

УДК 547.341

АРБУЗОВСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА С УЧАСТИЕМ ГАЛОГЕНАЦЕТИЛЕНОВ — ПУТЬ СИНТЕЗА АЦЕТИЛЕНОВЫХ ФОСФОНАТОВ И ДРУГИХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Петров А. А., Догадина А. В., Ионин Б. И.,
Гарибина В. А., Лезнов А. А.*

Рассмотрена перегруппировка Арбузова с участием галогенацетиленов и обсуждены возможности ее применения для синтеза разнообразных ранее недоступных фосфоорганических соединений.

Библиография — 50 ссылок.

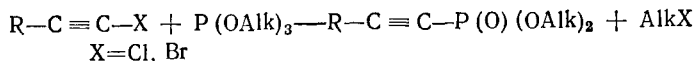
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1793
II. Синтез ацетиленовых фосфонатов	1794
III. Превращения галогенацетиленфосфонатов	1797
IV. Электронное строение и физические характеристики ацетиленфосфонатов	1801

I. ВВЕДЕНИЕ

Перегруппировка Арбузова, открытая в начале века, в течение десятилетий служит одним из основных методов синтеза соединений с фосфор-углеродной связью и важным методом исследования веществ, способных к реакциям нуклеофильного замещения и присоединения. В 1962 г. исследованиями, проводимыми на кафедре органической химии Ленинградского технологического института имени Ленсовета, было показано, что в этой реакции могут быть успешно использованы галогенацетилены с галогеном у тройной связи [1]. Открытием арбузовской перегруппировки с участием галогенацетиленов не только был найден новый путь синтеза разнообразных ацетиленовых фосфонатов и других фосфорорганических соединений на их основе, но и привлечено внимание к изучению реакционной способности галогенацетиленов по отношению к нуклеофилам.

Хотя многие галогенацетилены известны уже давно, и были предложены удобные препаративные методы синтеза ряда соединений этого типа, в течение длительного времени они не находили применения в органическом синтезе. К началу 60-х годов было известно лишь немного реакций нуклеофильного замещения галогена в галогенацетиленах [2] и в целом считалось, что они обладают низкой реакционной способностью по отношению к нуклеофилам. Полагали, что в галогенацетиленах, как и в гипогалогенидах, галоген является «положительным», и это должно способствовать протеканию окислительно-восстановительных процессов, а не нуклеофильному замещению с уходом галогена в виде аниона. В действительности оказалось, что по крайней мере в тех случаях, когда второй углеродный атом галогенацетилена соединен с группировкой, содержащей кратную связь с ароматическим кольцом или с гетероатомом, легко и с высоким выходом протекает реакция нуклеофильного замещения галогена — перегруппировка Арбузова, приводящая к образованию «нормальных» продуктов — ацетиленфосфонатов и галогеналканов [3—7].

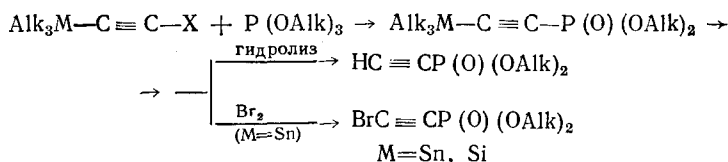


За прошедшее двадцатилетие разными авторами были осуществлены синтезы разнообразных, в том числе ранее недоступных ацетиленовых, фосфонатов, изучен механизм реакции и показаны возможности использования полученных соединений для синтеза различных фосфорорганических продуктов на их основе.

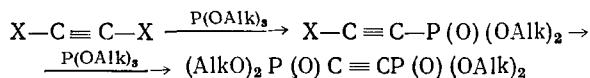
II. СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ФОСФОНАТОВ

Из галогенацетиленовых соединений в реакцию были успешно вовлечены бромэтинил- и хлорэтинилбензолы [1, 2], сопряженные бромалкенины [3, 6], бромалкадины — 1-бром-1,3-пентадин и -гексадин [4]. Алкилгалогенацетилены значительно менее активны и вступают во взаимодействие лишь при нагревании, образуя трудноразделимые смеси продуктов [5]. Тем не менее при взаимодействии 1-бром-1-октина с триэтилфосфитом образуется соответствующий фосфонат с выходом до 20%; однако авторы показали, что более подходящим методом получения алкилацетиленовых фосфонатов является реакция 1-бромалкинов с натрийдилалкилфосфитами, протекающая при пониженной температуре (-70°C) в тетрагидрофуране с выходом до 75% [7].

