его дефторирования—фторсодержащего кумулированного илида (XV). Присоединение второй молекулы перфторизобутилена к илиду (XV) привело к диенилфторфосфорану (XVI), который, отщепляя трифенилфосфин, дал диен (XIII). С другой стороны, при дефторировании фосфорана (XVI) и последующем присоединении третьей молекулы перфторизобутилена образовался триенилфторфосфоран (XVII); в результате отщепления трифенилфосфина получен перфтортриен (XII).



Предложенная схема дефтордимеризации и дефтортримеризации перфторизобутилена нашла некоторое подтверждение в том, что при реакции заведомого илида (XV) с перфторизобутиленом также получен триен (XII) [26]:



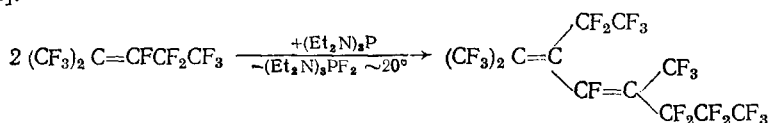
В отличие от перфторизобутилена перфторпропилен [25] и эфир перформетакриловой кислоты [28] при действии трифенилфосфина только димеризуются; аналогичные реакции при действии других оснований описаны ранее [27, 29, 30]⁸.

При взаимодействии перфторпропилена с *трис*(диметиламино)фосфином наблюдается бурная реакция (сведений о продуктах реакции не приводится) [11]. Димер перфторпропилена — перфтор-2-метилпентен-2 при действии *трис*(диэтиламино)фосфина подвергается дефтордимериза-

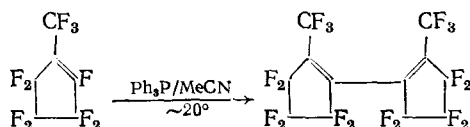
[26]. При действии триалкилфосфитов на перфторизобутилен получены устойчивые фосфораны $(\text{RO})_3\text{PFCF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$, которые при нагревании дают продукты перегруппировки Арбузова [23, 27].

⁸ Триалкилфосфиты с перфторпропиленом дают продукты перегруппировки Арбузова [31], а с эфирами перформетакриловой кислоты образуют фторфосфораны $(\text{RO})_3\text{PFCF}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{COOR}^1$, которые при нагревании расщепляются на ROPF_2 и $(\text{RO})_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{COOR}^1$ [27].

ции [32]:

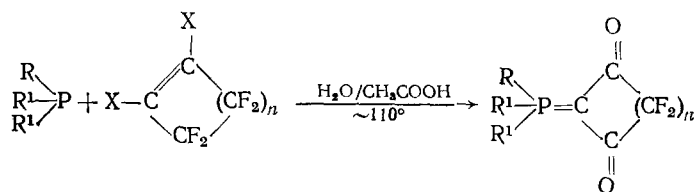


Подобным образом перфтор-1-метилциклопентен реагирует с трифенилфосфином [32]:



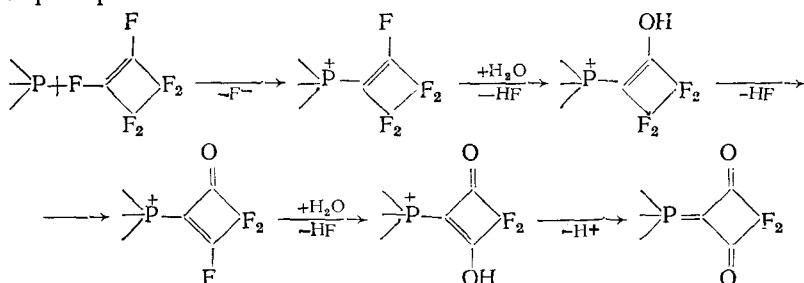
Механизм этих реакций, вероятно, аналогичен механизму превращения перфторизобутилена в диен (XIII).

Из 1,2-дихлорперфторциклоалкенов или перфторциклоалкенов (C_4 и C_5) при действии третичных фосфинов в присутствии уксусной кислоты и воды образуются циклические дикетоилиды (XVIII) [14, 33, 34]:

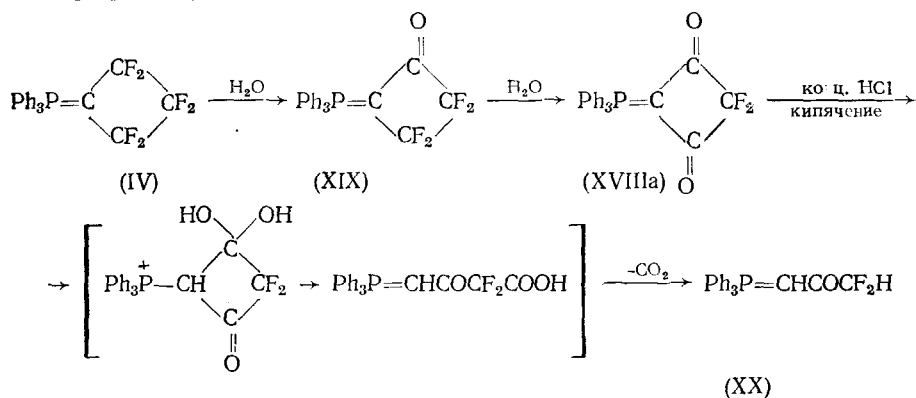


n	1	1	2	2	2	2	(XVIII):	a— $\text{R}=\text{R}^1=\text{Ph}$, $n=1$;
R	Ph	Ph	Ph	Ph	Bu	Bu		б— $\text{R}=\text{R}^1=\text{Ph}$, $n=2$;
R ¹	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Bu		в— $\text{R}=\text{R}^1=n\text{-Bu}$, $n=2$;
X	Cl	F	Cl	F	Cl	Cl		г— $\text{R}=n\text{-Bu}$, $\text{R}^1=\text{Ph}$, $n=2$.

Для этой реакции предполагается схема, включающая винильное замещение при действии фосфина, с последующим омылением атомов фтора [14], например:



Гидролиз перфторциклобутилендифенилфосфорана (IV) приводит к монокетоилиду (XIX) [16] или дикетоилиду (XVIIIa) [14, 15]. В более жестких условиях дикетоилид расщепляется, образуя дифторацетилметилдифенилфосфоран (XX) [34]:

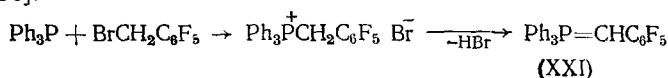


(XX)

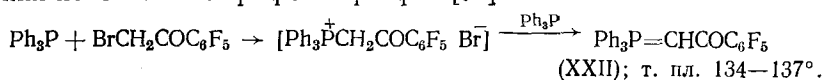
Пергалогенциклогексены при кипячении с третичным фосфином в водном растворе уксусной кислоты не дают соответствующих дикетонилидов [14]. Из 1,2-дихлорперфторциклогексена и Ph_3P в этих условиях образуются окись трифенилфосфина и 1-гидро-2-хлорперфторциклогексен [34].