Успешно осуществлена перегруппировка триалкилфосфитов галогенацетиленами, содержащими в качестве второго заместителя группировку с металлом IV периода. Это не только позволило синтезировать экзотические дигетерозамещенные ацетилены, но и открыло простой путь получения труднодоступного незамещенного ацетиленфосфоната, а также бромацетиленфосфоната [9, 10]:



Особенно интересна перегруппировка с участием дихлор- и дибром-ацетилена. В зависимости от соотношения дигалогенацетилена и фосфита, могут замещаться один или оба атома галогена [5, 11, 12]:




Эта реакция применена для синтеза симметричных и смешанных фосфонатов [13]. Сообщалось об использовании этого метода для получения ацетиленовых *бис*-окисей фосфинов, представляющих интерес в качестве диенофилов [14]. С избытком дигалогенацетилена получены галогенацетиленфосфонаты с высокой реакционной способностью — удобные промежуточные соединения для синтеза ранее недоступных замещенных ацетиленфосфонатов и производных фосфонуксусной кислоты.

Ацетиленфосфонаты, полученные перегруппировкой Арбузова с участием галогенацетиленов, не указанные в обзоре [8], приведены в табл. 1.

1. Механизм перегруппировки

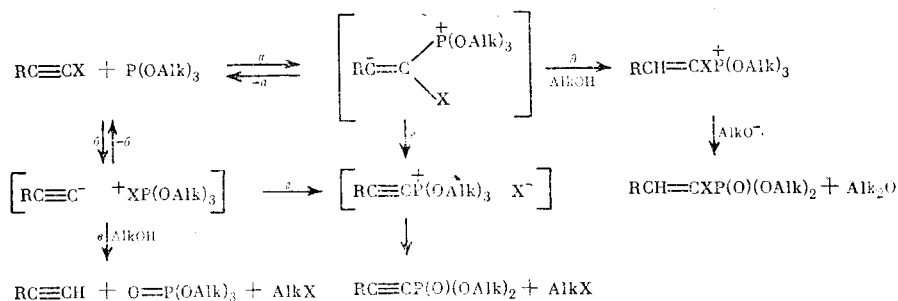
Поскольку по характеру протекания перегруппировки и строению образующихся продуктов взаимодействие галогенацетиленов с триалкилфосфитами аналогично обычной перегруппировке с участием галогеналканов, можно и в этом случае предположить обычный механизм перегруппировки с промежуточным образованием квазифосфониевого соединения [3]. Последующие кинетические исследования [15] подтвердили двустадийный характер перегруппировки. Реакция имеет второй порядок (первый по каждому из реагентов). Для серии хлор- и бромэтинилариенов $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CY}$ (X, Y: Cl, Cl; Cl, Br; H, Br; Me, Cl; Me, Br; MeO, Cl) получены величины $\Delta H^\ddagger = 17\text{--}18$ ккал/моль, $-\Delta S^\ddagger$

Ацетиленфосфонаты, полученные перегруппировкой Арбузова из галогенацетиленов *

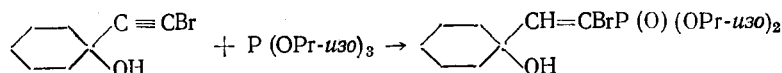
Соединение	Выход, %	Т. кип., °C (ρ, мм рт. ст.)	t, °C	n _D ^t , °C	d ₄ ^t
C ₆ H ₁₃ C≡CP(O)(OEt) ₂	15—20	128 (0,4)	20	1,4470	—
CH ₂ =C(Et)C≡CP(O)(OMe) ₂	53	82 (0,15)	24	1,4818	1,127
CH ₂ =C(Et)C≡CP(O)(OEt) ₂	60	82 (0,1)	25	1,4702	1,042
цис-MeCH=C(Me)C≡CP(O)(OMe) ₂	52	90—95 (0,2)	23	1,5093	1,196
транс-MeCH=C(Me)C≡CP(O)(OMe) ₂	30	81 (0,1)	24	1,4855	1,100
цис-MeCH=C(Me)C≡CP(O)(OEt) ₂	52	102 (0,2)	20	1,4810	1,069
транс-MeCH=C(Me)C≡CP(O)(OEt) ₂	57	86 (0,1)	23	1,4753	1,043
 -C≡CP(O)(OEt) ₂	77	147 (0,05)	23	1,5030	1,106
ClC≡CP(O)(OMe) ₂	87	55 (2)	25	1,4569	—
ClC≡CP(O)(OPr) ₂	84	98—99 (1)	20	1,4566	1,0978
BrC≡CP(O)(OMe) ₂	62	89—91 (1)	20	1,4711	1,6308
Me ₃ SiC≡CP(O)(OMe) ₂	70	60 (0,8)	20	1,4305	—
Me ₃ SiC≡CP(O)(OEt) ₂	82	60—61 (0,01)	25	1,4437	—
Et ₃ SnC≡CP(O)(OEt) ₂	82	150—151 (1)	20	1,4899	1,2797
(MeO) ₂ P(O)C≡CP(O)(OMe) ₂	72	155—156 (1,5)	20	1,4473	—

Примечание. В таблицу не включены: соединения, приведенные в обзоре [8]; ряд соединений, приведенных без указания констант. Получен патент [49] на способ получения ранее описанного (см. [8]) тетраэтилового эфира ацетилендифосфоновой кислоты.

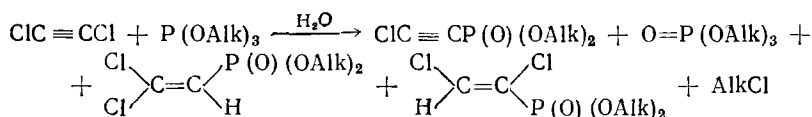
26—29 э. е., реакционная константа Гаммета $\rho \sim 2$. Большая отрицательная энтропия активации указывает на образование пары ионов в скоростноопределяющей стадии, что соответствует квазифосфониевому механизму перегруппировки; большая величина ρ указывает на близость реакционного центра к арилу, что может соответствовать атаке нуклеофила по ближайшему к галогену углеродному атому (направление *a* в приведенной ниже схеме). Однако исследования с применением донора протонов, используемого в качестве ловушки промежуточных карбанионов, позволили детализировать первую стадию и выявить два возможных направления атаки нуклеофила — на атом углерода C(1) и на атом галогена X [12, 15, 16].



Направление *b* подтверждается образованием свободного ацетилена (восстановление, реакция *в*). Поскольку кинетические характеристики процессов при проведении реакции в присутствии спирта изменяются незначительно, добавка протонодонора не приводит к коренному изменению механизма. Протекание реакции в направлении *d* было подтверждено экспериментально при взаимодействии триизопропилфосфита с 1-бромэтинилциклогексанолом [16]



и при изучении взаимодействия дихлорацетилена с триалкилфосфитами, которое в присутствии влаги протекает частично с образованием дигалогенэтиленфосфоната [12, 17]:



Таким образом, перегруппировка протекает по двум конкурирующим направлениям — с атакой нуклеофила по атому С(1) и по атому галогена.

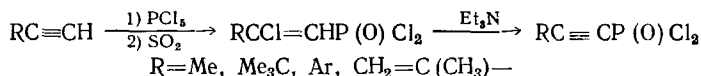
Реакции галогенацетиленов с третичными фосфинами протекают аналогично, но останавливаются на стадии четвертичной фосфониевой соли [18—21].

2. Другие методы синтеза ацетиленовых соединений с фосфорсодержащей группой у тройной связи

Чтобы оценить значимость перегруппировки Арбузова как метода синтеза фосфонацетиленовых соединений, рассмотрим другие методы синтеза этих веществ [22, 23].

Традиционный метод синтеза гетерозамещенных ацетиленов — реакция с использованием ацетиленидов металлов — применялся в основном для синтеза соединений с трехкоординированным атомом фосфора, а также для получения труднодоступного незамещенного ацетиленфосфоната [8]. В синтезе высших производных этот метод мало пригоден из-за трудностей выделения продуктов.

Присоединение пятихлористого фосфора к ацетиленовым углеводам с последующим дегидрохлорированием удобно для синтеза ацетиленфосфонатов, но ограничено узким кругом соединений [24—26].



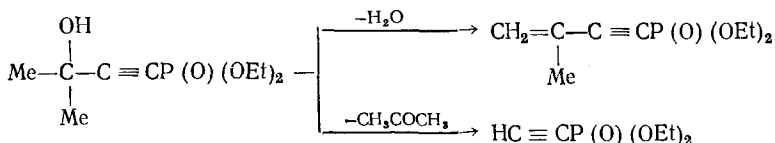
Этот путь неприменим в случае высших алкилацетиленов, так как приводит к фосфонатам с удаленными от атома фосфора кратными связями.

Пропадиенфосфорные соединения легко подвергаются прототропной изомеризации с перемещением кратной связи к фосфорсодержащей группировке [27, 28]. Это свойство может быть использовано для синтеза 1-пропинфосфонатов и аналогичных окисей фосфинов в одну стадию путем ацетилен-аллен-ацетиленовой изомеризации пропаргилфосфитов или пропаргилфосфинитов [29]:



В случае высших ацетиленовых фосфонатов реакция останавливается на стадии алленов, а прототропная изомеризация под влиянием оснований приводит к смеси соединений, где преобладают изомеры, в которых тройная связь удалена от фосфора [28].

Выше упоминалось о получении некоторых ацетиленовых фосфонатов при взаимодействии галогенацетиленов с натрийдилалкилфосфитами. Полученные этим методом фосфонацетиленовые спирты были превращены в другие производные — галогениды, ениновые фосфонаты и незамещенный ацетиленфосфонат [6]:



Известно образование ацетиленовых фосфинов при взаимодействии фосфидов с галогенацетиленами [30]. Сообщалось о синтезе ряда соединений с атомом Р(III) у тройной связи — первичного и третичного

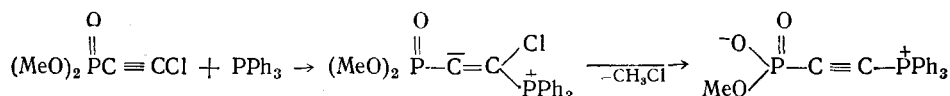
фосфинов, эфиров фосфинистых кислот, диалкиламинофосфинатов [31—33].