2. Взаимодействие третичных фосфинов с другими фторорганическими соединениями

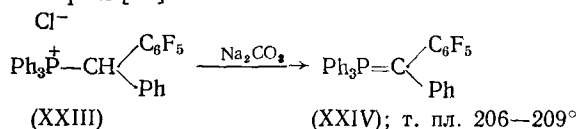
Некоторые фторсодержащие фосфорилиды могут быть получены методом, наиболее распространенным для синтеза фосфорилидов вообще — дегидрогалогенированием фосфониевых солей («солевой метод») [3]. Так, алкилирование трифенилфосфина пентафторбензилбромидом привело к соответствующей соли фосфония, из которой при действии BuLi или MeONa получен пентафторбензилидентрифенилфосфоран (XXI) [35, 36]:



В случае реакции с α -бромпентафторацетофеноном для дегидробромирования использован трифенилфосфин [37]

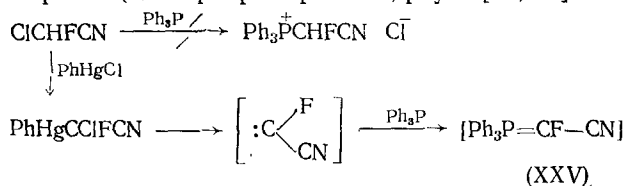


Хлорид пентафторбензгидрилтрифенилфосфония (XXIII) превращается в пентафторбензгидридентрифенилфосфоран (XXIV) уже при действии карбоната натрия [38]:



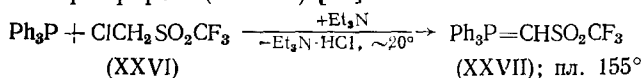
По патентным данным [39—42], действием гидрида натрия на соответствующую соль фосфония получен илид $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CF}_2\text{COOH}$.

«Солевой метод» часто оказывается непригодным для получения фторсодержащих фосфорилидов. Так, в отличие от пентафторбензилбромида, декафторбензгидрилбромид [43] и соединения $(\text{CF}_3)_2\text{CNX}$ [20, 44] не способны алкилировать трифенилфосфин. 2,2,2-Трифторэтилиодид медленно реагирует с Ph_3P при облучении, но из образующейся соли фосфония не удается получить трифторэтилидентрифенилфосфоран $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCF}_3$ [45]. Эфир фторхлоруксусной кислоты [46] и ее нитрил [47] также не дают четвертичных солей с трифенилфосфином. Однако соответствующий фосфорилид (XXV) можно получить из нитрила другим путем — через фенил (цианфторхлорметил)ртуть [47, 48]:



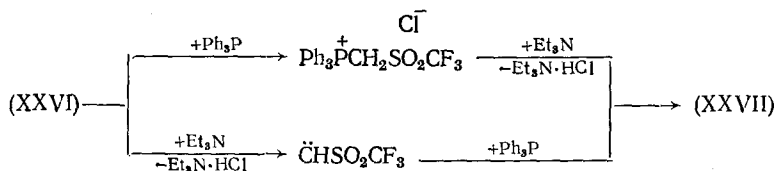
Возможно, что при этом промежуточно образуется карбен — фторциан-метилен⁹.

Из трифторметилхлорметилсульфона (XXVI) и трифенилфосфина в присутствии триэтиламина получен устойчивый трифторметансульфонил-метилентрифенилфосфоран (XXVII) [50]:

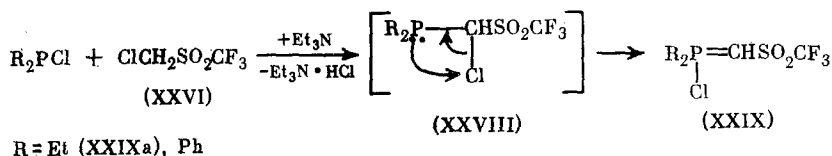


⁹ Фосфорилид $(\text{CF}_3)_3\text{P}=\text{CFCH}_2\text{F}_2$ образуется при взаимодействии *трис*(трифторметил)фосфина с трифторэтилидом, генерируемым из силана $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SiF}_3$ или из дигфторметилперфторциклопропана [49].

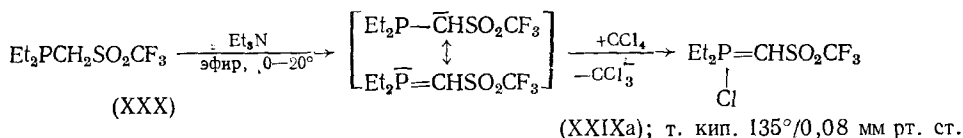
Вероятно, первоначально образуется фосфониевая соль, которая дегидрогалогенируется под действием триэтиламина, хотя не исключен и «карбенный» механизм:



Иной механизм предложен для реакции сульфона (XXVI) с хлорангидридами дифенил- и диэтилфосфинистых кислот. Предполагается, что при этом первоначально замещается атом хлора при фосфоре и образуются третичные фосфины (XXVIII), которые перегруппировываются в более стабильные *P*-хлорзамещенные фосфорилиды (XXIX) [50], вероятно, за счет нуклеофильной атаки атома фосфора на «позитивированный» галоген:

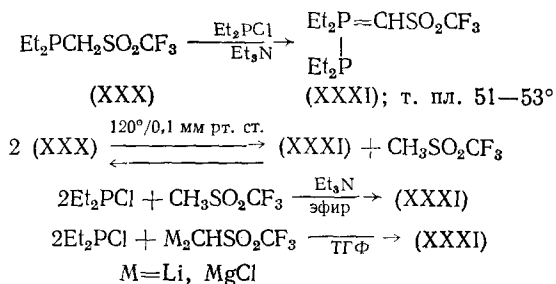


Илид (XXIXa) получен также реакцией трифторметансульфонилметилдиэтилфосфина (XXX) с четыреххлористым углеродом в присутствии триэтиламина [51, 52]:



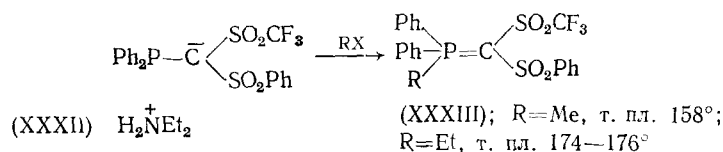
Атом хлора в фосфорилидах (XXIX) легко замещается на диэтиламиногруппу при действии Et_2NH [50, 51, 53].

Сульфонилметилфосфин (XXX) реагирует с диэтилхлорфосфином в присутствии триэтиламина, образуя своеобразный фосфорилид, содержащий связь $\text{P}-\text{P}$ (XXXI) [51, 53]. Тот же фосфинофосфорилид образуется при нагревании сульфонилметилфосфина в отсутствие других реагентов [51], а также из диэтилхлорфосфина и метилтрифторметилсульфона [53]:



Строение *P*-замещенных илидов (XXIX), (XXXI) и родственных им соединений подтверждается спектральными данными. Так, в ИК-спектрах наблюдается характерный сдвиг частот поглощения группы SO_2 в длинноволновую область под влиянием электронодонорного «илидного» атома углерода [50, 51]. В спектрах ЯМР ^1H и ^{31}P илидов типа (XXXI) четко проявляется неэквивалентность двух диалкилфосфинильных группировок [51].

Алкилирование соли фосфинодисульфона (XXXII) осуществляется с переносом реакционного центра и приводит к фосфорилидам (XXXIII)



О строении илидов типа (XXXIII) судят на основании ИК-спектров [51, 54].

По-видимому, перспективный способ получения фторсодержащих илидов — взаимодействие третичных фосфинов с фторсодержащими тиокетонами¹⁰. Так, из трифенилфосфина и тиогексафторацетона (в виде димера XXXIV) получен неустойчивый гексафторизопропилидентрифенилфосфоран (XXXV) [20]:

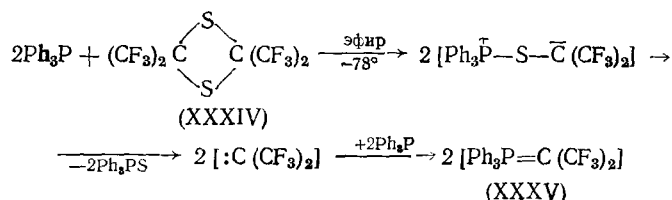
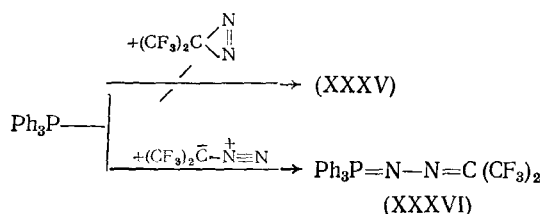


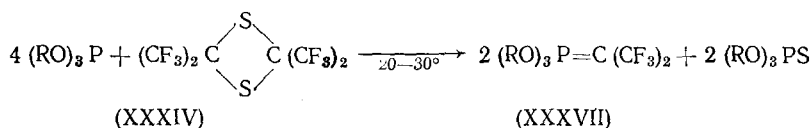
Схема реакции не доказана. Возможно, что промежуточно образуется *бис*(трифторметил)карбен.