Ряд ацетиленовых фосфонатов получен в результате последующих превращений галогенацетиленфосфонатов, образующихся при взаимодействии дигалогенацетиленов и триалкилфосфитов. Эти реакции рассматриваются в следующем разделе.

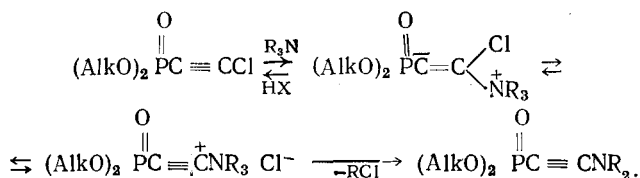
III. ПРЕВРАЩЕНИЯ ГАЛОГЕНАЦЕТИЛЕНФОСФОНАТОВ

1. Реакции с сохранением тройной связи

Хлор- и бромацетиленфосфонаты, получаемые взаимодействием дигалогенацетиленов с третичными фосфитами, содержат атом галогена у тройной связи, активированный акцепторной диалкилфосфонатной группой. Эти соединения способны к нуклеофильному замещению галогена с сохранением тройной связи, что позволяет синтезировать разнообразные ранее недоступные ацетиленфосфоновые производные. Выше сообщалось о возможности введения этих соединений в арбузовскую перегруппировку с образованием ацетилендифосфонатов. Взаимодействие хлорацетиленфосфоната с трифенилфосфином ведет к образованию четвертичной фосфониевой соли, но возникающий хлор-анион атакует другой электрофильный центр — фосфонатную группу, что приводит к образованию биполярного иона [19].

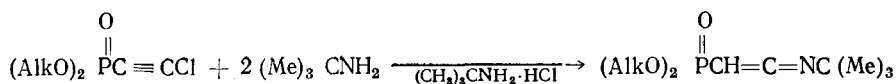


Хлорацетиленфосфонаты активно взаимодействуют с третичными алифатическими аминами, образуя инаммониевые соли. В случае триэтиламина такая соль неустойчива и при легком нагревании разлагается с образованием инамина [34]. Инаммониевая соль, полученная из триметиламина, более устойчива, и для получения инамина требуется нагревание при 150—160° С. При действии протонодоноров соли разлагаются с выделением исходного хлорацетиленфосфоната [17, 35].



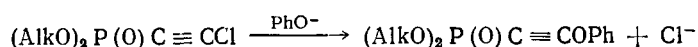
Инамины легко образуются и при взаимодействии хлорацетиленфосфонатов со вторичными аминами, но при этом второй молекулы амина связывается выделяющимся хлористым водородом [35].

Аналогично протекает реакция с пространственно затрудненным первичным амином — *трет*-бутиламином, но в продукте протон мигрирует с образованием кетениминовой структуры [36]:



При взаимодействии с аммиаком происходит прототропный сдвиг двух водородных атомов, и тройная связь перемещается к азоту с образованием нитрила фосфонуксусной кислоты [5].

Более жесткие нуклеофилы — алкоксилат-анионы — атакуют хлорацетиленфосфонат по фосфоновой группе, что ведет к разрыву P—C-связи и образованию фосфатов. Однако при действии фенолят-аниона удается осуществить замещение галогена с образованием феноксиацетиленфосфонатов [17].



**Ацетиленфосфонаты, полученные различными методами
(кроме перегруппировки Арбузова) ***

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C (р, мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
Взаимодействие галогенацетиленов с натрийдилалкилфосфитами [7]				
$\text{MeC}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OEt})_2$	37	84—87 (0,3)	1,4450	
$\text{EtC}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OEt})_2$	40	100 (0,4)	1,4437 (23°)	
$\text{PrC}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OEt})_2$	75	110 (0,4)	1,4463 (22°)	
$\text{BuC}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OEt})_2$	70	115 (0,6)	1,4478 (24°)	
$\text{BuC}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OBu})_2$	72	143 (0,5)	1,4503 (19°)	
$\text{AmC}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OEt})_2$	72	125 (0,4)	1,4481 (22°)	
$\text{HexC}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OEt})_2$	69	128 (0,4)	1,4470 (22°)	
$\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OEt})_2$	18	160 (0,3)	1,4570	
$\text{HOCH}(\text{Me})\text{C}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OEt})_2$	60	162 (0,4)	1,4556 (21°)	
$\text{HOC}(\text{Me}_2)\text{C}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OEt})_2$	68	133 (0,4)	1,4500 (25°)	

Из карбинолов замещением гидроксила на галоген, дегидратацией [7]

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OEt})_2$	65	107 (0,5)	1,4630 (24°)
$\text{CH}_3\text{CHClC}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OEt})_2$	55	123 (1)	1,4586

Из 2-хлор-1,3-алкадиенфосфонатов дегидрохлорированием [26]

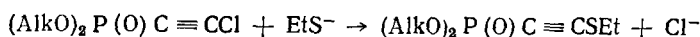
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}\equiv\text{CP}(\text{O})\text{Cl}_2$	95	41—42 (0,05)	1,5165	1,2885
$\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{C}\equiv\text{CP}(\text{O})\text{Cl}_2$	67	70—71 (0,1)	1,5279	1,2210
$\text{MeCH}=\text{C}(\text{Me})\text{C}\equiv\text{CP}(\text{O})\text{Cl}_2$	70	47—48 (0,05)	1,5189	1,2379

Замещением галогена в хлорацетиленфосфонатах (см. гл. III.1)

$\text{EtSC}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OEt})_2$	48	132 (1)	1,1750	1,4909
$\text{Me}_2\text{NC}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OMe})_2$	87	124 (1)	1,1970	1,4789
$\text{Me}_2\text{NC}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OEt})_2$	84	129 (1)	1,1166	1,4741
$\text{Me}_2\text{NC}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OPr})_2$	82	153 (1)	1,0385	1,4729
$\text{Et}_2\text{NC}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OMe})_2$	84	131 (1)	1,1780	1,4763
$\text{Et}_2\text{NC}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OEt})_2$	44	145—147 (1)	1,4680	1,0538
$\text{Et}_2\text{NC}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OPr})_2$	79	168 (1)	1,4689	1,0245

Примечание. В таблицу не включены соединения, приведенные без указания физико-химических констант.

Обработка хлорацетиленфосфоната эквивалентным количеством этилтиолята натрия приводит к замещению галогена этилтиогруппой [17].



Обе реакции протекают не до конца, а при избытке нуклеофила сопровождаются присоединением последнего с образованием этиленовых соединений и производных фосфонуксусной кислоты.

Хлорацетиленфосфонат активен в реакции с магниорганическими соединениями, что дает возможность получать алкилацетиленфосфонаты [5]

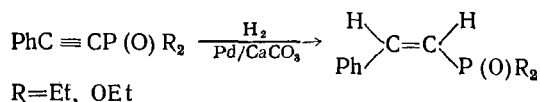


Константы новых соединений с фосфорсодержащей группой у тройной связи приведены в табл. 2.

2. Реакции по тройной связи

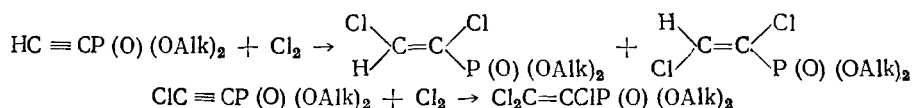
Ацетиленфосфонаты содержат в высокой степени реакционноспособную тройную связь, что позволяет использовать их в синтезе разнообразных фосфорорганических соединений.

Каталитическое гидрирование ацетиленфосфонатов на палладиевом катализаторе стереоспецифично, и при присоединении 1 моля водорода образуются *цис*-1-алкенфосфонаты [25, 37]:



Гидрированием ацетилендифосфоната получен *цис*-этилендифосфонат *цис*-(EtO)₂P(O)CH=CHP(O)(OEt)₂ [37, 38].

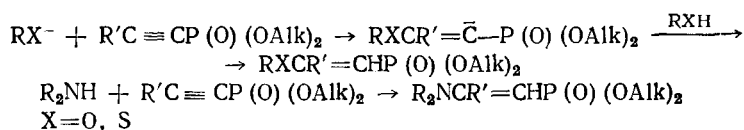
Хлорирование ацетиленфосфоната приводит к образованию смеси продуктов *цис*- и *транс*-присоединения. Третий (геминальный) дихлорэтиленфосфонат образуется при проведении арбузовской перегруппировки дихлорацетиленов с триалкилфосфитами в присутствии влаги (см. гл. II). Хлорирование хлорацетиленфосфоната приводит к образованию трихлорэтиленового производного [12].



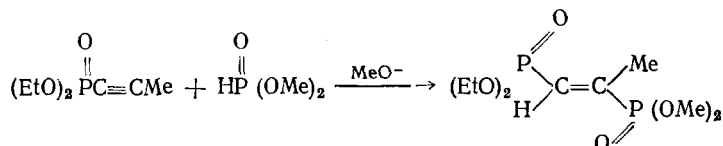
При бромировании образуется смесь изомерных 1,2-дибром-2-хлорэтиленфосфонатов [17].

Присоединение галогенводородов к окисям фосфинов с тройной связью протекает с трудом, что объясняется протонированием фосфорильного кислорода. В то же время гидрохлорирование хлорацетиленфосфоната протекает достаточно легко, приводя к образованию геминального дихлорида [12, 17].