Фосфорилид (XXXV) с успехом используется *in situ* в реакции Виттига (см. ниже). Применение трибутилфосфина или *трис*(диметиламино)фосфина вместо трифенилфосфина в аналогичной реакции приводит к уменьшению выходов олефинов [20]. Ранее [60] при взаимодействии димера (XXXIV) с трибутилфосфином выделен лишь Bu_3PF_2 .

Получить илид (XXXV) из трифенилфосфина и других источников *бис*(трифторметил)карбена не удалось. Трифенилфосфин не реагирует с *бис*(трифторметил)диазиринном даже в жестких условиях [61], а при взаимодействии с *бис*(трифторметил)дiazометаном дает иминофосфоран (XXXVI) [62]:

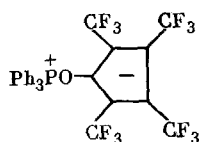


Из димера (XXXIV) и триалкилфосфитов получены устойчивые гексафторизопропилидентриалкоксифосфораны (XXXVII) [60, 63]:

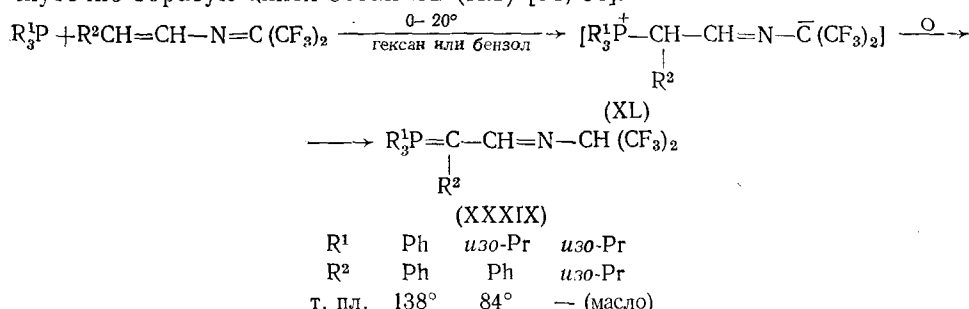


R	Me (a)	Et	изо-Pr	n-C ₁₂ H ₂₅
т. кип.	61—62°/0,35 мм рт. ст.	74—75°/0,25 мм рт. ст.	75—76°/0,05 мм рт. ст.	— (разл.)

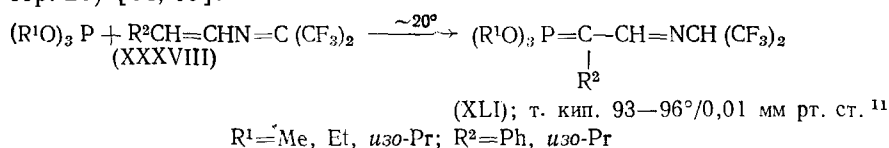
¹⁰ О взаимодействии третичных фосфинов с перфторкетонами и перфторальдегидами см. [55—58]. Из перфтортетраметилциклопентадиенона и трифенилфосфина получен [59] бетаин



Взаимодействие третичных фосфинов с N-алкенилиминами гексафтор-ацетона (XXXVIII) привело к получению замещенных фосфорилидов (XXXIX), вероятно, вследствие прототропной перегруппировки промежуточно образующихся бетаинов (XL) [64, 65]:

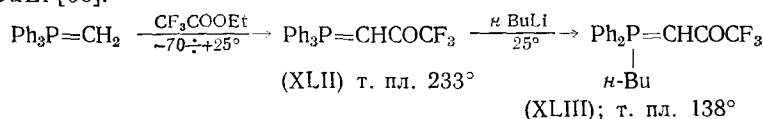


При использовании триалкилфосфитов вместо фосфинов образуются малоустойчивые илиды (XLI), которые легко перегруппировываются (см. стр. 20) [64, 65]:

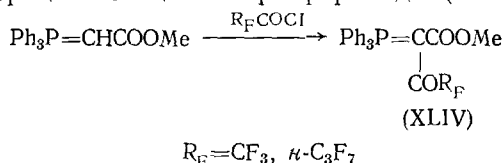


3. Взаимодействие фосфорилидов с фторсодержащими соединениями

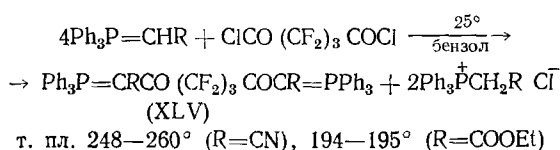
Фосфорилиды обычно легко ацилируются [3], в том числе и при действии производных фторсодержащих карбоновых кислот. Так, из метилентрифенилфосфорана и этилтрифторацетата получен устойчивый трифторацетилметилентрифенилфосфоран (XLII) [66]. При генерировании исходного илида с помощью бутиллития помимо трифенилфосфорана (XLII) образуется бутилдифенилфосфоран (XLIII); показано, что фенильная группа в илиде (XLII) замещается на бутильную при действии *n*-BuLi [66]:



Хлорангидриды перфторкарбоновых кислот способны ацилировать и неактивные фосфорилиды. Так, из карбметоксиметилентрифенилфосфорана и хлорангидридов трифторуксусной или перфтормасляной кислоты получены перфторацилзамещенные фосфорилиды (XLIV) [67]:



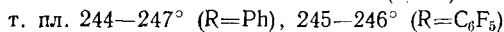
Цианметилен- и карбэтоксиметилентрифенилфосфораны с дихлорангидридом перфторглутаровой кислоты дают устойчивые бис-илиды (XLV) [45]¹²



¹¹ Указано значение т. кип. для (XLI) с R¹=R²=изо-Pr.

¹² Фторированием при действии FClO₃ из цианметилентрифенилфосфорана не удается получить илид Ph₃P=CFCN (XXV) [48].

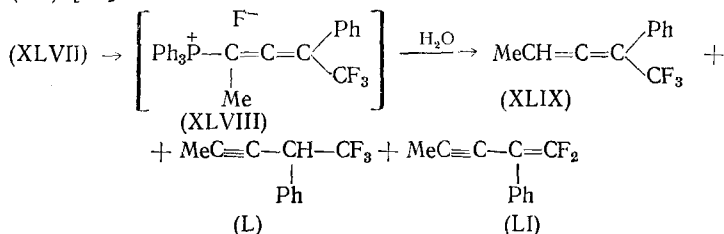
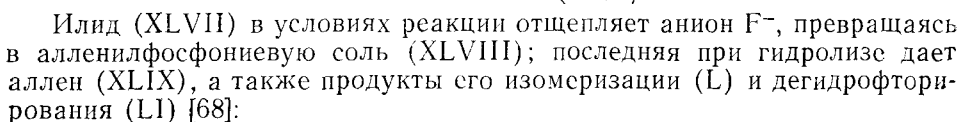
Ацилирование бензилиден- и пентафторбензилидентрифенилфосфорана под действием пентафторбензоилхлорида привело к устойчивым фторсодержащим фосфорилидам (XLVI) [35]:



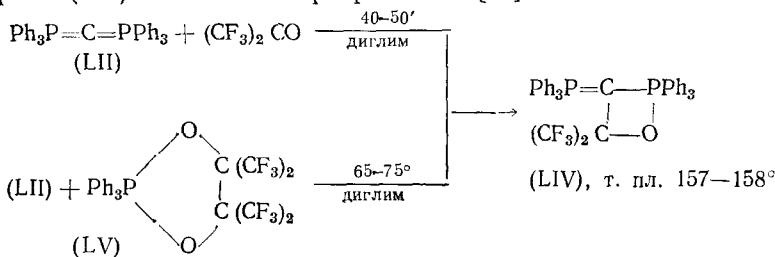
т. пл. 244—247° (R=Ph), 245—246° (R=C₆F₅)

$$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR} + \text{C}_6\text{F}_6 \xrightarrow[\text{94 n.p.}]{\sim 20^\circ} [\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CHRC}_6\text{F}_5 \quad \bar{\text{F}}] \xrightarrow[\sim \text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{R} \quad \bar{\text{F}}]{+\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR}} \text{Ph}_3\text{P}=\text{CRC}_6\text{F}_5$$

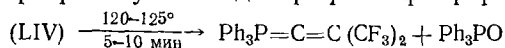
R=H (XXI), Ph (XXIV)



Илид (LII) реагирует с гексафторацетоном, образуя весьма устойчивый «илидооксафосфетан» (LIV) [69—73]; аналогичный результат получен при использовании додекафортетраметилэтилендиокситрифенилфосфорана (LV) вместо гексафторацетона [72]:



Однако при нагревании аддукта (LIV) выше 110° все же осуществляется вторая стадия реакции Виттига — аддукт расщепляется на окись фосфина и гексафторизобутилидентрифенилфосфоран (XV) [69—73]:



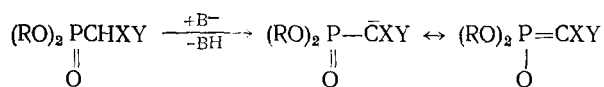
При взаимодействии аддукта (LIV) с различными кислотами образуются фосфониевые соли, которые также могут рассматриваться как замещенные фосфорилиды [70—73] (см. стр. 17).

$$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{O} + \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} \xrightarrow{-\text{Ph}_3\text{PO}} \left[\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} \right] \xrightarrow{+\text{(LIII)}} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{Ph}_3\text{P}=\text{C} \quad \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CF}_3 \\ \diagdown \text{R} \end{array} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ || \\ \text{O} \end{array}$$

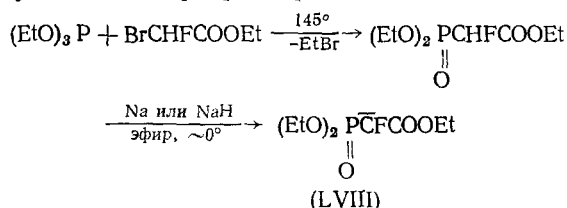
(LVI)

$\text{R} = n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (т. пл. 246—247°), CF_3

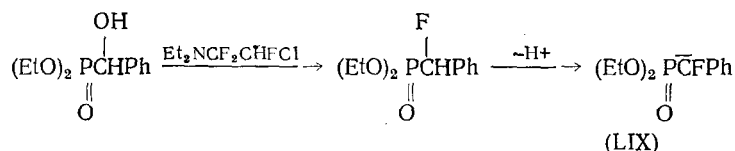
Аналогами фосфорилидов являются α -фосфонатные карбанионы, образующиеся при действии оснований на эфиры алкилфосфоновых кислот:



С помощью реакции Арбузова из эфира бромфторуксусной кислоты и триэтилфосфита получен диэтиловый эфир α -фторкарбэтоксиметилфосфоновой кислоты, который при действии натрия или гидрида натрия превращается в устойчивый фторсодержащий анион (LVIII) [76—78]:



Для синтеза α -фторстильбена (см. стр. 17) использован фенилзамещенный фосфонатный карбанион (LIX), полученный из эфира α -оксибензилфосфоновой кислоты [79]:



Свойства фторсодержащих фосфорилидов в значительной степени зависят от характера заместителей при атоме фосфора и при карбанионном центре.

1. Стабильность. Физические и физико-химические свойства

Особой устойчивостью отличаются фосфорилиды, содержащие при карбанионном центре ацильные или сульфонильные группы, способные к делокализации отрицательного заряда [4, 7]¹³. Полифторацил- и полифторалкансульфонилметилефосфораны должны быть еще более устойчивыми за счет электронооттягивающего действия полифторалкильных групп. Специальных исследований в этой области не проводилось. Однако имеются данные об особой устойчивости таких фторсодержащих фосфорилидов, как трифторацетилметилентрифенилфосфоран (XLII) [66], пентафторбензоилметилентрифенилфосфоран (XXII) [37], трифторметансульфонилметилентиэтилхлорфосфоран (XXIXa) [51].

Пентафторбензгидридилентрифенилфосфоран (XXIV) более устойчив, чем его нефторированный аналог [38].

Трифторметильные группы, подобно карбалкокисильным, способны стабилизировать карбанионы [21]. В связи с этим следовало ожидать, что илиды типа $R_3P=C(CF_3)_2$ будут весьма устойчивы. Однако оказалось, что гексафторизопропилидентрифенилфосфоран (XXXV) неустойчив и используется в реакции Виттига *in situ* [20]. Возможно, что неустойчивость подобных соединений объясняется их способностью элиминировать анион фтора из β -положения. Аналогичное β -элиминирование в случае алкенилзамещенного илида (XLVII) приводит к алленилфосфониевой соли (XLVIII) [68] (см. стр. 12).

Однако весьма устойчивыми оказались такие илиды, как гексафторизопропилидентриалкоксифосфораны (XXXVII) [60] и перфторциклобутидилентрифенилфосфоран (IV) [17].

Выделенные устойчивые фторсодержащие фосфорилиды обычно представляют собой высокоплавкие кристаллические вещества. Однако некоторые из них при обычных условиях являются жидкостями (например, $Et_2PCl=CHSO_2CF_3$ (XXIXa) [50, 52] или $(R^1O)_3P=CR^2CH=NCH(CF_3)_2$ (XLI) [64, 65]).

Для некоторых фторсодержащих фосфорилидов изучены спектры: инфракрасные [14, 34, 45, 50—52, 54, 64—66, 75], ЯМР 1H [14, 34, 51, 52, 65, 66, 70—72], ЯМР ^{19}F [11, 14, 17, 34, 38, 50, 60, 70—73, 75], ЯМР ^{31}P [11, 14, 51, 65, 70—72, 75], масс-спектры [75]. Строение илидов (IV) и (LIV) подтверждено с помощью рентгеноструктурных исследований [15, 72, 74].

В спектрах ЯМР ^{31}P фторсодержащих фосфорилидов с тремя фенильными группами при атоме фосфора химический сдвиг от «илидного» ядра фосфора лежит в пределах от -2 до -10 м. д. (табл. 1). Замена фенильной группы на *n*-бутильную приводит к смещению сигнала ЯМР ^{31}P в слабое поле. В спектрах ЯМР ^{19}F часто наблюдается спин-спиновое взаимодействие между ядрами ^{19}F и ^{31}P , даже значительно удаленными друг от друга (табл. 2).

ТАБЛИЦА 1

Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{31}P фторсодержащих фосфорилидов

Илид	Химический сдвиг, м. д.	Ссылки	Илид	Химический сдвиг, м. д.	Ссылки
(II)	$-23,7^*$	[11]	(XVIIIb)	$-21,7^{**}$	[14]
(IV)	$-5,6^{**}$	[14]	(XVIIIr)	$-12,8^{**}$	[14]
(XV)	$-4,1^*$	[72]	(LIV)	$-7,3$ и $+54,0^*$	[71, 72]
(XVIIIa)	$-3,0^*, -4,1^{**}$	[75, 14]	(LVI)	$-1,9^*$	[75]
(XVIIIb)	$-10,2^{**}$	[14]	(LXII)	$-21 \div -22^*$	[72]

* От внешнего эталона — 85%-ной H_3PO_4 .