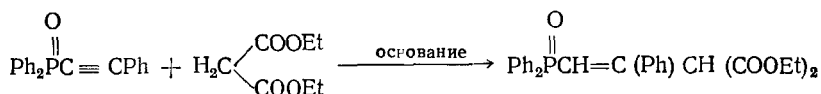
Ацетиленфосфонаты особенно склонны к реакциям нуклеофильного присоединения по тройной связи. Алкоксилат- и тиолат-анионы, а также вторичные амины атакуют тройную связь по атому С (2) с образованием соответствующих 2-гетерозамещенных этенфосфонатов [38—40]



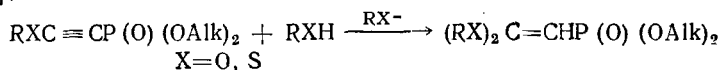
Диметилфосфит присоединяется к эфиру пропин-1-фосфоновой кислоты с образованием *E*-изомера пропен-1,2-дифосфоната [41].



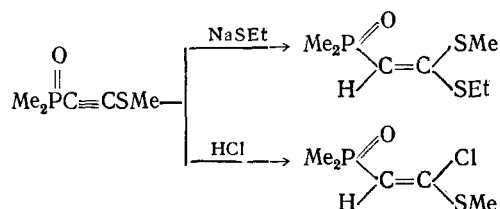
К реакциям нуклеофильного присоединения относится и конденсация окиси дифенил(фенилэтинил)фосфина с малоновым эфиром, приводящая к возникновению новой углерод-углеродной связи [42].



Алкокси- и алкилтиоацетиленфосфонаты присоединяют нуклеофил по атому С(2) с образованием 2,2-дигетерозамещенных этиленфосфонатов [17]:

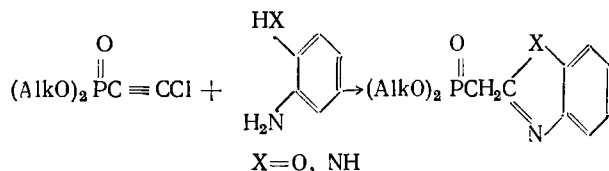


Авторы работы [43] показали, что так же происходит присоединение меркаптана и хлористого водорода к окиси диметил(метилтиоэтинил)-фосфина:

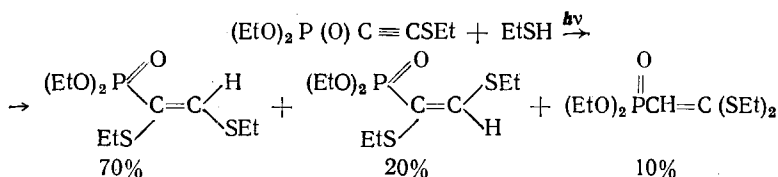


При гидратации гетерозамещенные ацетиленфосфонаты образуют производные фосфонуксусной кислоты.

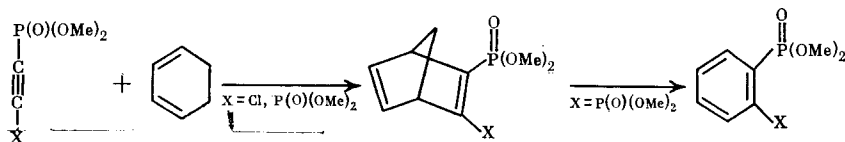
При действии избытка нуклеофила на галогенацетиленфосфонаты происходит замещение галогена и присоединение нуклеофила по тройной связи. В случае бифункциональных нуклеофилов образуются гетероциклические соединения [44, 45]:



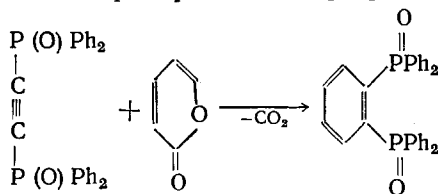
Взаимодействие этилтиоацетиленфосфоната с этилмеркаптаном в отсутствие основного катализатора под влиянием ультрафиолетового облучения приводит к образованию смеси изомерных соединений с преобладанием 1,2-ди(этилтио)этиленфосфонатов, что указывает на свободнорадикальный механизм реакции [12].



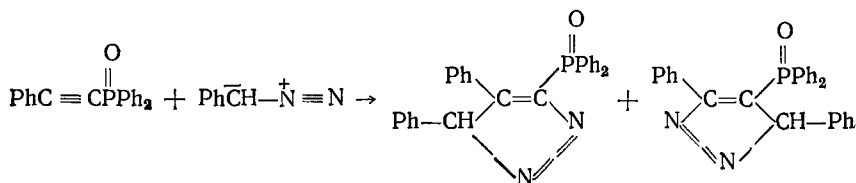
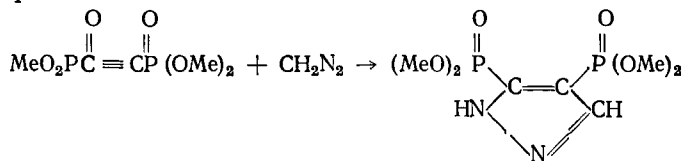
Ацетиленфосфонаты активны в реакциях диенового синтеза и 1,3-диполярного циклоприсоединения. Диметилхлорэтинилфосфонат и тетраметилацетилендифосфонат взаимодействуют с 1,3-циклогексадиеном с образованием производных норборнадиена; во втором случае реакция может быть завершена образованием *орто*-бис(диметилфосфо) бензола [11].