** От внутреннего эталона — $(EtO)_3PO$.

¹³ Вообще фосфорилиды $R_3^3P=CR^1R^2$ можно разделить на три группы: реакционно-способные ($R^1, R^2=H$, алкил), «умеренные» ($R^1=1$ -алкенил, 1-алкинил, арил, галоген; R^2 — то же или H, алкил) и стабильные ($R^1=COR, COOR, CN, SO_2R$; R^2 — любой) [7].

Константы спин-спинового взаимодействия между ядрами ^{19}F и ^{31}P во фторсодержащих фосфорилидах

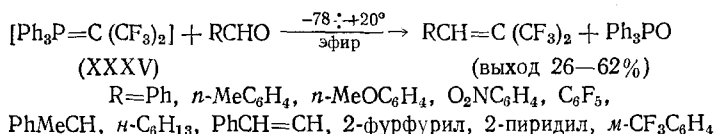
Илид	m^*	J , Гц	Ссылки	Илид	m^*	J , Гц	Ссылки
(XV)	4	3,5	[72]	(XXXVIIa)	3	13	[60]
(XVIIIa)	4	20,5	[34]	(LIV)	4	0,8	[72]
(XVIIIб)	4	1,1	[34]	(LVI)**	6	1,1	[75]

* Здесь m — количество связей, разделяющих ядра ^{19}F и ^{31}P .** $\text{R}=\text{CF}_3$.

2. Реакция Виттига

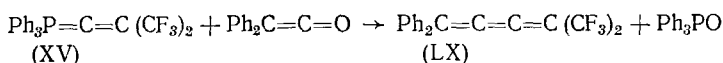
В отличие от галометиленфосфоранов [1] поведение других фторсодержащих фосфорилидов в реакции Виттига изучено еще недостаточно. Как правило, эти илиды проявляют умеренную или даже низкую активность по отношению к карбонильным соединениям. Однако в некоторых случаях удается получить фторсодержащие ненасыщенные соединения.

Гексафторизопропилидентрифенилфосфоран (XXXV) реагирует *in situ* в мягких условиях с различными алифатическими, ароматическими и гетероциклическими альдегидами, образуя соответствующие олефины [20]¹⁴:

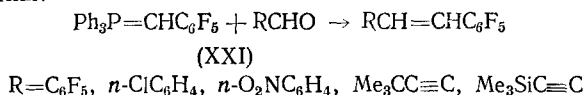


Осуществить реакцию илида (XXXV) с кетонами не удается — из-за малой реакционной способности он успевает разложиться [20].

Кумулированный илид (XV) легко реагирует как с альдегидами, так и с кетонами, однако при этом образуются сложные смеси неидентифицированных веществ [73]. При реакции с дифенилкетеном выделен кумулированный триен (LX) [72]:

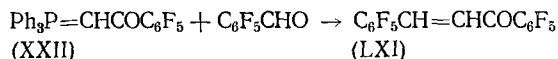


Пентафторбензилидентрифенилфосфоран (XXI) реагирует с пентафторбензальдегидом [36], n -хлор- и n -нитробензальдегидом [38], трет-бутил- и триметилсилилпропиоловым альдегидом [80], образуя соответствующие олефины:



При этом обычно предпочтительно образуются *транс*-олефины.

Взаимодействием пентафторбензоилметилентрифенилфосфорана (XXII) с пентафторбензальдегидом получен *транс*-декафторхалкон (LXI) [37]:

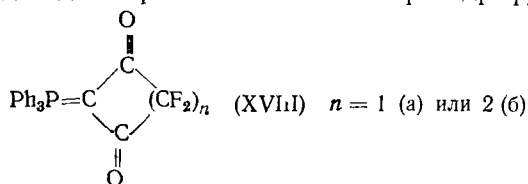


Согласно патентным данным [39–42], фосфорилид $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CF}_2\text{COOH}$ используется для синтеза фторсодержащих аналогов простагландина.

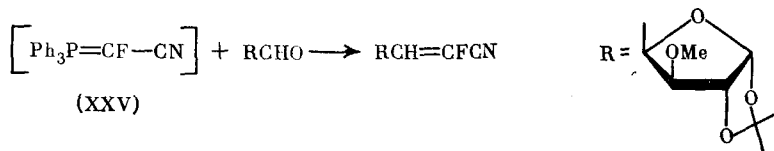
Перфторциклобутилидентрифенилфосфоран (IV) в реакцию Виттига не вступает [20]. Циклические дикетоилиды (XVIIIa, б) не реагируют с

¹⁴ Утверждается [20], что триметоксилид $(\text{MeO})_3\text{P}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ (XXXVIIa) не реагирует ни с бензальдегидом, ни с трифторацетофеноном.

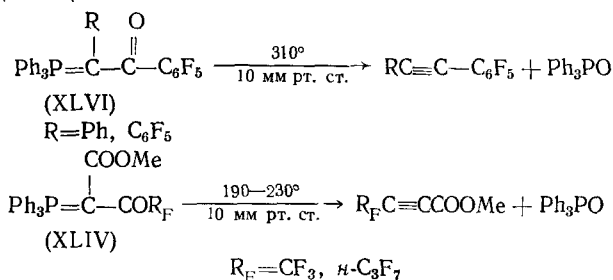
m-нитробензальдегидом при кипячении в тетрагидрофуране [34].



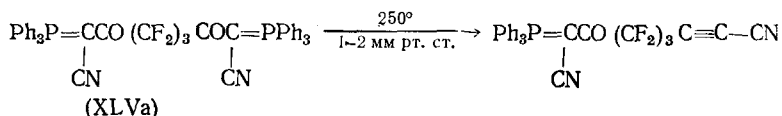
Цианфторметилентрифенилфосфоран (XXV) взаимодействует с альдегидосахарами, давая продукты реакции Виттига [47, 48]:



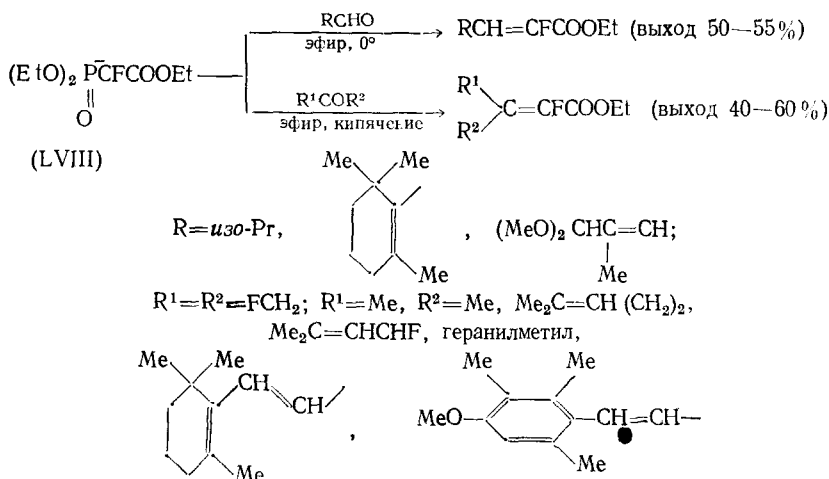
Подобно обычным ацилметиленфосфоранам, их фторсодержащие аналоги — пентафторбензоилзамещенные илиды (XLVI) [35], а также трифторацетил- и перфторбутирилзамещенные илиды (XLIV) [67] — способны вступать во внутримолекулярную реакцию Виттига, образуя соответствующие ацетилены:



Из *бис*-илидов $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CRCO}(\text{CF}_2)_3\text{COCR}=\text{PPh}_3$ (XLV), $\text{R}=\text{CN}$ или COOEt , не удалось получить диацетилены $\text{RC}\equiv\text{C}(\text{CF}_2)_3\text{C}\equiv\text{CR}$; в случае динитрила (XLVa) выделен илид, содержащий тройную связь $\text{C}\equiv\text{C}$ [45]:

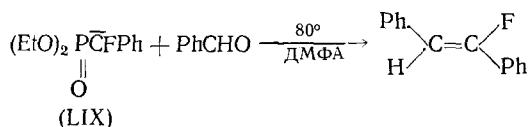


Для синтеза фторсодержащих ненасыщенных соединений использовалась также реакция Виттига — Хорнера. Взаимодействием устойчивого α -фосфонатного карбаниона (LVIII) с альдегидами и кетонами получены различные ненасыщенные фторсодержащие эфиры [76—78]:



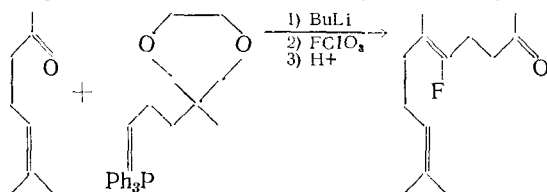
При взаимодействии аниона (LVIII) с кетонами выходы ненасыщенных соединений меньше, чем в случае аналогичных нефторированных анионов. С несимметричными кетонами образуются смеси *цис*- и *транс*-изомеров; однако реакция с альдегидами стереоспецифична — получаются в основном *цис*-изомеры [76].

Из фенилзамещенного аниона [LIX] и бензальдегида получен *транс*- α -фторстильбен с выходом 40% [79]:



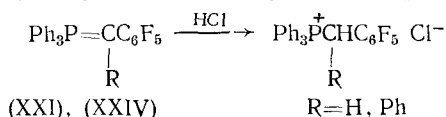
С помощью реакции Виттига — Хорнера получены фторсодержащие аналоги простагландина [81].

Для синтеза фторсодержащих ненасыщенных соединений используется также реакция SCOOPY (α -Substitution plus Carbonyl Olefination via Oxydo Phosphorus Ylids — α -замещение и карбонил-олефинирование через β -оксидофосфорилыды) [7, 82—85] (ср. [1]), например:

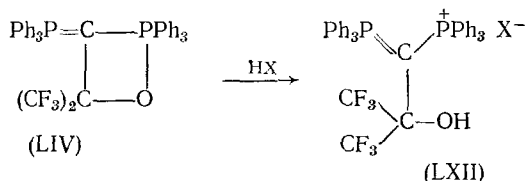


3. Прочие реакции

Обычно илidy фосфора очень легко присоединяют кислоты, образуя соли фосфония [3]. Подобным образом ведут себя и фторсодержащие фосфорилыды. Так, взаимодействием пентафторфенилзамещенных илidy (XXI) и (XXIV) с сухим HCl получены хлориды фосфония [38]:

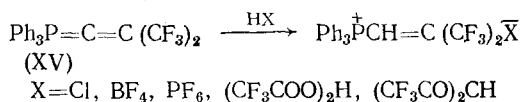


Аналогичные реакции с циклическим илidy (LIV) приводят к разрыву связи P—O и образованию солей (LXII) [73]:

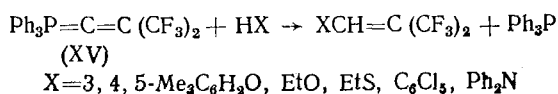


Таким образом получены соли (LXII), X=Cl [71], Br [70], BF₄ [70, 72], PF₆ [70—72], BPh₄ [70], CF₃COO [72].

Из гексафторизобутилидентрифенилфосфорана (XV) получены алкенилфосфониевые соли [72]:

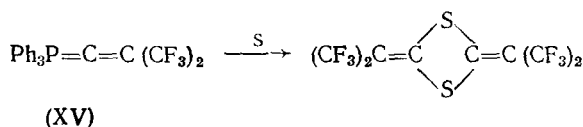


При действии спиртов, фенолов, аминов или меркаптанов на илidy (XV) расщепляется связь C—P с отщеплением третичного фосфина и образованием соответствующих алкениловых эфиров, тиоэфиров или енаминов [72, 73]

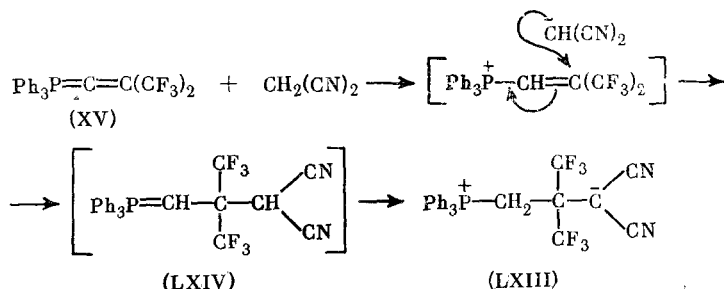


С О-дейтерометанолом получен дейтерированный эфир $\text{MeOCD}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ [72].

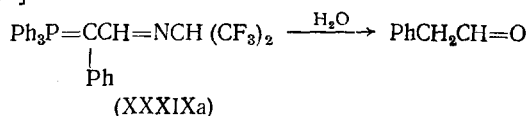
При действии серы из илида (XV) получен димер бис(трифторметил)тиокетена [72]:



Еще одно направление реакции наблюдается при действии малодинитрила: при этом образуется бетаин (LXIII), вероятно, за счет прототропной изомеризации илида (LXIV) [72]:

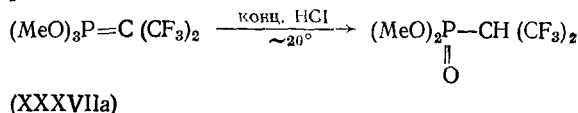


Гидролиз фосфорилида (XXXIXa) приводит к расщеплению связей $\text{C}=\text{P}$ и $\text{C}=\text{N}$ [65]:

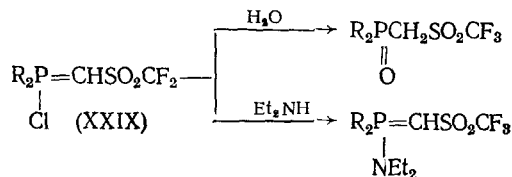


При гидролизе перфторциклобутилидентрифенилфосфорана (IV) в мягких условиях омыляются β -атомы фтора [14–16], а в жестких — расщепляется цикл [34] (см. стр. 7). Дикетонилид (XVIIIб) не изменяется при кипячении с 50%-ной серной кислотой [34].

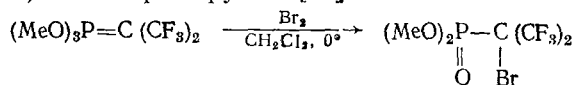
Гидролиз триметоксифосфорилида (XXXVIIa) приводит к фосфоновому эфиру [60]:



Р-Хлорзамещенные илиды (XXIX) при гидролизе превращаются в окиси фосфинов [50], а при действии диэтиламина дают фосфорилиды, содержащие у атома фосфора диалкиламиногруппу [50, 51, 53]



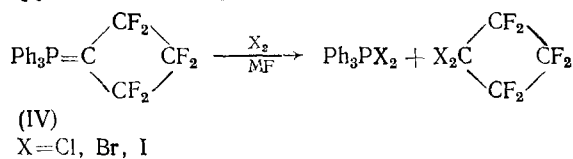
Илид (XXXVIIa) легко бромруется [60]:



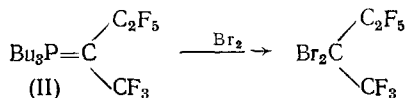
Дикетонилиды (XVIIIa, б) не бромруются и не окисляются перманганатом [34]¹⁵. Более активный илид (IV) в присутствии фторидов ме-

¹⁵ Илид (XVIIIб) при окислении CrO_3 в уксусной кислоте дает перфторянтарную кислоту [34].

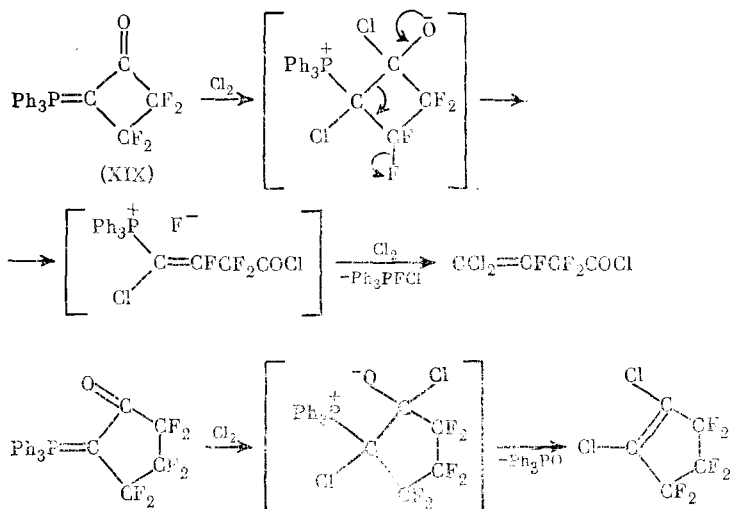
таллов галогенируется, причем расщепляется связь C=P [16]:



Такое же расщепление связи имеет место при бромировании илида (II) [11]:



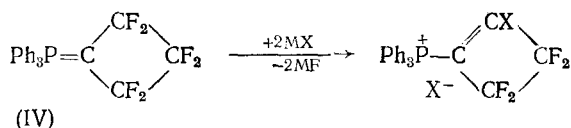
При хлорировании четырехчленного циклического монокетоида (XIX) расщепляется цикл с образованием пергалогенвинилацетилхлорида; пятичленный аналог дает дихлорперфторциклопентен [16]:



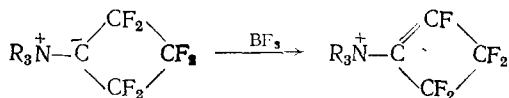
Устойчивые циклические дикетоида (XVIIIa, б) не удается алкилировать иодистым метилом при кипячении в ацетоне [34]. Илид (LIV), содержащий оксафосфетановый цикл, также не реагирует с иодистым метилом [71, 72].

Пентафторбензилидентрифенилфосфоран (XXI) ацилируется по «илидному» атому углерода [35] (см. стр. 12).

Перфторциклобутилидентрифенилфосфоран (IV) при действии солей металлов образует полифторциклобутенилфосфониевые соли [16]:

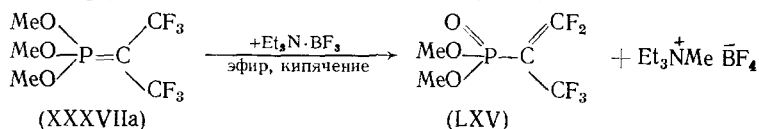


Подобным образом илидная структура превращается в циклоалкиламмониевую при действии эфира трехфтористого бора на триалкиламмонийперфторциклобутилиды [17]:

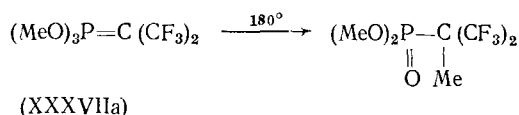


Аналогичное превращение, по-видимому, возможно и для соответствующего фосфорилида, а обратная реакция — превращение тетрафторбората циклоалкенилфосфония в фосфорилид — осуществляется при действии KF (ср. [11]).

Действие аддукта триэтиламина с трехфтористым бором на триметоксифосфоран (XXXVIIa) приводит к одновременному отщеплению алкильной группы и атома фтора; при этом образуется «фосфорный аналог» эфира перфторметакриловой кислоты (LXV) [86]:

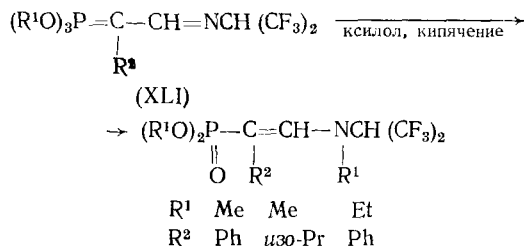


Некоторые фосфорилиды, содержащие алкоксигруппы при атоме фосфора, способны перегруппировываться с переносом алкильной группы от атома кислорода к атому углерода или азота. Так, гексафторизопропидентриметоксифосфоран (XXXVIIa) при нагревании до 180° превращается в эфир гексафтор-трет-бутилфосфоновой кислоты [60]:

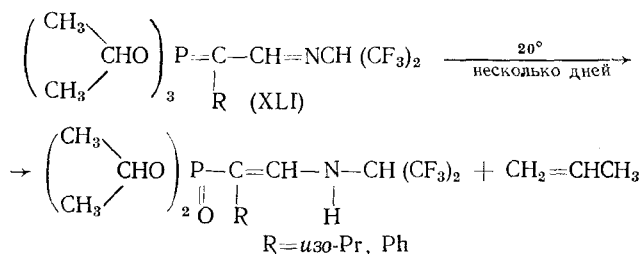


В присутствии SbF_5 температура реакции снижается до 140° [87].

Фосфорилиды (XLI) при комнатной температуре медленно, а при нагревании быстро превращаются в замещенные фосфоновые эфиры, содержащие алкильную группу у атома азота [64, 65]:



Помимо перегруппировки, при нагревании илидов (XLI) наблюдается отщепление алкильной группы R^1 в виде олефина. Особенно легко такая реакция идет для триизопропоксифосфоранов [64, 65]:



Таким образом, фторсодержащие фосфорилиды обладают многообразной реакционной способностью. Необходимо дальнейшее изучение химии этих интересных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тюленева В. В., Рохлин Е. М., Кнуляни И. Л. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 522.
2. Маеркер А. В кн.: Органические реакции. т. 14. М.: Мир, 1967, с. 287.
3. Джонсон А. Д. Химия илидов. М.: Мир, 1969.
4. Bestmann H.-J., Klein O. In: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), B. 5/1b. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1972, S. 383.
5. Bestmann H. J. Angew. Chem. Int. Ed., 1977, v. 16, p. 349.
6. Pommer H. Ibid., 1977, v. 16, p. 423.

7. Schlosser M. In: *Methodicum Chemicum*. Ed. Korte F., Niedenzu K., Zimmer H., B. 7. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1976, S. 529.
8. Brooke G. M., Young A. C. *J. Fluorine Chem.*, 1976, v. 8, p. 223.
9. Брнт. пат. 1269657 (1972); АИПС-ФТОР, 1972, комплект 10, № 236.
10. Чамберс Р. Д., Моббс Р. Г. В кн.: *Успехи химии фтора*, Т. 3—4. Л.: Химия, 1970, с. 255.
11. Burton D. J., Shinya S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 3689.
12. Burton D. J., Shin-Ya S., Howells R. D. *J. Fluorine Chem.*, 1980, v. 15, p. 543.
13. Denney D. B., Denney D. Z., Hsu Y. F. *Phosphorus*, 1974, v. 4, p. 217.
14. Stockel R. F., Megson F., Beachem M. T. *J. Org. Chem.*, 1968, v. 33, p. 4395.
15. Howells M. A., Howells R. D., Baenziger N. C., Burton D. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 5366.
16. Vander Valk P. D. *Diss. Abstr. (B)*, 1975, v. 35, p. 5828.
17. Burton D. J., Howells R. D., Vander Valk P. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 4830.
18. Фокин А. В., Якобсон Г. Г. *Ж. ВХО им. Менделеева*, 1977, т. 22, с. 446.
19. Burton D. J., Valk P. V. VIII Int. Symp. on Fluorine Chemistry. Abstracts of Papers. Kyoto, Japan, 1976, 0—1.
20. Burton D. J., Inouye Y. *Tetrahedron Letters*, 1979, p. 3397.
21. Chambers R. D. *Fluorine in Organic Chemistry*. New York: Wiley-Intersci., 1973, p. 84.
22. Реутов О. А., Белецкая И. П., Бутин К. П. *СН-Кислоты*. М.: Наука, 1980, с. 71.
23. Кнунянц И. Л., Тюленева В. В., Первова Е. Я., Стерлин Р. Н. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1964, с. 1797.
24. Bauer G. G., Hägele G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1977, v. 16, p. 477.
25. Кнунянц И. Л., Тер-Габриэлян Е. Г., Зейфман Ю. В., Сафронова З. В., Гамбарян Н. П., Мысов Е. И., Луценко А. И., Петровский П. В. *ДАН СССР*, 1976, т. 228, с. 1344.
26. Тер-Габриэлян Е. Г., Гамбарян Н. П., Кнунянц И. Л. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1981, с. 383.
27. Рохлин Е. М., Абдуганиев Е. Г., Утебаев У. *Успехи химии*, 1976, т. 45, с. 1177.
28. Утебаев У. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИИЭОС АН СССР, 1975.
29. Dresner R. D., Tlupac F. N., Young J. A. *J. Org. Chem.*, 1965, v. 30, p. 3524.
30. Drowski W., Flowers W. T., Haszeldine R. N. *J. Fluorine Chem.*, 1977, v. 9, p. 94.
31. Кнунянц И. Л., Первова Е. Я., Тюленева В. В. *ДАН СССР*, 1959, т. 129, с. 576.
32. Степанов А. А., Рожков И. Н., Кнунянц И. Л. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1981, с. 701.
33. Пат. США 3359321 (1967); С. А., 1968, v. 69, 10534.
34. Ellzey S. E. *Canad. J. Chem.*, 1969, v. 47, p. 1251.
35. Filler R., Heffern E. *J. Org. Chem.*, 1967, v. 32, p. 3249.
36. Молоснова В. П., Высочин В. И., Бархаш В. А., Ворожцов Н. Н. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1969, с. 146.
37. Власов В. М. *Ж. ВХО им. Менделеева*, 1970, т. 15, с. 476.
38. Несмеянов Ник. А., Берман С. Т., Реутов О. А. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1972, с. 605.
39. Пат. ФРГ 2638827 (1975); С. А., 1977, v. 86, 189314.
40. Пат. США 4138576, 4138577 (1979); АИПС-ФТОР, 1979, комплект 10, №№ 416, 425.
41. Пат. США 4054737 (1977); С. А., 1978, v. 88, 190214.
42. Пат. США 4052552 (1977); С. А., 1978, v. 88, 190213.
43. Filler R., Avonda F. P. *Chem. Commun.*, 1972, p. 943.
44. Angerer J. D. *Diss. Abstr. (B)*, 1969, v. 29, p. 4583.
45. Ronald A. H. *J. Chem. Eng. Data*, 1976, v. 21, p. 503.
46. Speziale A. J., Ratts K. W. *J. Org. Chem.*, 1963, v. 28, p. 465.
47. Tronchet J. M. J., Martin O. R. *Helv. Chim. Acta*, 1979, v. 62, p. 1401.
48. Tronchet J. M. J., Martin O. R. *Ibid.*, 1977, v. 60, p. 585.
49. Haszeldine R. N., Rouland R., Speight J. G., Tipping A. E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1980, p. 314.
50. Колодяжный О. И., Шевчук Л. И., Кухарь В. П. *Ж. общ. химии*, 1977, т. 47, с. 723.
51. Колодяжный О. И. Там же, 1979, т. 49, с. 104.
52. Колодяжный О. И. Там же, 1977, т. 47, с. 2159.
53. Колодяжный О. И., Кухарь В. П. Там же, 1975, т. 45, с. 2556.
54. Колодяжный О. И. Там же, 1977, т. 47, с. 956.
55. Ramirez F., Smith C. P., Gulati A. S., Patwardhan A. V. *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 2151.
56. Stockel R. F. *Ibid.*, 1966, p. 2833.
57. Mazhar-Ul-Haque, Caughlan C. N., Ramirez F., Pilot J. F., Smith C. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 5229.
58. Molines H., Wakselman C. *J. Fluorine Chem.*, 1980, v. 16, p. 97.
59. Roundhill D. M., Wilkinson G. J. *J. Org. Chem.*, 1970, v. 35, p. 3561.
60. Middleton W. J., Sharkey W. H. *Ibid.*, 1965, v. 30, p. 1384.
61. Gale D. M., Middleton W. J., Krespan C. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, v. 88, p. 3617.
62. Gale D. M., Middleton W. J., Krespan C. G. *Ibid.*, 1965, v. 87, p. 657.
63. Пат. США 3067233 (1960); С. А., 1963, v. 58, 11402.
64. Burger K., Meffert A. *Ann. Chem.*, 1975, S. 317.
65. Burger K., Fehn J., Albanbauer J., Friedl J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1972, v. 11, p. 319.
66. Miyano M., Stealey M. A. *J. Org. Chem.*, 1975, v. 40, p. 2840.
67. Huang Yao-Tseng, Shen Yen-Chang, Chen Kuo-Tun, Wang Cho-Ching. *Hua Hsuen Hsuen Pao*, 1979, v. 37, p. 47; С. А., 1979, v. 91, 19853.
68. Burton D. J., Lee T. M. *J. Fluorine Chem.*, 1976, v. 8, p. 189.

69. Пат. США 3488408 (1970); С. А., 1970, v. 72, 67097.
70. Пат. США 3654372 (1972); С. А., 1972, v. 77, 5607.
71. *Birum G. H., Matthews C. N.* Chem. Communs, 1967, p. 137.
72. *Birum G. H., Matthews C. N.* J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 3554.
73. *Matthews C. N., Birum G. H.* Acc. Chem. Res., 1969, v. 2, p. 373.
74. *Chioccola G., Daly J. J.* J. Chem. Soc. (A), 1968, p. 568.
75. *Birum G. H., Matthews C. N.* J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 3842.
76. *Machleidt H., Wessendorf R.* Ann. Chem., 1964, B. 674, S. 1.
77. Пат. США 4137246 (1975); С. А., 1979, v. 90, 203707.
78. Пат. США 4171318 (1978); С. А., 1980, v. 92, 146995.
79. *Bergmann E. D., Shahak I., Appelbaum J.* Israel J. Chem., 1968, v. 6, p. 73.
80. *Бороноева Т. Р., Беляев Н. Н., Стадничук М. Д., Петров А. А.* Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 1949.
81. *Nakai H., Hamanaka N., Kurono M.* Chem. Letters, 1979, p. 63.
82. *Schlosser M.* Tetrahedron, 1978, v. 34, p. 3.
83. *Schlosser M., Christmann F. K., Piskala A., Coffinet D.* Synthesis, 1971, p. 29.
84. *Arora A. S., Ugi I. K.* In: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), B. 5/1b. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1972, S. 887.
85. *Schlosser M., Christmann K.-F.* Synthesis, 1969, p. 38.
86. *Кнуляц И. Л., Рохлин Е. М., Кадыров А. А.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, с. 237.
87. *Абдуганиев Е. Г.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, М.: ИНЭОС АН СССР, 1974.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР, Москва