К аналогичному результату приводит реакция диокси тетрафенилдифосфиноацетилена с дигидропиран-2-оном [14]:



Диазоалканы присоединяются к ацетилендифосфонату и окиси дифенил(фенилэтинил) фосфина [14, 46]. Вторая реакция протекает нерегиоспецифично.

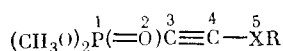


Пудовик, Хусаинова и сотр. исследовали ряд реакций 1,3-диполярного присоединения к ацетиленфосфонатам, установили регионаправленность реакции, диполярофильную активность тройной связи в зависимости от заместителей у фосфора, и провели анализ механизма реакции в рамках теории возмущения молекулярных орбиталей. Эти и другие работы по диполярному присоединению к ацетиленфосфонатам отражены в обзоре [47].

Таким образом, ацетиленфосфонаты вступают во все типичные реакции, характерные для соединений с активированной тройной связью.

IV. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЦЕТИЛЕНФОСФОНАТОВ

Квантовохимические расчеты в приближении ППДП/2 указывают на следующее распределение эффективных зарядов в модельных ацетиленфосфонатах [17]:



XR	1	2	3	4	5
H	0,469	-0,256	-0,141	0,040	0,060
Cl	0,450	-0,221	-0,135	0,088	-0,047
SCH ₃	0,439	-0,224	-0,127	0,020	-0,018

В ИК-спектрах ацетиленовых фосфонатов тройной связи соответствует полоса валентных колебаний $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2175\text{—}2180\text{ см}^{-1}$, полоса поглощения группы $\text{P}=\text{O}$ при $1240\text{—}1270\text{ см}^{-1}$. В спектрах ЯМР ^{31}P ацетиленфосфонатов ядро атома фосфора у тройной связи резонирует в области сильного поля (от -8 до -10 м. д. в алкил-, хлор-, бром-, алкилтиоацетиленфосфонатах), несколько смещаясь в сторону слабого поля при наличии донорных заместителей у тройной связи ($-3,5 \div -3,7$ м. д. в алкокси- и $-2,8 \div -2,2$ м. д. в диалкиламиноацетиленфосфонатах). В ацетиленовых окисях фосфинов резонанс ядер ^{31}P наблюдается в области $+7 \div +9$ м. д. (относительно 85%-ной H_3PO_4).

Химические сдвиги ацетиленовых атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C ацетиленовых фосфонатов меняются в зависимости от заместителей у атомов фосфора и углерода C(2). Эти сигналы легко идентифицируются благодаря существенному различию в величинах констант $J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}}$. 2-Гетерозамещенные ацетиленфосфонаты характеризуются следующими параметрами ЯМР ^{13}C [12, 17]:

Соединение	$\delta_{\text{C}(1)}$	$\delta_{\text{C}(2)}$	$J_{\text{C}(1)-\text{P}}$	$J(-\text{P})$
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CBr}$	54,04	75,88	302,4	56,6
$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CCl}$	57,49	74,56	300,3	56,7
$(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CCl}$	66,71	62,15	296,7	52,0
$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CSEt}$	82,10	90,00	284,0	71,3
$(\text{PrO})_2\text{P}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CNMe}_2$	48,01	63,89	320,2	39,1

Ацетиленовые фосфонаты характеризуются значительными электрическими дипольными моментами. Анализ по аддитивной схеме указывает на поляризацию системы, вызывающую появление дополнительного вклада $0,7\text{—}1,0$ Д, направленного в сторону фосфорсодержащей группировки [48, 50].

Галогенацетилены с атомом галогена у тройной связи, в особенности содержащие в качестве второго заместителя у ацетиленовой группы ненасыщенные, ароматические группировки или гетероатом, активно вступают в перегруппировку Арбузова с образованием ацетиленфосфонатов. Эта реакция представляет собой наиболее общий путь синтеза разнообразных ранее недоступных высоконепредельных соединений фосфора. Особый интерес представляет перегруппировка с участием дигалогенацетиленов, приводящая, в зависимости от условий, к образованию ацетилендифосфонатов или галогенацетиленфосфонатов. Последние способны участвовать в реакциях замещения галогена с сохранением тройной связи.

Реакции ацетиленфосфонатов с участием тройной связи дают возможность синтезировать разнообразные непредельные и насыщенные функциональные производные фосфорорганических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ионин Б. И., Петров А. А. Ж. общ. химии, 1962, т. 32, с. 2387.
2. Miller S. I., Dickstein J. I. Acc. Chem. Res., 1976, v. 9, p. 358.
3. Ионин Б. И., Петров А. А. Ж. общ. химии, 1963, т. 33, с. 2683.
4. Ионин Б. И., Лебедев В. Б., Петров А. А. Докл. АН СССР, 1963, т. 152, с. 1354.
5. Ионин Б. И., Петров А. А. Ж. общ. химии, 1965, т. 35, с. 1917.
6. Peiffer G., Guillemonat A., Traynard J.-C., Faure M. Compt. rend., 1969, v. 268c, p. 358.
7. Sturtz G., Charrier C., Normant H. Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 1707.
8. Ионин Б. И., Боголюбов Г. М., Петров А. А. Успехи химии, 1967, т. 36, с. 1917.
9. Завгородний В. С., Ионин Б. И., Петров А. А. Ж. общ. химии, 1967, т. 36, с. 949.
10. Burt D. W., Simpson P. J. Chem. Soc., C, 1969, p. 2273.
11. Seyferth D., Paetsch J. D. H. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 1483.
12. Гарибина В. А., Догадина А. В., Захаров В. И., Ионин Б. И., Петров А. А. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 1964.
13. Ионин Б. И. Труды V Всесоюзн. конф. «Химия и применение фосфорорганических соединений», М.: Наука, 1974.
14. Kyba E. P., Rines S. P., Owens P. W. Tetrahedron Letters, 1981, v. 20, p. 1745.
15. Fujii A., Miller S. I. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 3694.
16. Simpson P., Burth D. W. Tetrahedron Letters, 1970, p. 4799.
17. Гарибина В. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1981.
18. Liu R.-R., Miller S. I. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 1602.
19. Fluck E., Kazenwadel W. Z. Naturforsch., 1976, B. 31b, S. 172.
20. Dickstein J. I., Miller S. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 2168.
21. Hoffmann H., Förster H. Tetrahedron Letters, 1964, p. 983.
22. Ионин Б. И., Машляковский Л. Н., Игнатъев В. М., Захаров В. И., Догадина А. В., Петров А. А. Труды VI Юбилейной конференции по химии фосфорорганических соединений. Киев, 1981.
23. Ионин Б. И., Брель В. К., Леонов А. А., Беляева Т. В., Гарибина В. А., Догадина А. В., Петров А. А. Тезисы докладов VII Всесоюзн. конф. по химии фосфорорганических соединений. Ленинград, 1982.
24. Догадина А. В., Мингалева К. С., Ионин Б. И., Петров А. А. Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 2186.
25. Догадина А. В., Нечаев Ю. Д., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1971, т. 41, с. 1662.
26. Игнатъев В. М., Ангелов Х. М., Ионин Б. И., Голубков С. В., Вершинин П. В., Петров А. А. Авт. свид. СССР, № 525699 (1976); Бюл. изобр., 1976, № 31.
27. Ионин Б. И., Петров А. А. Ж. общ. химии, 1964, т. 34, с. 1174.
28. Игнатъев В. М., Тимофеева Т. Н., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1969, т. 39, с. 2439.
29. Пудовик А. Н., Аладжева И. М. Там же, 1963, т. 33, с. 707.
30. Issleib K., Harzfeld G. Chem. Ber., 1962, B. 95, S. 268.
31. Cabelli D. E. и др. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 3290.
32. Kyba E. P., Huemuller H. (цит. по [31]).
33. Мингалева К. С. и др. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 103.
34. Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1965, т. 35, с. 2255.
35. Гарибина В. А. и др. Там же, 1979, т. 49, с. 2385.
36. Леонов А. А. и др. Там же, 1983, т. 53, с. 233.
37. Тимофеева Т. Н. и др. Докл. АН СССР, 1969, т. 189, с. 1052.
38. Пудовик А. Н. и др. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 1683.
39. Saunders B. C., Simpson P. J. Chem. Soc., C, 1963, p. 3351.
40. Chatta M. S., Aguiar A. M. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 2908.
41. Круглов С. В., Ионин Б. И., Петров А. А. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 2650.
42. Dupre M. Compt. rend., 1973, v. 277c, p. 891.
43. Hayens W., Bos H. J. T., Arens J. F. Rec. trav. chim., 1973, v. 42, p. 762.
44. Гарибина В. А., Догадина А. В., Ионин Б. И., Петров А. А. Авт. свид. СССР, 761475 (1978). Бюл. изобр., 1980, № 33.
45. Гарибина В. А., Догадина А. В., Ионин Б. И., Петров А. А. Авт. свид. СССР, 777038 (1978); Бюл. изобр., 1980, № 41.
46. Heydt H., Regits M. Lieb. Ann. Chem., 1977, S. 1766.
47. Хусаинова Н. Г., Пудовик А. Н. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1507.
48. Мингалева К. С., Ионин Б. И., Петров А. А. Ж. общ. химии, 1968, т. 38, с. 560.
49. Maier I. Пат. США 3925455; С. А., 1976, v. 85, P5886.
50. Ишмаева Э. А. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1678.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета