

УДК 547.241

## Р-ГЕТЕРОЗАМЕЩЕННЫЕ ИЛИДЫ ФОСФОРА

*Колодяжный О. И., Кухарь В. П.*

Систематизированы и обобщены литературные данные по способам получения и свойствам илидов, содержащих различные гетероатомы у атома фосфора Р=С-группы.  
Библиография — 134 ссылки.

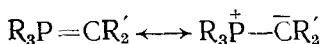
## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1903
II. Методы синтеза . . . . .	1904
III. Свойства . . . . .	1916

## I. ВВЕДЕНИЕ

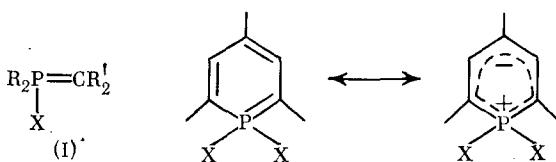
Интерес к химии илидов фосфора обусловлен большим теоретическим и практическим значением этих реакционноспособных соединений [1, 2]. Фосфониевые илиды широко применяются в лабораторном и промышленном синтезе олефинов по Виттигу, используются при получении напряженных циклоалканов, макроциклов, циклических диенов, комплексов тяжелых металлов [3—10].

По своему строению фосфорилиды являются карбанионами, стабилизованными соседней фосфониевой группировкой [1]:



Устойчивость и реакционная способность фосфорилидов в значительной степени зависит от заместителей R', находящихся у карбанионного центра. Варьируя эти заместители, можно получать всевозможные типы С-замещенных илидов фосфора, обладающих исключительно разнообразными свойствами [1—10]. Однако существенное влияние на свойства илидов оказывают и заместители R у фосфониевого центра. Особенно интересными, часто необычными свойствами обладают илиды, содержащие у фосфора гетероатомы; химию этих соединений начали исследовать лишь в последние годы. Основным результатам, достигнутым в синтезе и изучении свойств Р-гетерозамещенных илидов фосфора (I) и опубликованным в печати (по 1983 г.), посвящен настоящий обзор.

В обзоре рассматриваются ациклические Р-гетерозамещенные илиды фосфора. Илиды, содержащие связь Р=С в цикле, в частности  $\lambda^5$ -фосфорины, подробно не обсуждаются, так как эти соединения обладают специфическими химическими свойствами, мало похожими на свойства ациклических фосфорилидов.



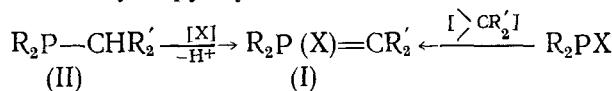
X = Cl, Br, RS, R<sub>2</sub>P, R<sub>3</sub>Si, RO, HO, R<sub>2</sub>N, RNH, H

Для Р-гетерозамещенных  $\lambda^5$ -фосфоринов характерны реакции электрофильтрального замещения в положение С(4), сравнимые с аналогичными реакциями других электрообогащенных ароматических систем, например диметиланилина. Они имеют очень низкую основность и нуклеофиль-

ность, образуют стабильные радикалы, дают устойчивые  $\pi$ -комплексы с солями тяжелых металлов и т. д. [11]. Физико-химические исследования, подтверждающие своеобразие электронного строения  $\lambda^5$ -фосфоринов, все же позволяют рассматривать их как илиды, у которых отрицательный заряд карбанионной части делокализован по кольцу [12, 13].

## II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Существует несколько методов синтеза Р-гетерозамещенных илидов. Чаще всего эти соединения получают с помощью «окислительного илидирования» соединений трехвалентного фосфора. Под термином «окислительное илидирование» подразумеваются превращения, в результате которых повышается координационное число трехвалентного атома фосфора и образуется связь  $P^{IV} \equiv C$  [14]. В зависимости от строения исходных соединений трехвалентного фосфора их илидирование можно проводить двумя путями: либо вводить заместитель X к атому фосфора соединения (II), с одновременным депротонированием атома  $\alpha$ -углерода, либо к атому фосфора X-замещенного фосфина тем или иным образом вводить алкилиденовую группу:



Остальные методы синтеза, в частности дегидрогалогенирование фосфониевых солей, превращение одних Р-гетерозамещенных илидов фосфора в другие, используются лишь в отдельных случаях, но иногда имеют преимущество перед «окислительным илидированием».

### 1. «Окислительное илидирование» СН-кислот трехвалентного фосфора

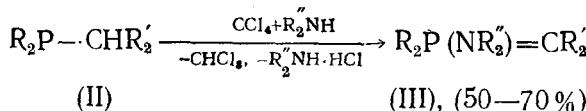
Наиболее гибким и общим подходом к синтезу Р-гетерозамещенных илидов следует считать «окислительное илидирование» третичных фосфинов и фосфонитов (II), содержащих подвижный атом водорода у  $\alpha$ -атома углерода и представляющих собой СН-кислоты трехвалентного фосфора [14—16]. Легко илидируются соединения (II), содержащие у  $\alpha$ -атома углерода электроноакцепторные заместители R', повышающие подвижность атомов водорода и стабилизирующие илидную функцию. Однако в ряде случаев удается успешно илидировать и такие слабые СН-кислоты, как, например, триалкилфосфины. СН-кислоты трехвалентного фосфора являются углеродными аналогами OH-кислот трехвалентного фосфора [14—20] и могут превращаться в илиды, подобно тому как OH-кислоты трехвалентного фосфора образуют соединения с P=O-группой. В частности, СН-кислоты трехвалентного фосфора вступают во взаимодействия, напоминающие характерные для диалкилфосфитов реакции Аттертона — Тодда, Михаэлиса — Беккера и др. Некоторые из алкилфосфинов типа (II) изомеризуются в илиды с P—H-связью, аналогичные прототропным P(O)H-формам OH-кислот трехвалентного фосфора, что еще больше подчеркивает подобие этих типов фосфорорганических соединений [18]:



#### а) Реакции соединений (II) с тетрагалогенидами метана

Третичные фосфины и фосфониты (II), содержащие у  $\alpha$ -углерода акцепторные заместители, илидируются при взаимодействии с четыреххлористым углеродом и алкиламиналами, анилином или аммиаком [15, 16, 19—22]. Превращение моделирует реакцию Аттертона — Тодда, в соответствии с которой диалкилфосфиты реагируют с  $CCl_4$  и алкиламиналами, образуя амиды фосфорной кислоты [23]. Взаимодействие соединений (II) с  $CCl_4$  и алкиламиналами, а также с аммиаком, легко протекает в эфире при  $0^\circ C$ , однако реакцию с анилином, виду его невысокой основности, необходимо проводить в присутствии триэтиламина. Метод

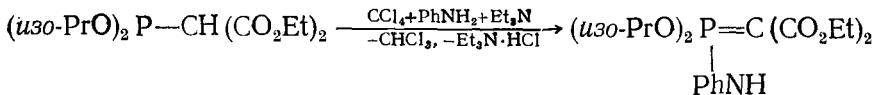
использует доступные исходные вещества и позволяет широко варьировать заместители при фосфоре и углероде группы  $P=C$ :



$R = Et, iso-Pr, Ph, EtO, iso-PrO; CR'_2 = CHCO_2Et, CPhCO_2Me,$

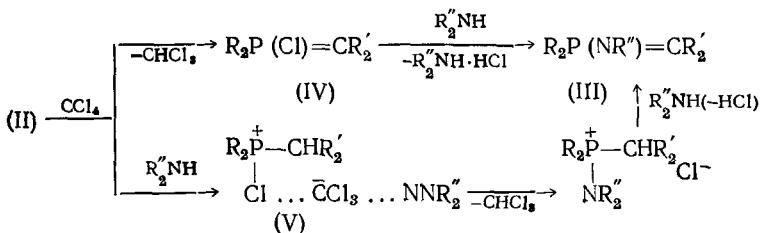
$C(CO_2Me)_2, CHSO_2CF_3, C(SO_2Ph)_2; NR''_2 = NH_2, NHMe,$

$NHPr-iso, NMe_2, NEt_2$

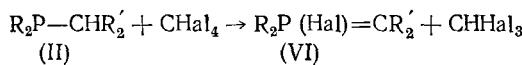


Соединения (II) превращаются в илиды (III) через промежуточное образование  $P$ -галогенилидов (IV) [15, 20] или через комплекс (V) [21]. В зависимости от условий проведения реакции реализуется первое или второе направление (схема 1).

Схема 1



В отсутствие аминов соединения (II) реагируют с  $CHal_4$ , образуя илиды с атомом галогена при фосфоре [14, 16, 24—30]:



$R=Et, iso-Pr, trim-Bu, Ph, EtO, iso-PrO, Me_2N, Et_2N;$

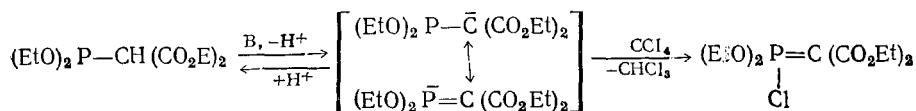
$CR'_2=CH_2, CHMe, CHPr, CHPr-iso, CHSiMe_3, CHSMe, CPh_2,$

флуоренилиден, циклопентадиенилиден,  $C(SiMe_3)_2$ ,

$CPhSiMe_3, C(CO_2Me)_2, C(CO_2Et)_2, C(SO_2Ph)_2, CHSO_2CF_3;$

$Hal=Cl, Br$

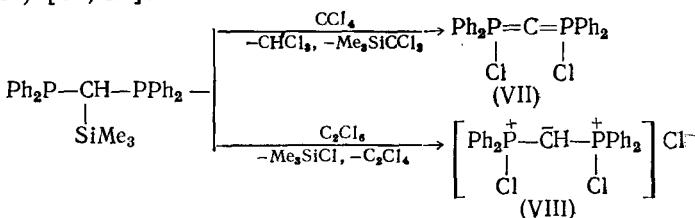
Взаимодействие триалкилфосфинов с четыреххлористым углеродом легко протекает при охлаждении до температуры ниже  $0^\circ C$ ; менее нуклеофильные фосфониты реагируют с четыреххлористым углеродом и превращаются с заметной скоростью в  $P$ -хлорилиды только в присутствии триэтиламина, обладающего каталитическим действием [14]:



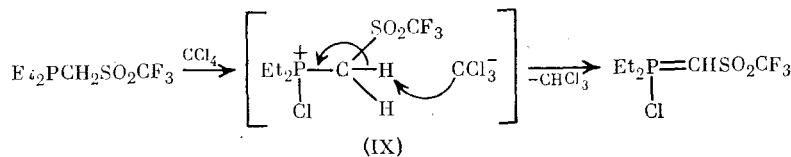
Однако с очень активным четырехбромистым углеродом фосфониты образуют  $P$ -бромилиды и без триэтиламина при  $-70^\circ$  [14]. Выходы  $P$ -галогенилидов (VI) обычно высокие.

Интересные возможности появляются с введением к  $\alpha$ -углероду соединений (II) триметилсилильной группы. Так, триметилсилил-*бис*(дифенилфосфино)метан при взаимодействии с четыреххлористым углеродом в результате элиминирования триметилсилитрибромметана и хлороформа, образует карбодифосфоран (VII), а с гексахлорэтаном дает

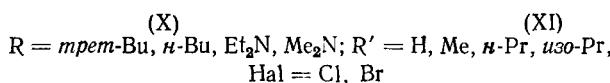
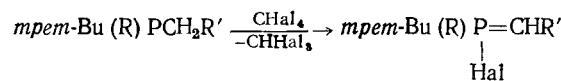
илид (VIII) [31, 32]:



Соединения (II) превращаются в Р-галогенилиды благодаря наличию у  $\alpha$ -углерода подвижного атома водорода, вследствие чего анион  $\text{CHAl}_3^-$  легко депротонирует образующуюся на промежуточной стадии квазифосфониевую соль (IX). Электроноакцепторные заместители у  $\alpha$ -углерода, увеличивающие подвижность атома водорода, способствуют образованию Р-галогенилидов [14]:



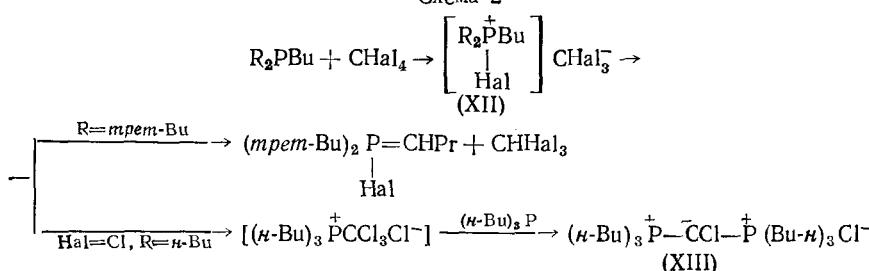
Однако и такие слабые СН-кислоты, как триалкилфосфины, удается превращать в Р-галогенилиды, если у атома фосфора находятся объемистые заместители [28, 29]:



Образующиеся при этом «нестабилизированные» Р-галогенилиды (XI) чрезвычайно активны и используются для синтеза ряда интересных фосфорорганических соединений.

Стерически-незатрудненные третичные фосфины, например  $\text{Me}_3\text{P}$  или  $\text{n-Bu}_3\text{P}$ , при взаимодействии  $\text{CCl}_4$  не образуют Р-хлоридов, а дают фосфоранфосфониевые соли (XIII) [33]. Напротив, содержащие трет-бутильную группу третичные фосфины при взаимодействии с тетрагалогенидами углерода количественно превращаются в Р-галогенилиды [28]. Влияние пространственного экранирования атома фосфора на направление реакции третичных фосфинов с тетрагалогенидами углерода объясняется приведенной ниже схемой 2.

Схема 2

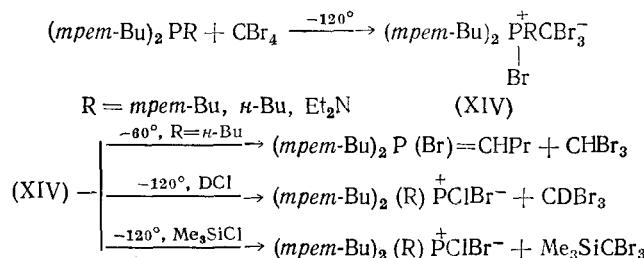


При взаимодействии третичного фосфина с  $\text{CHAl}_4$  образуется ионная пара (XII), превращение которой может происходить в двух направлениях: через нуклеофильную атаку  $\text{CHAl}_3^-$  на фосфониевый катион (анионный обмен) или через депротонирование  $\alpha$ -атома углерода. Пространственные препятствия у атома фосфора, создаваемые трет-бутильными группами, затрудняют взаимодействие  $\text{CHAl}_3^-$  с фосфониевым катионом, вследствие чего депротонирование  $\alpha$ -атома углерода становится преоб-

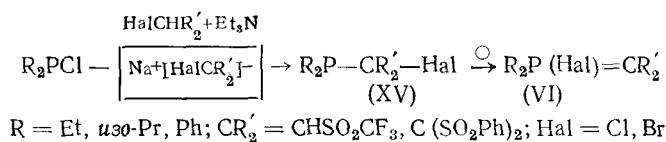
ладающим процессом. Схема подтверждается экспериментальными наблюдениями [28].

При взаимодействии стерически-затрудненных третичных фосфинов с четырехбромистым углеродом при  $-120^{\circ}$  образуются ярко-оранжевые твердые вещества — бромфосфонийтирибромметаниды (XIV) [28]. Они существуют при очень низкой температуре, а при повышении температуры до  $-90 \div -60^{\circ}$  количественно превращаются в Р-бронилиды. Устойчивость этих необычных соединений несомненно определена пространственным влиянием трет-бутильных групп, находящихся у фосфонийного катиона. Ионные пары этого типа образуются и при взаимодействии стерически-незатрудненных третичных фосфинов с тетрагалогенидами метана. Однако в этом случае они являются короткоживущими интермедиатами и могут быть «перехвачены» протонодонорными реагентами только в момент образования [34].

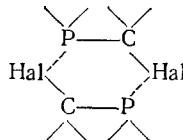
Вывод о строении бромfosфонийтрибромметанидов (XIV) был сделан на основании изучения их химических превращений [28]. Реакции с хлористым дейтерием и триметилхлорсиланом убедительно доказывают наличие аниона  $\text{CBr}_3^-$ :



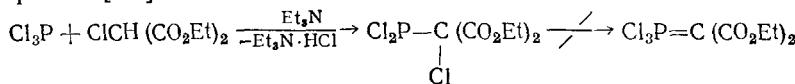
б)  $\alpha$ -Галогеналкилфосфин-Р-галогенилидная перегруппировка  $\alpha$ -Галогеналкилфосфины (XV), образующиеся при взаимодействии хлорангидридов фосфинистой кислоты с галогенсульфонилметанами, легко перегруппировываются в Р-галогенилиды (VI) [21, 35]:



В результате миграции атома галогена от  $\alpha$ -углерода к фосфору ( $C \rightarrow P$ -галогенотропный сдвиг) повышается координационное число атома фосфора и образуется связь  $P=C$ , т. е. осуществляется «окислительное илидирование».  $\alpha$ -Галогеналкилфосфин (XV) содержит «позитированный» галоген, на который может быть направлена нуклеофильная атака трехвалентного атома фосфора, что приведет к отрыву галогена от углерода. Вполне вероятно, что передача галогена от углерода к фосфору протекает через шестичленное переходное состояние:

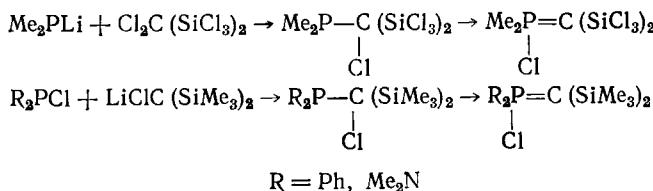


Электроноакцепторные заместители у атома фосфора, уменьшающие его нуклеофильность, в частности атомы галогенов, препятствуют перегруппировке [36]:



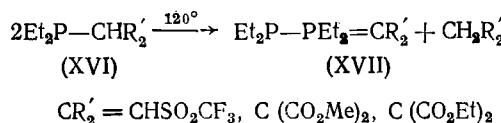
$\alpha$ -Галогеналкилфосфин-Р-галогенилидная перегруппировка впервые была обнаружена на примере соединений, содержащих сульфонильные

группы у  $\alpha$ -атома углерода [21, 35]. Однако впоследствии было показано, что и некоторые кремнийсодержащие  $\alpha$ -хлоралкилфосфины легко перегруппировываются в Р-хлорилиды [37, 38]:



в) Диспропорционирование третичных фосфинов с подвижным атомом водорода у  $\alpha$ -углерода

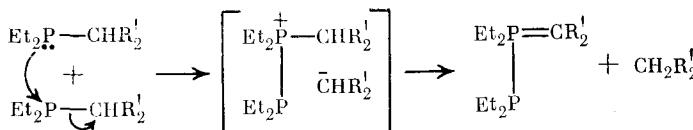
Соединения трехвалентного фосфора с подвижным атомом водорода у  $\alpha$ -углерода обладают отчетливо выраженной склонностью превращаться в фосфорилиды. Так, диэтил-бис(алкоксикарбонил)метилфосфины и диэтилтрифторметилсульфонилметилфосфин при нагревании диспропорционируют с образованием илидов (XVII), содержащих связь фосфор—фосфор [14, 39]:



Диспропорционирование соединений (XVI) — равновесный процесс. При нагревании с одновременным удалением из сферы реакции образующегося нефосфорилированного компонента  $\text{CH}_2\text{R}'_2$  равновесие полностью смещается в сторону Р—P-илидов (XVII). Без нагревания и удаления  $\text{CH}_2\text{R}'_2$  диспропорционирования соединений (XVI) не происходит.

Образование Р—P-илидов (XVII) объясняет схема 3, учитывающая высокую лабильность Р—C-связи соединений (XVI):

Схема 3

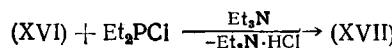


Эта лабильность обусловлена эффективной стабилизацией электроноакцепторными заместителями R', образующегося при разрыве P—C-связи карбаниона  $\text{CHR}'_2$ , который становится способным выполнять роль легко уходящей группы. Соединения (XVI) расщепляются по Р—C-связи под действием спиртов, воды, кетоенолов, тиолов и др. [14].

Строение Р—P-илидов (XVII) подтверждено спектральными данными. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  илидов (XVII) присутствует двойной дублет сигналов, принадлежащих трех- и четырехкоординированным атомам фосфора. Величина константы  $J_{\text{PP}} = 270-280$  Гц отвечает спин-спиновому взаимодействию ядер фосфора связи  $\text{P}^{\text{IV}}-\text{P}^{\text{III}}$ .

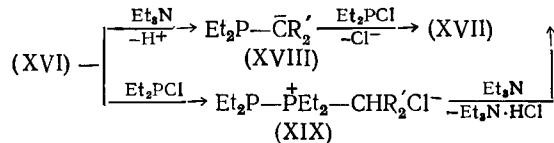
г) Реакции СН-кислот трехвалентного фосфора и их карбанионов с хлорсодержащими электрофилами

Соединения трехвалентного фосфора (XVI), содержащие подвижный атом водорода у  $\alpha$ -углерода, образуют Р—P-илиды (XVII) также при взаимодействии с диэтилхлорфосфином в присутствии триэтиламина [14, 20, 40]. Реакцию проводят в эфире при  $0 \div +10^\circ$ :

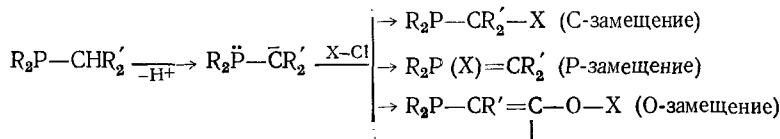


Удобным способом получения Р—Р-илидов (XVII) является реакция малонового эфира или трифторметилсульфонилметана с двумя эквивалентами диэтилхлорfosфина в присутствии избытка триэтиламина [14, 39]. Третичные фосфины (XVI), образующиеся на промежуточной стадии, могут быть получены с хорошими выходами, если исходные реагенты брать в соотношении 1 : 1 [14, 25, 40, 41].

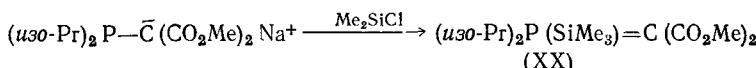
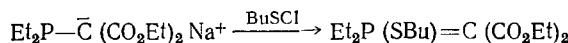
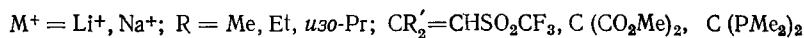
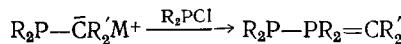
Р—Р-илиды (XVII), по-видимому, образуются в результате Р-fosфорилирования  $\alpha$ -фосфинкарбаниона (XVIII). Однако не исключена и электрофильная атака диэтилхлорfosфина на трехвалентный атом fosфора третичного фосфина (XVI) с последующим дегидрохлорированием образующейся при этом соли фосфония (XIX) под действием триэтиламина:



$\alpha$ -Фосфинкарбанионы (XVIII), которые получают депротонированием алкилфосфинов различными основаниями (литийалкилами [20, 42—45], бис(триметилсилил)амидом натрия [46], гидридом натрия [47], даже алкиламиналами [48]), в ряде случаев могут быть превращены в Р-гетерозамещенные илиды фосфора. В принципе,  $\alpha$ -фосфинкарбанионы могут давать с хлорсодержащими электрофилами продукты замещения и по углероду, и по фосфору, а при наличии у карбанионного центра С=O-группы и продукты замещения по кислороду:

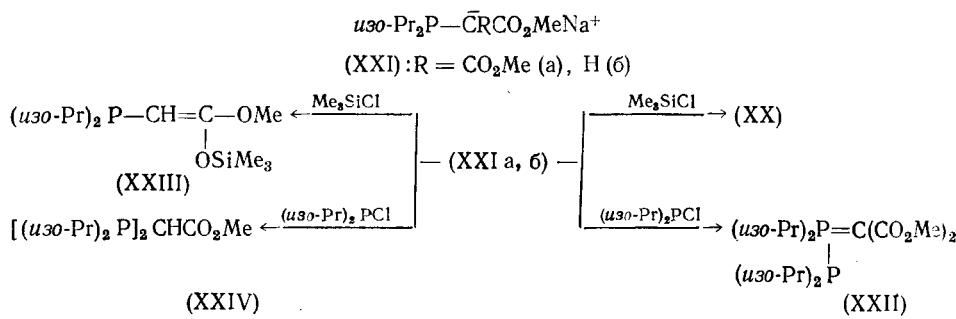


Направление реакции амбидентных  $\alpha$ -фосфинкарбанионов с хлорсодержащими электрофилами (алкилгалогенидами, хлоридами трехвалентного фосфора, сульфенхлоридами, триметилхлорсиланом) определяется кинетическими и термодинамическими факторами и в первую очередь зависит от строения исходных реагентов. Наличие у  $\alpha$ -атома углерода электроноакцепторных групп  $CO_2R$ ,  $SO_2R$ ,  $Me_2P$ , стабилизирующих илидную функциональную группу, благоприятствует образованию продуктов замещения по фосфору — илидов с Р—Р-, Р—S-, Р—Si-связями [16, 20, 25, 47, 49—51]:

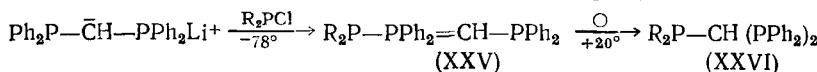


Влияние электроноакцепторных заместителей на направление реакции  $\alpha$ -фосфинкарбанионов с хлорсодержащими электрофилами демонстрируется следующим примером. Карбанион (XXIa), содержащий две метоксикарбонильных группы, реагирует с *изо*- $Pr_2PCl$  и  $Me_2SiCl$ , образуя илиды (XX), (XXII) [47], тогда как карбанион (XXIб) с одной метоксикарбонильной группой дает лишь продукты С- и О-замещения (XXIII), (XXIV) [52]. Стабилизация продуктов Р-замещения только

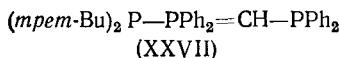
одной группой  $\text{MeO}_2\text{C}$  в последнем случае является недостаточной.



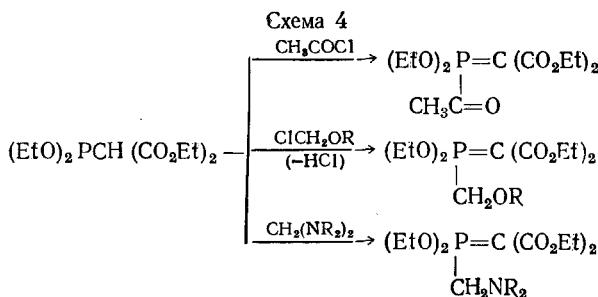
При взаимодействии *bis*(дифенилфосфино)метиллития с диалкильхлорфосфинами при  $-78^\circ$  образуется Р—Р-ирид (XXV), который при повышении температуры до  $+20^\circ$  перегруппировывается в *tris*-фосфинометан (XXVI) [49]. Очевидно, в условиях кинетического контроля образуется менее устойчивый продукт Р-замещения, который затем превращается в термодинамически более выгодный продукт С-замещения:



Стерические препятствия затрудняют перегруппировку в *тристофосфинометан*, благодаря чему Р—Р-илид (XXVII) был выделен в индивидуальном состоянии [49]:



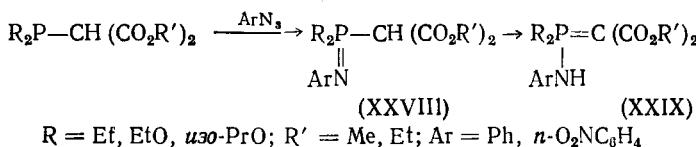
Диэтил-бис(этоксикарбонил)метилfosфонит легко образует илиды при взаимодействии с хлористым ацетилом в присутствии оснований [53, 54], с  $\alpha$ -хлорэфирами в условиях реакции Арбузова [55], а также с аминометиленами в условиях реакции Кабачника — Филдса [56] (схема 4).



д) Прототропные превращения фосфорилированных СН-кислот

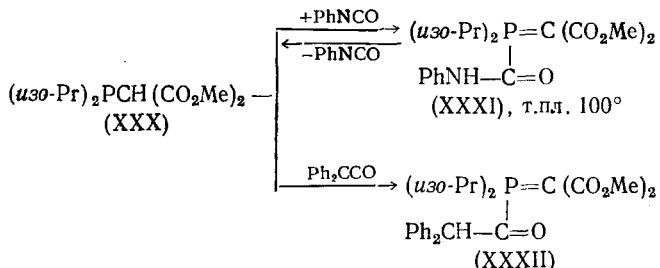
Использование соединений трехвалентного фосфора, содержащих подвижный атом водорода у  $\alpha$ -углерода, позволяет реализовать широкие возможности их превращения в илиды в результате реакций, включающих прототропные перегруппировки.

Иминирование бис(алкоксикарбонил)метилfosфинов и аналогичных фосфонитов арилазидами по Штаудингеру дает фосфазосоединения (XXVIII), которые легко перегруппировываются в илиды (XXIX) с RNH-группой у атома фосфора [41, 57—59] (о фосфазо-илидной тautomerии см. раздел III.4):



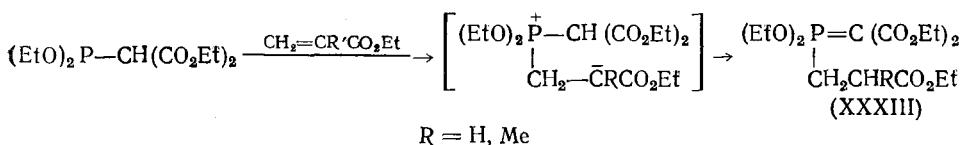
Движущей силой этой перегруппировки является стремление системы образовать наименее «кислую» таутомерную форму.

Фенилизоцианат и дифенилкетен легко присоединяются к третично-му фосфину (XXX). Реакция протекает с образованием Р-ацилзаме-щенных илидов (XXXI), (XXXII) [25]:



В кристаллическом состоянии илид (XXXI) устойчив, однако, в растворах диссоциирует на исходные соединения. При охлаждении или удалении растворителя илид (XXXI) вновь выделяется из раствора в кристаллическом виде.

Диэтил-бис(этоксикарбонил)метилфосфонит реагирует с эфирами акриловой и метакриловой кислот в условиях реакции Пудовика с образованием илидов (XXXIII) [60]:



Отмечается, что в присутствии щелочных катализаторов выходы илидов увеличиваются и реакция ускоряется.

## 2. Введение алкилиденовой группы в соединения трехвалентного фосфора

Р-гетерозамещенные илиды фосфора образуются при взаимодействии производных кислот трехвалентного фосфора с различными соединениями — источниками замещенного метиленового фрагмента. Такими источниками могут быть карбены, карбеноиды, различные соединения с активированными кратными связями.

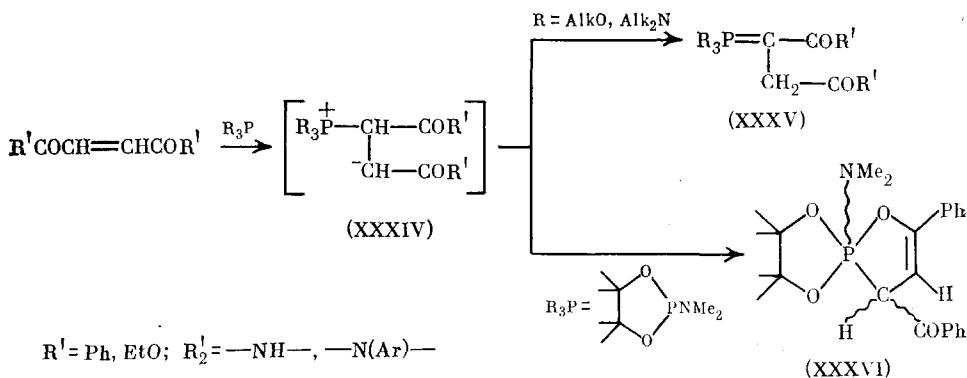
### а) Реакция соединений трехвалентного фосфора с алкенами и алкинами

Соединения с активированной кратной связью легко реагируют с соединениями трехвалентного фосфора и образуют в ряде случаев фосфорилиды. Нуклеофильная атака атома P(III) на электрононенасыщенный атом углерода активированной кратной связи дает очень реакционноспособный бетаин (XXXIV), который легко перегруппировывается в илид. Условием такой перегруппировки является достаточная подвижность  $\alpha$ -атома водорода. При наличии электроноакцепторной карбонильной группы перегруппировка бетаина (XXXIV) в его менее «кислую» прототропную форму — илид (XXXV) осуществляется легко. Так, амиды и эфиры кислот трехвалентного фосфора присоединяются к маленинимидам [61–63], эфиру фумаровой кислоты [64], транс-дибензилэтилену [65] с образованием илидов (XXXV).

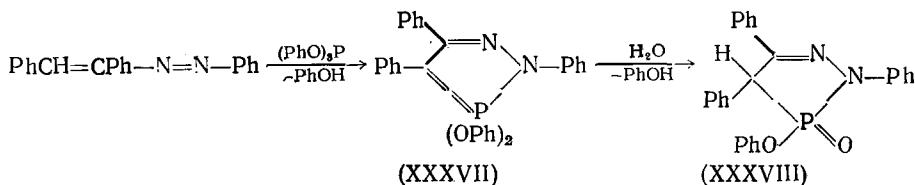
Однако наличие пятичленного диоксафосфоланового цикла благоприятствует циклизации бетаина (XXXIV) в фосфоран (XXXVI) [64] (схема 5).

Илид с феноксильными группами при фосфоре (XXXVII) был получен в результате [1+4]-циклоприсоединения трифенилфосфита к сопряженному азоалкену [66]. Химический сдвиг  $\delta_p = +43,7$  м. д. исключает структуру соединения с пентакоординированным фосфором. Илид

Схема 5

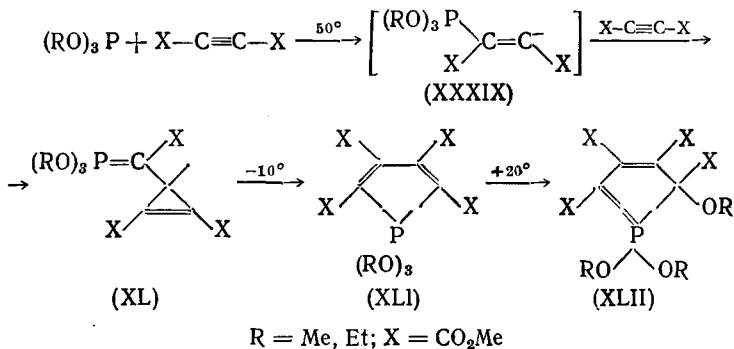


(XXXVII) очень гигроскопичен и образуется в виде бесцветного твердого продукта лишь при полном удалении следов влаги из реакционной смеси. В присутствии влаги илид мгновенно превращается в диазофосфол (XXXVIII):



Интересно протекает реакция производных ацетилендикарбоновой кислоты с эфирами и амидами кислот трехвалентного фосфора. Так, взаимодействие метилового эфира этой кислоты с триалкилfosфитами приводит к образованию циклических илидов (XLII), содержащих алcoxильные группы у фосфора [67, 68]. Изучение реакции при низкой температуре с помощью ЯМР показало, что сначала образуется бетаин (XXXIX), который при взаимодействии со второй молекулой ацетилендикарбоксилата дает илид (XL) с циклопропенильной группой у  $\alpha$ -атома углерода. Этот илид существует при  $-50^\circ$ , а при повышении температуры до  $-10^\circ$  перегруппировывается в фосфоран (XLI), строение которого подтверждено спектром ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\delta_p = -37,4$  м. д.). При  $+20^\circ$  фосфоран превращается в циклический илид (XLII) [67, 68] по схеме 6.

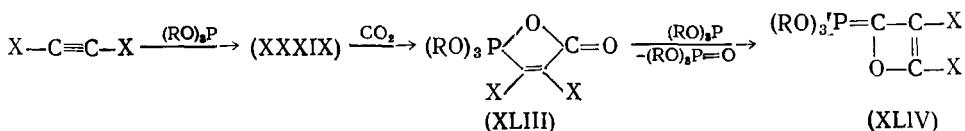
### Схема 6



Илиды (XLII) были получены в виде кристаллических веществ и их строение убедительно подтверждено спектроскопическими исследованиями.

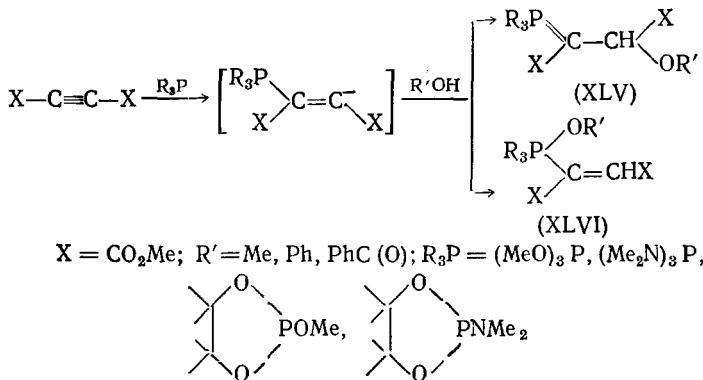
Бетаин (XXXXIX) взаимодействует с двуокисью углерода, образуя фосфоран (XLIII), ( $\delta_p = -53,8$  м. д.), который устойчив при низкой температуре, но при  $+20^\circ$  реагирует со второй молекулой триалкилфосфита,

отдает ей атом кислорода и превращается в илид (XLIV) [69]:

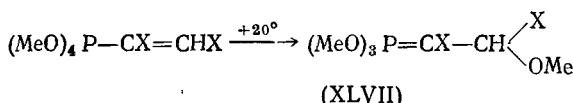


В присутствии гидроксилсодержащих реагентов реакция эфира ацетилендикарбоновой кислоты с фосфитами приводит к образованию илидов или фосфоранов. Ациклические фосфиты дают илиды (XLV), пятичленные циклические фосфиты дают фосфораны (XLVI) [70–72] (схема 7).

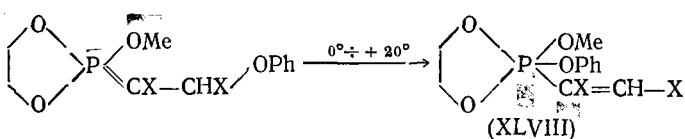
### Схема 7



С помощью спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  наблюдали интересные переходы между илидной и фосфорановой структурами, направление которых зависит от заместителей R при фосфоре и от природы протонодонорного реагента. Перегруппировку илида в фосфоран обнаружили при взаимодействии триметилфосфита с эфиром ацетилендикарбоновой кислоты в присутствии «улавливающего реагента» — метанола. При  $-40^\circ$  в реакционной смеси регистрируют фосфоран, который при  $+20^\circ$  превращается в илид [73]:

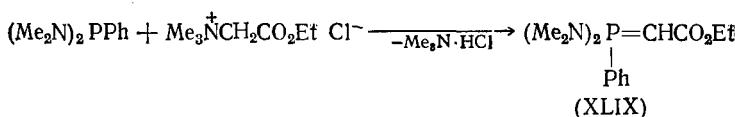


И, наоборот, реакция ацетилендикарбоксилата с циклическими фосфитами и фенолом при низкой температуре дает илид, который выше 0° перегруппировывается в фосфоран (XLVIII):



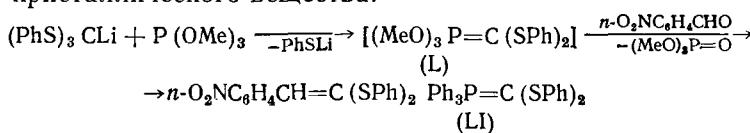
б) Другие способы введения метиленовой группы в соединения трехвалентного фосфора

Описан единственный пример получения этоксикарбонильного илида (**XLIX**) вытеснением триметиламина аминофосфином из четвертичной аммониевой соли [74]:

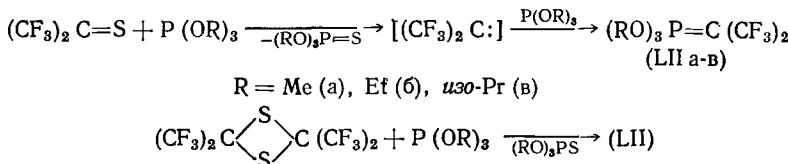


Имеется сообщение об образовании триметоксифосфониевого илида ( $L$ ) при взаимодействии *tris*(фенилтио)метиллития с триметилfosфи-

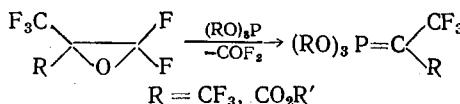
том [75]. Илид (L) не удалось выделить в индивидуальном состоянии, но его образование было доказано при помощи реакции Виттига. В аналогичных условиях трифенилфосфониевый илид (LI) получен в виде чистого кристаллического вещества:



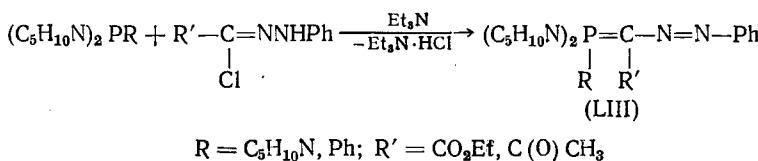
Соединения трехвалентного фосфора реагируют с некоторыми тиокетонами и их димерами с образованием илидов (LII). Предполагается образование на промежуточной стадии карбена, который затем реагирует со второй молекулой фосфита. Илиды (LII) — устойчивые, перегоняющиеся в вакууме жидкости [76]:



Недавно было показано, что и окиси перфторированных алkenов при взаимодействии с триалкилфосфитами дают илиды [77]:



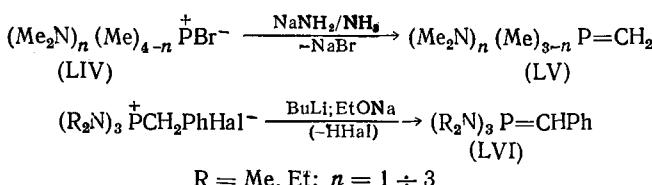
Амиды кислот трехвалентного фосфора реагируют с C-этоксикарбонил- и C-ацетил-N-арилнитрилиминами с образованием устойчивых азометиленфосфониевых илидов (LIII) [78]:



### 3. Синтез илидов из фосфониевых солей

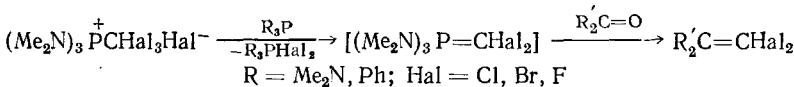
Наиболее простым способом получения фосфорилидов является «солевой метод». Он широко применяется, в частности, при получении диалкиламинофосфониевых илидов.

Фосфониевые соли (LIV) дегидробромируются амидом натрия с образованием илидов (LV), содержащих незамещенную метиленовую группу; они представляют собой бесцветные, сравнительно устойчивые, перегоняющиеся в вакууме жидкости [79]. Бензилиды (LVI) получали обработкой фосфониевой соли бутиллитием или этилатом натрия [80, 81]:

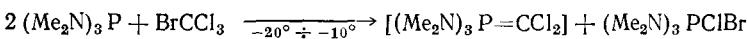


Стабильные илиды, содержащие алcoxикарбонильные или диэтиламинокарбонильные группы при илидном атоме углерода и первичные или вторичные аминогруппы у атома фосфора, получали обработкой соответствующих фосфониевых солей водным раствором щелочи, этилатом натрия или трет-бутилатом калия [80—82].

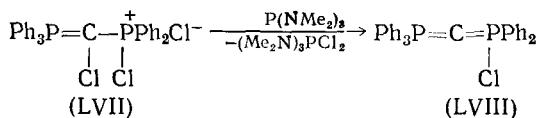
Препартивным методом получения диалкиламинофосфониевых илидов, содержащих дигалогенметиленовую группу, является дегалогенирование тригалогенметилфосфониевых солей под действием трифенилфосфина или *трис*(диметиламида)fosфита [83—85]:



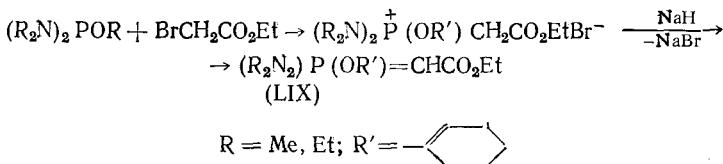
Илиды обычно получают без выделения фосфониевых солей, обрабатывая *трис*(диметиламида)fosфит тетрагалогенидом метана. При этом образуются очень активные илиды, которые легко превращают кетоны в олефины [86—88]:



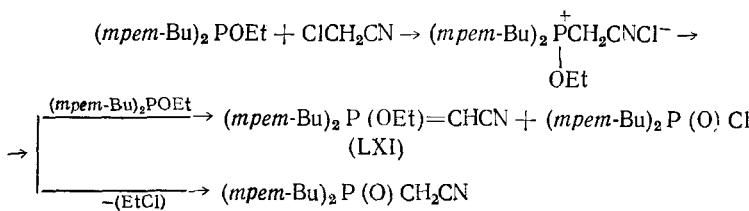
Действием триамида фосфористой кислоты на илид (LVII) получен карбодифосфоран (LVIII) [89]:



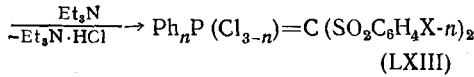
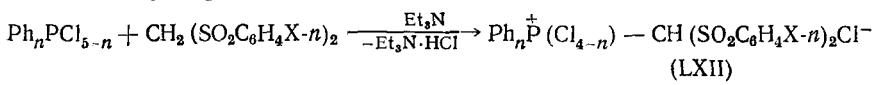
Для синтеза илидов с алcoxильными группами при фосфоре «солевой метод» почти не применяется в связи с неустойчивостью алcoxифосфониевых солей. Редкий пример этого рода описан недавно [90]. Образование илидов (LIX) оказалось возможным благодаря уникальной устойчивости винилоксифосфониевых солей:



При взаимодействии этил-ди-*трет*-бутилфосфинита с хлорацетонитрилом удалось обнаружить среди других продуктов реакции и илид с этоксильной группой при фосфоре (LXI). Предполагается, что промежуточное фосфониевое соединение (LX) дегидрохлорируется фосфинитом в процессе реакции. Одновременно протекает дезалкилирование фосфониевой соли (LX) «по Арбузову» [91]:



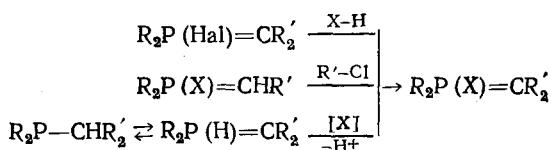
Полихлорфосфораны легко реагируют с *бис*(арилсульфонил)метанами в присутствии триэтиламина. Образующаяся сначала фосфониевая соль (LXII) дегидрохлорируется триэтиламином и превращается с высоким выходом в Р-хлорилид (LXIII) [92]. Реакция препартивно очень проста и позволяет получать илиды как с одним, так и с двумя атомами хлора при фосфоре:



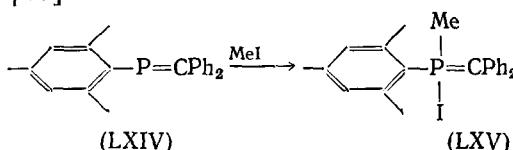
$n = 1, 2; \text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Me}, \text{OMe}$

#### 4. Превращение одних типов фосфорилидов в другие

Широкие возможности для синтеза Р-гетерозамещенных илидов фосфора открывает превращение одних их типов в другие. Так, Р-галогениды легко обменивают свой подвижный атом галогена на различные группы при взаимодействии с нуклеофилами, что позволяет вводить к атому фосфора практически любые заместители [14]. Атомы водорода у илидного атома углерода также легко замещаются на другие заместители при взаимодействии с хлорсодержащими электрофилами [28, 79]. В определенной степени и окислительное илидирование СН-кислот трехвалентного фосфора, если представить их как тautомерные формы РН-илидов, может рассматриваться как превращение одних илидов в другие [26, 27]:



Подробно синтез одних типов Р-гетерозамещенных илидов в другие обсуждается ниже в разделе, посвященном свойствам этих соединений. Чрезвычайно интересным представляется синтез Р-гетерозамещенных илидов из соединений трехвалентного фосфора с Р=С-связью, однако этот метод развития почти не получил. Известен единственный пример превращения ациклического фосфена (LXIV) в илид с атомом иода при фосфоре (LXV) [93]:



### III. СВОЙСТВА

Свойства Р-гетерозамещенных илидов фосфора в значительной степени своеобразны. Гетероатомы у фосфора Р=С-группы изменяют положительный заряд на фосфониевом катионе и влияют на нуклеофильность илидов. В ряде случаев вследствие своей подвижности гетероатомы существенно изменяют поведение илидов в химических реакциях. Поэтому Р-гетерозамещенные илиды приобретают свойства, отсутствующие у трифенилфосфониевых илидов. Р-гетерозамещенные илиды очень реакционноспособны, вступают в большое число интересных превращений и являются ценными исходными веществами для синтеза многих органических соединений.

## 1. Физические и физико-химические свойства

В индивидуальном состоянии Р-гетерозамещенные илиды фосфора — жидкости или кристаллические вещества. Они сильно отличаются между собой по устойчивости. Особенно устойчивы илиды, содержащие у  $\alpha$ -атома углерода электроноакцепторные группы, способные делокализовать отрицательный заряд карбаниона. Например, илиды (LXIII) с арилсульфонильными группами неограниченно долго сохраняются и выдерживают нагревание до 200° [14, 21]. Однако встречаются неустойчивые илиды, существующие только в растворах. «Нестабилизированные» илиды, содержащие незамещенную метиленовую или алкилиденовую группу, очень легко окисляются и гидролизуются на воздухе [28, 79, 81].

Р-гетерозамещенные илиды фосфора исследовались различными спектральными методами. В ИК-спектрах Р-гетерозамещенных илидов частоты колебаний Р=C-групп обнаруживаются в области 1000—

**ТАБЛИЦА 1**

**Химические сдвиги сигналов  $^{31}\text{P}$  в ЯМР-спектрах Р-гетерозамещенных илидов фосфора  $\text{RR}'\text{P}(\text{X})=\text{CR}_3$**

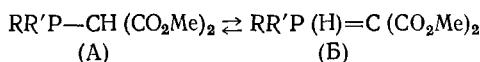
X	R	R'	$\delta_p$ , м. д.	Ссылки
H	Alk	Alk	20—40	[18, 25]
OH	Ph	Ph	47—50	[97, 98]
AlkO	AlkO	AlkO	50—57	[14, 65]
AlkO	Alk	Alk	82—92	[14, 37, 91]
AlkO	Ph	Ph	50—55	[65, 97, 98]
AlkNH	AlkO	AlkO	50—55	[14, 99]
AlkNH	AlkO	AlkO	40—45	[14, 99]
Alk <sub>2</sub> N	AlkO	AlkO	55—60	[14]
Alk <sub>2</sub> N	Alk	Alk	60	[22]
Alk <sub>2</sub> N	Alk <sub>2</sub> N	Alk <sub>2</sub> N	59—65	[70, 100]
Me <sub>3</sub> Si	uzo-Pr	uzo-Pr	37	[25, 46]
Alk <sub>2</sub> P	Alk	Alk	14—30	[37, 46, 49]
Alk <sub>2</sub> P	Ph	Ph	40	[49—51]
Cl	Me	Me	60	[37]
Cl	Alk	Alk	90—117	[27, 28, 101]
Cl	Alk <sub>2</sub> N	Alk	95—105	[28]
Cl	Alk <sub>2</sub> N	Alk <sub>2</sub> N	60—70	[30, 38]
Cl	Ph	Ph	55—60	[38, 97, 98]
Br	mpem-Bu	mpem-Bu	100—126	[25, 26, 28]

1080  $\text{cm}^{-1}$  [18, 28]. Для илидов, стабилизированных карбонильными группами, характерно смещение полос поглощения этих групп в низкочастотную область, вследствие сопряжения с отрицательным зарядом илидного атома углерода [14, 15, 28, 94, 95]. Полосы поглощения  $\nu_s(\text{SO}_2)$  и  $\nu_{as}(\text{SO}_2)$  под влиянием отрицательного заряда илидного атома углерода также смещены в низкочастотную область приблизительно на 70–80  $\text{cm}^{-1}$  [14, 21].

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  для Р-гетерозамещенных илидов фосфора согласуются с их диполярным строением. Химические сдвиги сигналов  $^{31}\text{P}$  (табл. 1) находятся в слабом поле в непосредственной близости от значений  $\delta_{\text{P}}$ , характеризующих фосфониевый катион  $\text{R}_8\overset{+}{\text{P}}$  в солях фосфония [28, 95, 96]. Напротив, химические сдвиги сигнала  $^{13}\text{C}$  (относительно тетраметилсилана) обнаружаются в сильном поле в области, характерной для соответствующих карбанионов.

## 2. Илиды с Р—Н-связью

Алкилфосфины, содержащие  $\alpha$ -атом водорода, могут рассматриваться как углеродные аналоги OH-кислот трехвалентного фосфора. Почти все известные OH-кислоты трехвалентного фосфора существуют в тетракоординированной прототропной P(O)H-форме [102], что объясняется высокой энергией образования связи P=O ( $E_{P=O} = 140$  ккал/моль). Большинство алкилфосфинов, напротив, находятся в трехкоординированной CH-форме из-за недостаточной термодинамической устойчивости PH-илидной формы. Стабилизировать илидную форму удается путем введения к  $\alpha$ -атому углерода двух аллоксикарбонильных групп, вследствие эффективной делокализации отрицательного заряда илидного атома углерода по системе сопряженных связей [18, 25]. Так, диалкилбис(метоксикарбонил)метилфосфины полностью или частично изомеризуются в илиды с P—H-связью (табл. 2):



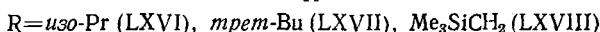
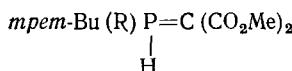
Диалкил-бис(метоксикарбонил)метилфосфины — устойчивые вещества, которые без разложения перегоняются в вакууме и хорошо сохраняются при обычной температуре. Некоторые из них (соединения

ТАБЛИЦА 2

Таутомерный состав диалкил-бис(метоксикарбонил)метилфосфинов  
(в хлороформе, при +20°) [18, 96]

R	R'	A, %	B, %
трет-Ви	изо-Пр	39	61
трет-Ви	втор-Ви	35	65
трет-Ви	Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub>	10	90
трет-Ви	изо-Ви	67	33
трет-Ви	н-Ви	65	35
н-Ви	н-Ви	85	15
изо-Ви	изо-Пр	70	30
трет-Ви	Me <sub>2</sub> N	100	0
трет-Ви	Et <sub>2</sub> N	100	0

(LXVI) — (LXVIII)) были получены в чистой кристаллической РН-илидной форме (Б) [18, 25]:



В растворах диалкил-бис(метоксикарбонил)метилфосфины существуют как таутомерные смеси прототропных форм (А) и (Б), что показано с помощью спектроскопических исследований. В спектрах ПМР этих соединений обнаруживаются сигналы протонов CH- и РН-групп. Сигнал протона РН-группы расщеплен за счет взаимодействия с атомом фосфора ( $J_{\text{РН}} = 440$  Гц). В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  присутствуют сигналы CH-формы (синглет) и РН-формы (дублет с константой взаимодействия 440 Гц). При подавлении спин-спинового взаимодействия ядер фосфора с протонами дублет превращается в синглет, что однозначно подтверждает наличие связи атома фосфора с атомом водорода.

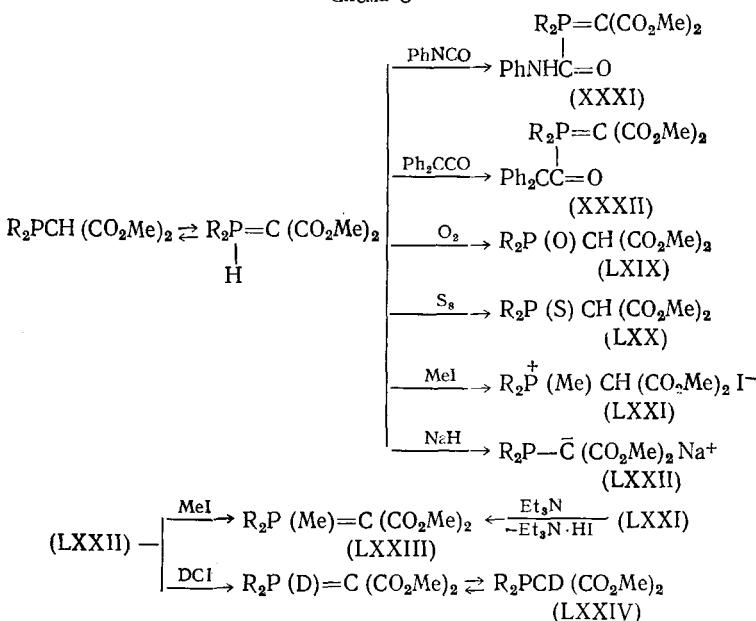
Таутомерное равновесие (А)  $\rightleftharpoons$  (Б) зависит от температуры и от природы растворителей и заместителей у атома фосфора. На основании изучения термодинамики таутомерного равновесия был сделан вывод, что илидная форма имеет более высокую энергию образования, чем фосфиновая форма ( $\Delta H = -2,4 \pm 0,2$  ккал/моль,  $\Delta S = -7,4 \pm 0,7$  э. е. для соединения (LXVI) в хлороформе) [18].

Как можно видеть из результатов, приведенных в табл. 2, объемистые, разветвленные алкильные заместители стабилизируют РН-илидную форму и смещают таутомерное равновесие в ее сторону. Из рассмотрения моделей Стьюарта — Бриглеба был сделан вывод, что объемистые алкильные заместители являются более благоприятными для тетракоординированной РН-илидной формы, так как в пространственном отношении она меньше перегружена, чем трехкоординированная CH-форма [18, 25]. Вполне очевидно, что влияние разветвленных алкильных заместителей на положение таутомерного равновесия связано со стерическими, а не полярными эффектами. Согласно современным представлениям, алкильные группы (Me, Et, изо-Пр, трет-Ви и др.) электронейтральны и различаются между собой лишь по пространственным характеристикам [103].

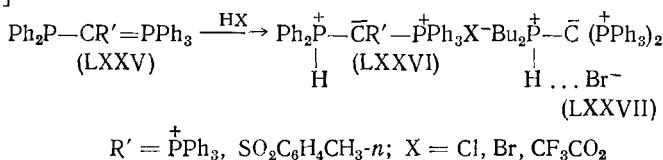
Химические свойства илидов с Р—Н-связью вследствие участия трехкоординированной формы (А) в таутомерном равновесии подобны свойствам других CH-кислот трехвалентного фосфора [18, 25, 96]. Они окисляются, присоединяют серу, алкилируются алкилгалогенидами с образованием фосфиноксидов (LIX), фосфинсульфидов (LXX) и фосфониевых солей (LXXI). Вместе с тем диалкил-бис(метоксикарбонил)метилфосфины легко вступают в реакции окислительного илидирования. Взаимодействие с фенилизоцианатом и дифенилкетеном дает Р-замещенные илиды (XXXI), (XXXII). При взаимодействии с гидридом натрия РН-илиды превращаются в  $\alpha$ -фосфинкарбанионы (LXXII).

Реакция  $\alpha$ -фосфинкарбанионов с иодистым метилом протекает по атому фосфора с образованием илида (LXXIII) («илидный вариант» реакции Михаэлиса — Беккера), а с хлористым дейтерием  $\alpha$ -фосфинкарбанионы образуют дейтерированные диалкил-бис(метоксикарбонил)метилфосфины (LXXIV), представляющие собой таутомерную смесь CD- и PD-форм [18, 25, 96] (схема 8).

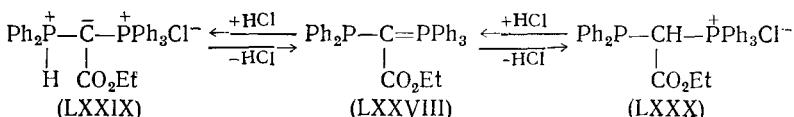
Схема 8



Фосфинофосфоневые илиды (LXXV), содержащие электронодонорные заместители у  $\alpha$ -углерода, протонируются сильными кислотами по атому фосфора [104—107]. Рентгеноструктурный анализ соединения (LXXVII) не только подтвердил наличие связи P—H, но и показал, что протон сохраняет в определенной степени свою связь с галогеном [108—110]



Детальные исследования протонирования фосфинофосфониевых илидов позволили установить, что соединение (LXXVIII) реагирует с избытком хлористого водорода в хлористом метилене при  $-80^\circ$  с образованием PH- и CH-форм (LXXIX), (LXXX), между которыми устанавливается равновесие [109—112]:

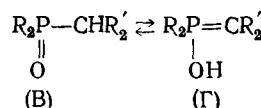


Эти формы неустойчивы, существуют только в растворе при низкой температуре и полностью распадаются с разрывом P—C-связи при  $-20^\circ$ . Положение таутомерного равновесия (LXXIX)  $\rightleftharpoons$  (LXXX) зависит от температуры и полярности растворителя. Соотношение CH- и PH-форм зависит также от концентрации хлористого водорода, откуда следует, что взаимопревращение форм протекает в результате обратимого присоединения — отщепления HCl к фосфинофосфониевому илиду (LXXVIII). Участие в прототропном равновесии хлористого водорода существенно отличает таутомерию протонированных фосфинофосфониев-

вых илидов от фосфин — Р—Н-илидной таутомерии диалкил-бис(метоксикарбонил)метилфосфинов. Большое значение в этом случае имеет и природа аниона. Например, при замене хлористого водорода на трифтормуксусную кислоту протонирование протекает только по атому фосфора фосфинофосфониевого илида (LXXVIII), образуется РН-форма, а СН-форма исчезает [110].

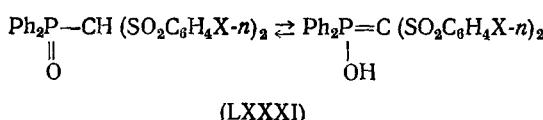
### 3. Илиды с Р—О-связью

Илиды с OH-группой представляют собой таутомерные формы алкилфосфиноксидов:



Большинство алкилфосфиноксидов существует в СН-форме (В) вследствие высокой основности илидного атома углерода. Таутомерное равновесие (В)  $\rightleftharpoons$  (Г) смешается в сторону OH-формы (Г) в случае дифенил-бис(арилсульфонил)метилфосфиноксидов (LXXXI), которые содержат обладающие сильными электроноакцепторными свойствами заместители [97, 98, 113].

В кристаллическом состоянии эти фосфиноксиды существуют в чистой СН-фосфиноксидной форме, а в растворах представляют собой таутомерную смесь OH-илидной и СН-фосфиноксидной форм (табл. 3) [97, 98]:



OH- и СН-формы легко регистрируются спектральными методами (ИК-, ПМР- и ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектроскопия). Изучение процесса с помощью

ТАБЛИЦА 3

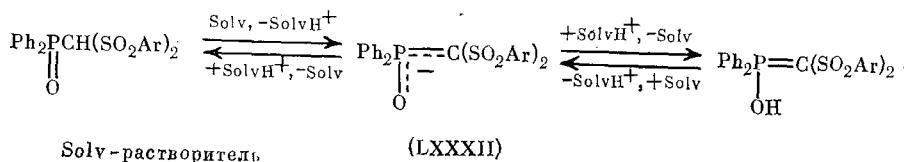
Таутомерный состав  
дифенил-бис(фенилсульфонил)  
метилфосфиноксидов (LXXXI)  
(в тетрагидрофуране, при +25°)  
[96—98]

X	B, %	Г, %
Cl	45	55
H	80	20
Me	90	10
MeO	96	4

динамического ЯМР указывает на высокую скорость взаимопревращения таутомерных форм (температура слияния сигналов  $^{31}\text{P}$  в хлорбензоле составляет +100° при напряженности внешнего магнитного поля 81 МГц) [96]. Таутомерное равновесие (В)  $\rightleftharpoons$  (Г) подвижно и зависит от температуры и природы, растворителей и заместителей. Содержание илидной формы увеличивается с понижением температуры и, очевидно, эта форма энергетически более выгодна. Акцепторные заместители в пара-положении арилсульфонильных групп увеличивают содержание

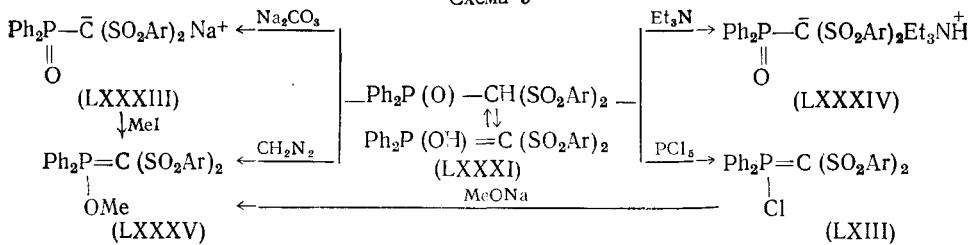
илидной формы, так как усиливают делокализацию отрицательного заряда илидного атома углерода.

Изучение прототропного равновесия в водно-спиртовых растворах показало, что в этих растворителях, обладающих высокой диссоциирующей способностью, осуществляется двухстадийный механизм таутомерного превращения с образованием общего аниона (LXXXII):

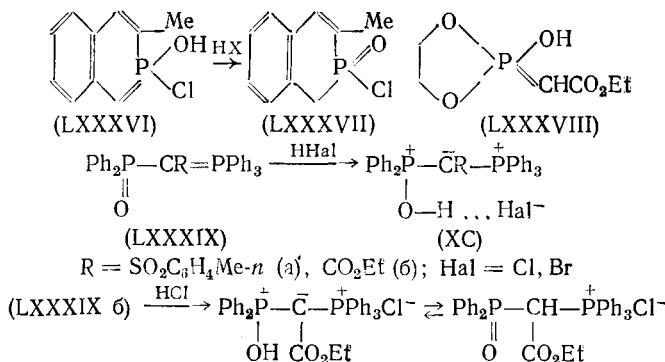


Дифенил-бис(арилсульфонил)метилфосфиноксиды обладают интересными свойствами, напоминающими свойства OH-кислот тетракоординированного фосфора. Эти чрезвычайно устойчивые соединения являются сравнительно сильными кислотами ( $pK_a$  3,55–3,68 в 50%-ном спирте). Они легко растворяются в водном растворе соды, откуда количественно выделяются при подкислении раствора кислотой; с триэтиламином дают устойчивые триэтиламмонийные соли (LXXXIV). Реакция фосфиноксида с диазометаном приводит к образованию O-метилированного продукта — илида (LXXXV). С образованием продукта замещения по кислороду (LXXXV) протекает и взаимодействие натриевой соли (LXXXIII) с иодистым метилом. Реакция соединений (LXXXI) с пятихлористым фосфором дает P-хлориды (LXXX) (схема 9).

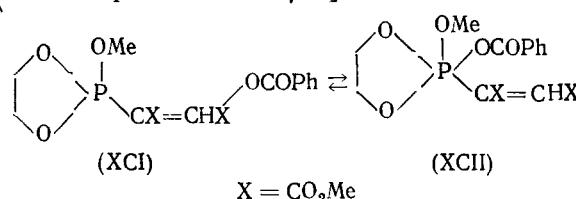
Схема 9



Впервые фосфиноксид-илиндная таутомерия была обнаружена и изучена на примере дифенил-бис(арилсульфонил)метилфосфиноксидов [97, 98, 113]. Впоследствии были описаны и другие OH-илиды. Синтезирован устойчивый в кристаллическом состоянии циклический P-окси- $\lambda^5$ -фосфорин (LXXXVI), который в присутствии протонодонорных реагентов необратимо перегруппировывается в более стабильный изомер с  $\text{P}=\text{O}$ -группой (LXXXVII) [114]. Установлено [115], что пятичлененный диоксафолановый цикл эффективно стабилизирует OH-илиндную форму (LXXXVIII). Фосфиноксидфосфониевые илиды (LXXXIX) protonируются сильными кислотами по атому кислорода  $\text{P}=\text{O}$ -группы [106, 116, 117]. Рентгеноструктурный анализ соединения (XCa) показал, что OH-форма стабилизована прочной водородной связью  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Br}$ , причем расстояние  $\text{H}\cdots\text{Br}$  равно 2,24 Å, что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (3,11 Å) [116]. Хлористоводородная соль илида (LXXXIX б) в кристаллическом состоянии существует в OH-форме, а в растворах содержит CH- и OH-формы в соотношении 1 : 1,8 [117]:



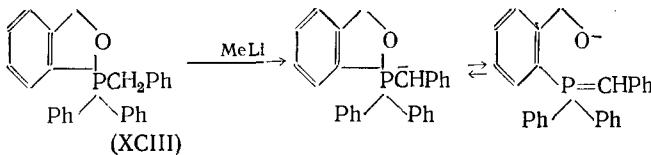
Значительный интерес представляет таутомерное равновесие между илиндной и фосфорановыми структурами (XCI)  $\rightleftharpoons$  (XCII), которое изучали с помощью спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$  [71]:



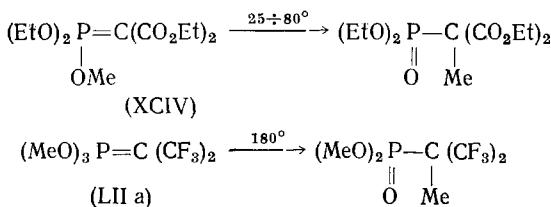
Положение таутомерного равновесия ( $\text{XCI} \rightleftharpoons \text{XCII}$ ) зависит от природы растворителя следующим образом:

Растворитель	( $\text{XCI}$ )	( $\text{XCII}$ )
$\text{CCl}_4$	18%	82%
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	37%	63%

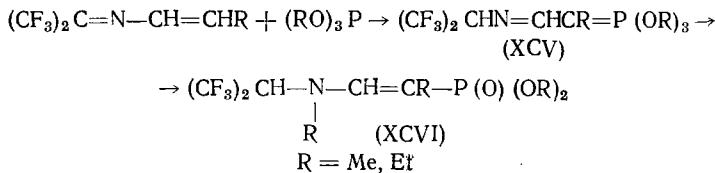
Другой пример илид-фосфоранового таутомерного равновесия был обнаружен при металлизации фосфорана ( $\text{XCIII}$ ) с бензильной группой [118]:



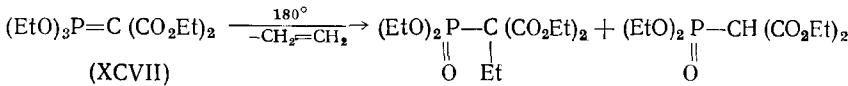
Илиды, содержащие при атоме фосфора алcoxильные группы, легко дезалкирируются и превращаются в фосфонаты. Так, алcoxифосфониевые илиды ( $\text{LIIa}$ ), ( $\text{XCIV}$ ) при нагревании перегруппировываются в фосфонаты с миграцией алкила к илидному атому углерода (илидный вариант реакции Пишимики) [15, 77]:



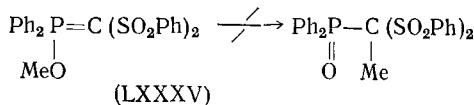
Илиды ( $\text{XCV}$ ) превращаются в фосфонаты ( $\text{XCVI}$ ) уже в процессе получения [119]:



Илиды ( $\text{XCVII}$ ) с  $\text{EtO}$ - или *изо*- $\text{PrO}$ -группами у фосфора более устойчивы, чем соответствующие илиды ( $\text{XCIV}$ ) с  $\text{MeO}$ -группами. Они превращаются в фосфонаты лишь при нагревании до  $150-180^\circ$ , причем перегруппировка осложняется элиминированием алкена [14]:

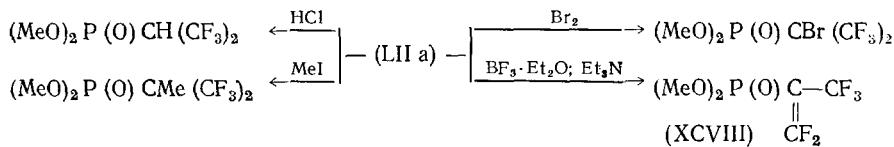


Электроноакцепторные заместители, уменьшающие нуклеофильность илидного атома углерода, затрудняют перегруппировку. Илид ( $\text{LXXXV}$ ), содержащий у  $\alpha$ -углерода сильные электроноакцепторные фенилсульфонильные группы, устойчив и не изменяется при нагревании до  $200^\circ$  [14]:



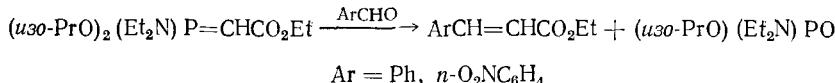
Алcoxифосфониевые илиды дезалкирируются при взаимодействии с хлористым водородом, бромом, алкилгалогенидами [14, 16, 76]. При действии на илид ( $\text{LIIa}$ ) эфирата трехфтористого бора, в результате одновременного дезалкирирования и отщепления атома фтора, был получен «фосфорный аналог» эфира перфторметакриловой кислоты

(XCVIII) [120, 121]:



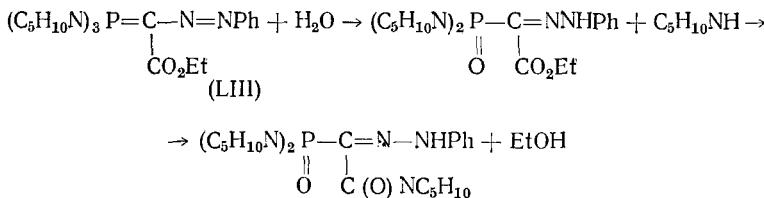
Гидролиз илидов, содержащих алкооксильные группы у фосфора, протекает как с отщеплением одной из алкильных групп, так и с разрывом связи  $P=C$  [63, 120].

Алкоксифосфоневые илиды нормально вступают в реакцию Виттига и по активности, вероятно, сравнимы с трифенилфосфоновыми илидами. Однако данных по этому вопросу очень мало [95]:

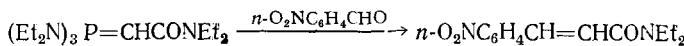


#### 4. Илиды с Р—N-связью

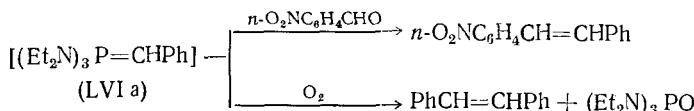
Илиды с диалкиламиногруппами у атома фосфора доступны и очень реакционноспособны, что определило большое к ним внимание исследователей. Активность и устойчивость диалкиламинофосфониевых илидов зависят от заместителей у илидного атома углерода. Стабилизированные электроноакцепторными заместителями диалкиламинофосфониевые илиды очень устойчивы. Азометиленфосфониевый илид (LIII) гидролизуется лишь при длительном кипячении в водно-спиртовом растворе. При этом разрывается не  $P=C$ , а  $P-N$ -связь и образующийся амин амидирует этоксикарбонильную группу [78]:



Илид (XCIX) не изменяется даже при четырехчасовом нагревании до  $140^\circ$  в 50%-ной KOH. В то же время он активен в реакции Виттига [81]:

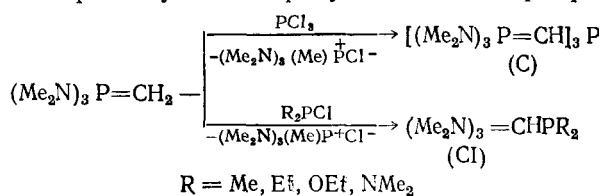


Нестабилизированные или стабилизированные слабыми электроно-акцепторными заместителями диалкиламиноfosфоневые илиды, напротив, очень легко гидролизуются и окисляются кислородом воздуха. Бензилид (LVIa) настолько легко взаимодействует с кислородом воздуха, превращаясь с высоким выходом в стильбен, что это даже мешает его выделению в чистом виде [81]:

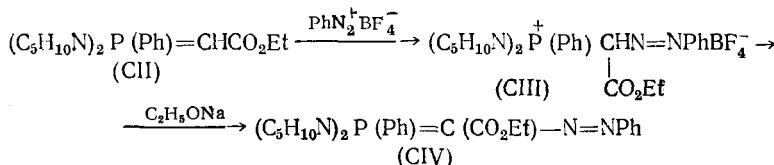


Илид с метиленовой группой (LV) реагирует с хлорсодержащими электрофилами, превращаясь с высокими выходами в новые типы ди-алкиламиноfosфониевых илидов (C), (CI). Реакцию проводят при соотношении реагентов 2 : 1, так как одна молекула илида идет на деги-

дрохлорирование промежуточно образующейся соли фосфония [79]:

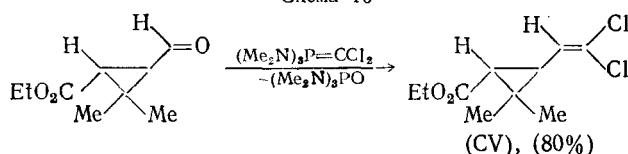


Соли диазония непосредственно сочетаются с диалкиламинофосфониевыми илидами. Борфорид фенилдиазония реагирует с илидом (CII), образуя фосфониевую соль (CIII), которая действием этилата натрия может быть превращена в новый илид (CIV) [78]:



Как реагенты в реакции Виттига, диалкиламинофосфониевые илиды более активны, чем трифенилфосфониевые илиды. Электронодонорные диалкиламиногруппы уменьшают электроноакцепторные свойства фосфониевой группировки, вследствие чего возрастает отрицательный заряд на илидном атоме углерода. Под действием сильных нуклеофильных диалкиламинофосфониевых илидов «олефинируются» даже неактивные кетоны, а при реакциях с активными карбонильными соединениями существенно увеличиваются выходы олефинов. Нередко использование диалкиламинофосфониевых илидов дает хорошие результаты в тех случаях, когда трифенилфосфониевые илиды непригодны. Хорошими источниками диформилиленовой и дихлорметиленовой групп при реакции с неактивными кетонами являются  $(Me_2N)_3P=CF_2$  [83] и  $(Me_2N)_3P=CCl_2$  [86], генерируемые *in situ* из  $(Me_2N)_3P$  и тетрагалогенидов углерода. Олефинирование этил-*cis-trans*-карональдегида с помощью  $(Me_2N)_3P=CCl_2$  позволило получить с высоким выходом производное хризантемовой кислоты (CV) — аналог природного инсектицида перметрина-NRDC-143 [87] (схема 10).

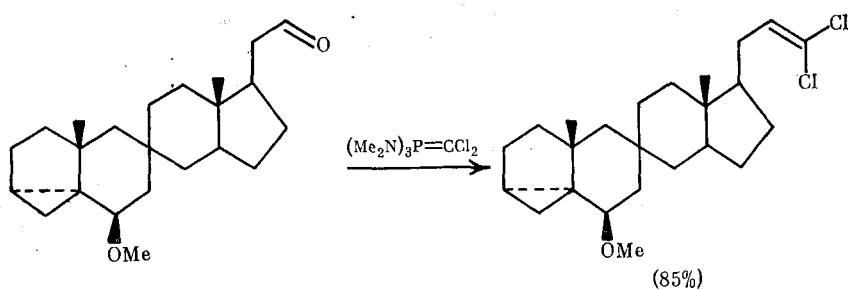
Схема 10



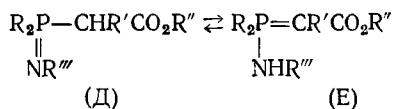
В аналогичных условиях  $\text{Ph}_3P=CCl_2$  дает низкий выход сильно загрязненного продукта (CV) [87].

Отмечается, что применение диметиламинофосфониевых илидов увеличивает стереоспецифичность реакции Виттига. Существенно, особенно при работе с природными соединениями, что под действием этих илидов не затрагиваются оптически активные центры в молекуле и не происходит рацемизации соединений [83, 12] (схема 11).

Схема 11



Илиды (E), содержащие у фосфора группы NHR, находятся в тautomerном равновесии с фосфазосоединениями (Д) [57, 99]:



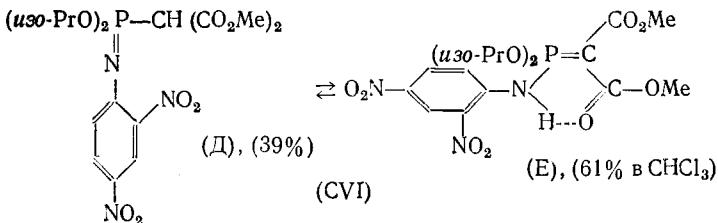
Фосфазо-илидная тautомерия ( $D \rightleftharpoons E$ ) подчиняется закономерностям кислотно-основных прототропных равновесий и смещается в сторону той формы, которая в данных условиях является более слабой кислотой. Введение более электроноакцепторных заместителей к атому азота три-

ады  $\text{---N}=\text{P}(\text{---C}_6\text{H}_5)\text{---}$  увеличивает содержание фосфазоформы (Д), и, наоборот, акцепторные заместители у атома углерода благоприятствуют

В зависимости от заместителей и атомов сажи и углерода фосфаты образованию илидной формы (E) [57, 99].

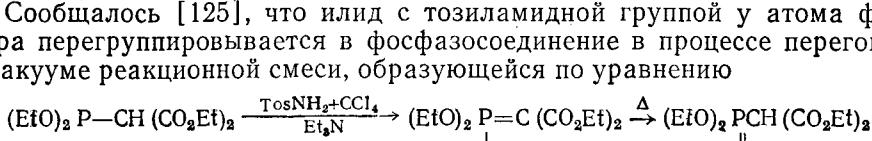
В зависимости от заместителей у атомов азота и углерода фосфазоилидное равновесие ( $D$ ) ⇌ ( $E$ ) может быть смещено в сторону преимущественного содержания одной из таутомерных форм, или же формы ( $D$ ) и ( $E$ ) присутствуют в соизмеримых количествах (схема 12).

### Схема 12



Так, соединение (CVI) в кристаллическом состоянии находится в чистой илидной форме, но в растворах существует как смесь двух таутомеров. Соотношение форм (Д) и (Е) зависит от температуры и растворителей. Изучение термодинамики фосфазо-илидной таутомерии показало, что таутомерное равновесие (Д)  $\rightleftharpoons$  (Е) испытывает влияние двух противоположно действующих факторов. С одной стороны, превращение фосфоазоформы в обладающую цепью сопряжения илидную форму дает выигрыш в энергии  $\Delta H = -6 \pm 0,6$  ккал/моль. С другой стороны, при этом возрастают жесткость молекулы (так как илидная форма закреплена прочной внутримолекулярной водородной связью) и уменьшается энтропия ( $\Delta S = -21 \pm 2$  э. е.). Равенство величин  $\Delta H$  и  $T\Delta S$ , согласно уравнению  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , определяет положение равновесия. Наличие сильной внутримолекулярной водородной связи подтверждается ИК- и ПМР-спектрами [57, 99, 124]. Миграция протона между атомами азота и

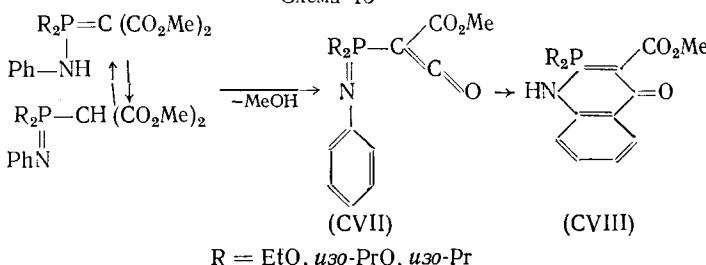
углерода в триаде  $\text{---N}=\text{P}(\text{---C}_2\text{H}_5)_2$  осуществляется легко, и взаимопревращение таутомеров ( $\text{D}$ )  $\rightleftharpoons$  ( $\text{E}$ ) происходит сравнительно быстро.



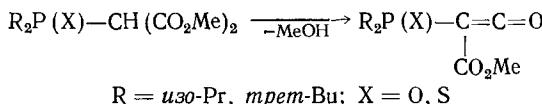
Вывод об образовании илида и его перегруппировке был сделан на основании присутствия в ИК-спектре реакционной смеси полосы поглощения при  $1650\text{ см}^{-1}$ , которая при нагревании исчезает. Энергетический барьер прототропной перегруппировки, если учесть высокую подвижность NH-протона тозиламидной группы, представляется необычайно высоким и, по-видимому, нуждается в дополнительном исследовании и подтверждении.

Анилинофосфоний-бис(алкоксикарбонил)метиляды, устойчивые в обычных условиях вещества, при нагревании до 150–180° выделяют спирт и превращаются в 2-фосфахинолоны-4 (CVIII) [124]. В результате отщепления спирта образуется кетен (CVII), циклизация которого в *ортого*-положение бензольного кольца дает 2-фосфахинолон-4 (схема 13)

Схема 13

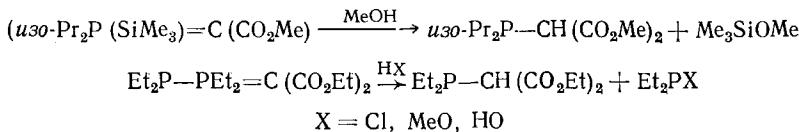


В аналогичных условиях термолиз диалкил-бис(метоксикарбонил)метилфосфиноксидов и фосфинсульфидов приводит к образованию устойчивых кетенов [25]:

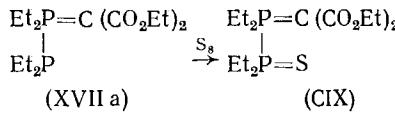


### 5. Илиды с P—Si-, P—S-, P—P-связями

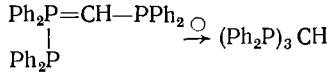
Илиды, содержащие связи P—Si, P—S, P—P, представляют собой устойчивые, перегоняющиеся в вакууме жидкости или кристаллические вещества. P—P-илиды и P—Si-илиды легко расщепляются по связи фосфор — элемент под действием различных протонодонорных реагентов:



P—P-илиды легко окисляются кислородом воздуха. Илид (XVIIa) присоединяет серу к трехвалентному атому фосфора, превращаясь в илид (CIX) с группой P(S)—P; связь P—P при этом сохраняется [14, 48]:



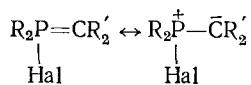
В некоторых случаях P—P-илиды в результате миграции фосфиногруппы к  $\alpha$ -атому углерода перегруппировываются в *трис*-фосфинометаны [49]:



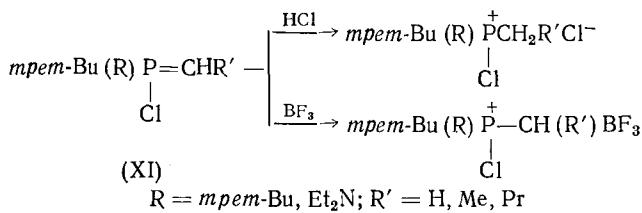
### 6. Илиды с атомами галогенов при фосфоре

P-галогенилиды являются перспективными реагентами для фосфор-органического синтеза. Они очень реакционноспособны. Сочетание в молекуле двух активных реакционных центров (нуклеофильного — отрицательно заряженного атома углерода и электрофильного — фосфониевого катиона, при котором находится лабильный атом галогена) опре-

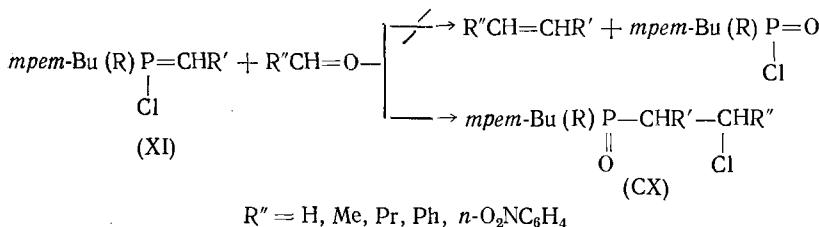
делает большое разнообразие и специфику свойств этих соединений:



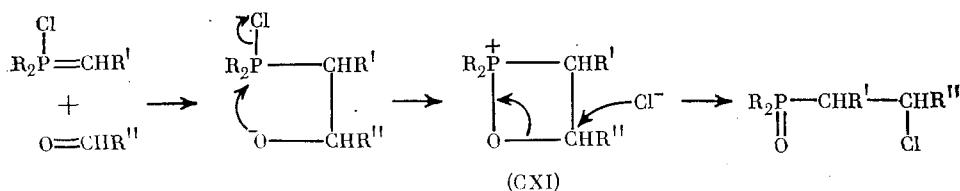
P-галогенилиды легко реагируют как с электрофилами, так и с нуклеофилами. Их активность по отношению к электрофилам зависит от заместителей у карбанионного центра. Нуклеофильность и основность P-галогенилидов, содержащих сильные электроноакцепторные заместители R', невелика. Некоторые из них ( $R' = SO_2Ar$ ) даже не дают устойчивых фосфониевых солей при взаимодействии с хлористым водородом. «Нестабилизированные» P-галогенилиды (XI) ( $R' = H, Alk$ ), напротив, чрезвычайно активны по отношению к электрофилам. Они экзотермично присоединяют хлористый водород, трехфтористый бор, взаимодействуют с карбонильными соединениями, хлорангидридами кислот и т. д. [27, 28]:



С карбонильными соединениями P-галогенилиды, в отличие от трифенилфосфониевых илидов реагируют без разрыва P=C-связи, вследствие чего образуются фосфороганические продукты. С альдегидами P-хлорилиды не образуют олефинов, а дают  $\beta$ -хлоралкилфосфиноксиды (CX) [101]. Реакция P-хлорилидов (XI) с альдегидами различного строения протекает при низкой температуре и сопровождается выделением тепла. Выходы  $\beta$ -хлоралкилфосфиноксидов (CX) очень высокие:

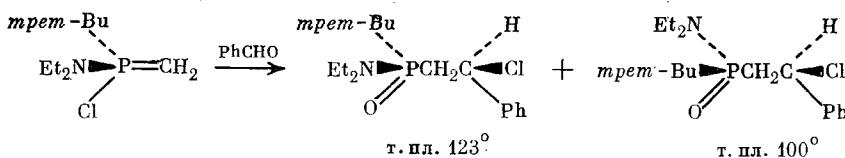
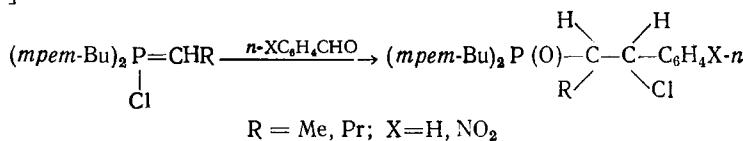


Аномальное течение реакции P-хлорилидов с альдегидами определено наличием лабильного атома хлора. Вследствие способности атома хлора ионизироваться образуется промежуточная оксафосфетаниевая соль (CXI). Эта соль в отличие от пентакоординированного промежуточного соединения в реакции Виттига не распадается на олефин и соединение, содержащее P=O-группу, а превращается в  $\beta$ -хлоралкилфосфиноксид в результате атаки  $Cl^-$  на  $\beta$ -атом углерода, протекающей по схеме перегруппировки Арбузова:

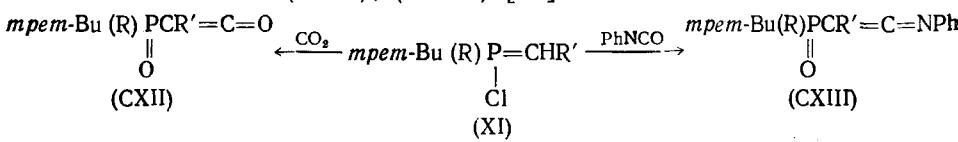


Реакция С-алкилзамещенных P-хлорилидов с альдегидами стереоселективна и приводит к образованию единственного диастереоизомера  $\beta$ -хлоралкилфосфиноксида. Однако реакция P-хлорилидов с асимметрично замещенным атомом фосфора высокой стереоселективностью не отличается и дает смеси диастереоизомеров (в соотношении 1 : 2 : 2 : 3)

[96, 101]:



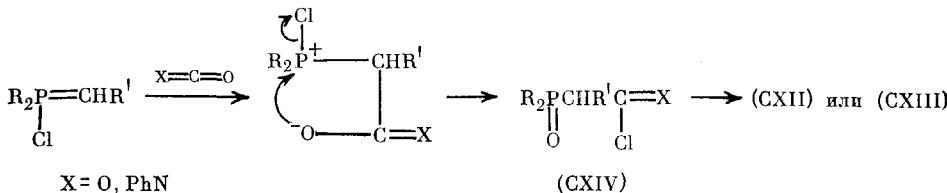
С двуокисью углерода и фенилизоцианатом Р-хлорилиды (XI) реагируют с образованием фосфорилированных кетонов и С-фосфорсодержащих кетениминов (CXII), (CXIII) [27]:



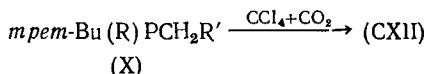
$R = Me_2N, Et_2N, mpem\text{-}Bu$ ;  $R' = H, Me, Pr, uzo\text{-}Pr$

Реакцию проводят при соотношении исходных реагентов 2 : 1, так как одна молекула илида расходуется на дегидрохлорирование образующегося на промежуточной стадии хлорангидрида (C XIV) (реакция останавливается на стадии образования этого хлорангидрида, если ее проводить с большим избытком  $\text{CO}_2$ ) (схема 14).

### Схема 14

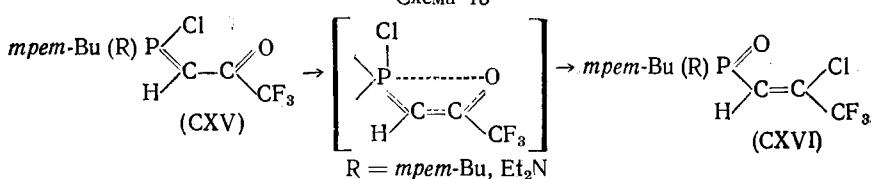


Данный метод синтеза фосфорилированных кетенов и кетениминов очень удобен препаративно. Исходные Р-хлорилиды образуются из третичных фосфинов ( $X$ ) и  $CCl_4$ , выделять их не обязательно. Кетены ( $CXII$ ) можно получать непосредственно из третичного фосфина ( $X$ ), обрабатывая его  $CCl_4$  и  $CO_2$ ; выходы кетенов высокие:

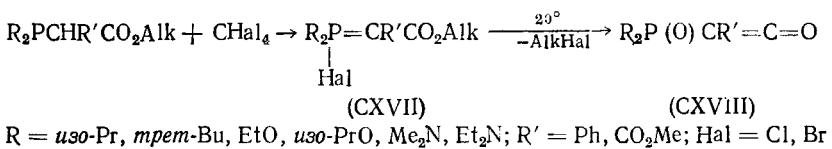


По аналогичной схеме протекают и превращения Р-хлорилидов, содержащих карбонильную группу при илидном атоме углерода. Р-хлорилиды (CXV), у которых при углероде находится трифторацетильная группа, при нагревании до  $120$ — $150^\circ$  перегруппировываются в  $\beta$ -хлорвинилфосфиноксиды (CXVI). Перегруппировка протекает через четырехчленное переходное состояние, образующееся вследствие внутримолекулярной атаки отрицательно заряженного кислорода  $C=O$ -группы на положительно заряженный атом фосфора [126] (схема 15).

### Схема 15

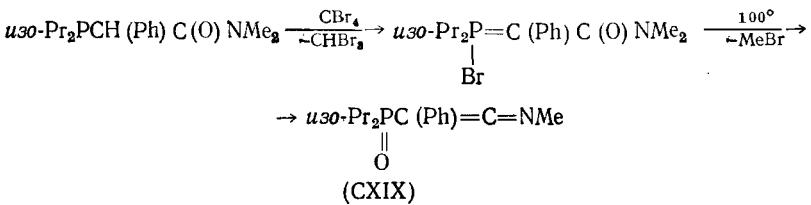


$\text{P-галогенилиды}$  (CXVII), содержащие алкооксикарбонильную группу, уже при комнатной температуре превращаются в фосфорилированные кетены (CXVIII) с выделением алкилгалогенида [25, 127—129]:

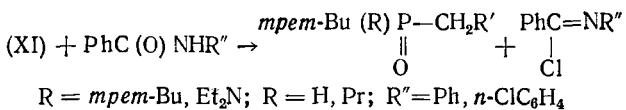


$\text{P-галогенилиды}$  (**CXVII**) сравнительно устойчивы при  $0^\circ$ . Они были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы обычными физическими и химическими методами [14, 25].

Дизопропил- $\alpha$ -(диметиламидокарбонил)бензилфосфин при взаимодействии с четырехбромистым углеродом через промежуточное образование Р-бромилида дает С-фосфорсодержащий кетенимин (СXIX) [126]:



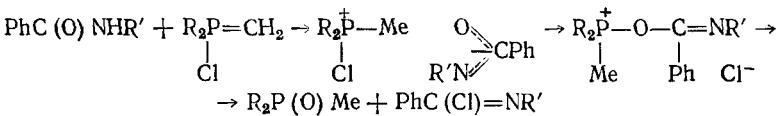
Лабильный атом галогена группы  $\overset{+}{\text{P}}-\text{C}$  в сочетании с высокоосновным отрицательно заряженным илидным атомом углерода определяет своеобразные «хлорирующие» дегидратирующие свойства Р-хлорилидов. Так, при взаимодействии Р-хлорилидов (XI) с N-монозамещенными амидами карбоновых кислот образуются имидоилхлориды и фосфиноксиды. Реакция протекает в эфире при температуре ниже 0° и сопровождается выделением тепла [131]:



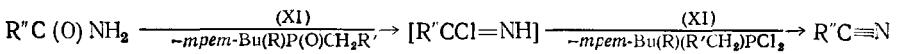
Предполагается, что в результате депротонирования амида или диминогидразида образуется ионная пара, содержащая мезомерный анион  $O-\bar{C}-NR'$ .

Атака фосфониевого катиона на атом кислорода этого аниона дает квазифосфониевую соль, которая распадается на имидоилхлорид и фосфиноксид [131] по схеме 16.

### Схема 16

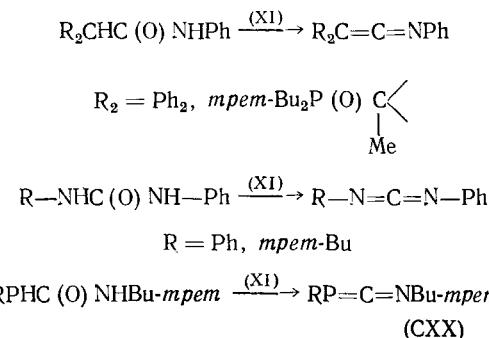


Первичные амиды карбоновых кислот дегидратируются Р-хлорилидами (XI), превращаясь в нитрилы. При этом промежуточно образуются имидоилхлориды, которые дегидрохлорируются илидами до нитрилов:

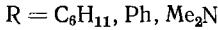
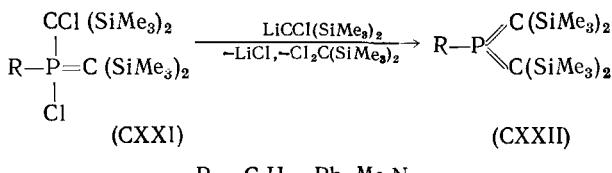


Аналогично анилиды дифенилуксусной и  $\alpha$ -фосфорилированных карбоновых кислот при взаимодействии с Р-хлорилидами (XI) дают кетенимины, а N,N'-дизамещенные мочевины дегидратируются Р-хлорилидами с образованием карбодиимидов. Особый интерес представляет реакция Р-хлорилидов (XI) с фосфамочевинами — путь к синтезу гетероку-

муленов с двухкоординированным атомом фосфора (CXX) [96, 131—133]:

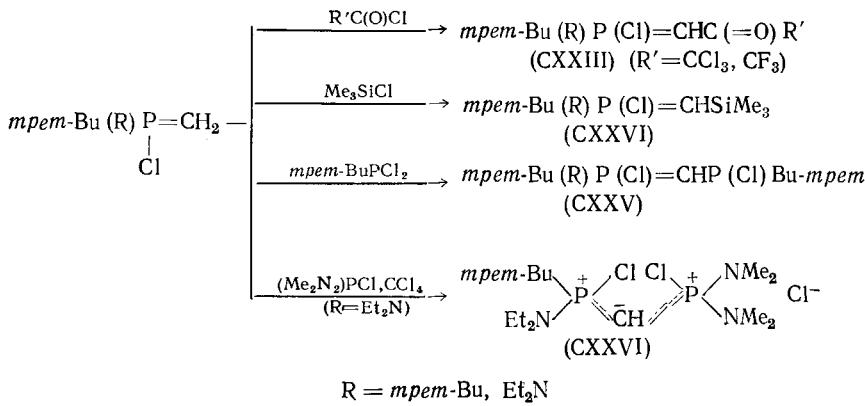


P-галогенилиды являются исходными веществами для синтеза разнообразных фосфорорганических соединений, содержащих P=C-связи, в том числе и таких, которые трудно получить иными путями. Так, с помощью P-хлорилида (CXXI) были получены *bis*(метилен)фосфораны (CXXII) — первые соединения пятивалентного трехкоординированного фосфора с двумя P=C-связями [134]:



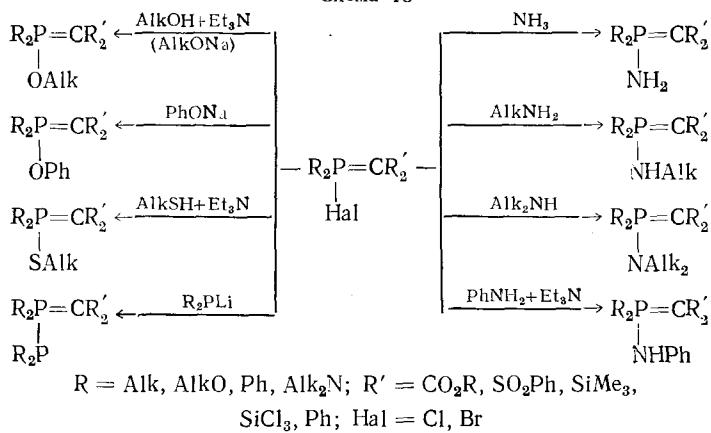
При взаимодействии P-хлорилидов (XI) с хлорсодержащими электрофилами (триметилхлорсиланом, хлорангидридами карбоновых кислот, хлоридами трехвалентного фосфора) атомы водорода при углероде P=C-группы замещаются и образуются новые P-хлорилиды (CXXIII) — (CXXVI), содержащие различные заместители у  $\alpha$ -атома углерода [28] (схема 17).

Схема 17



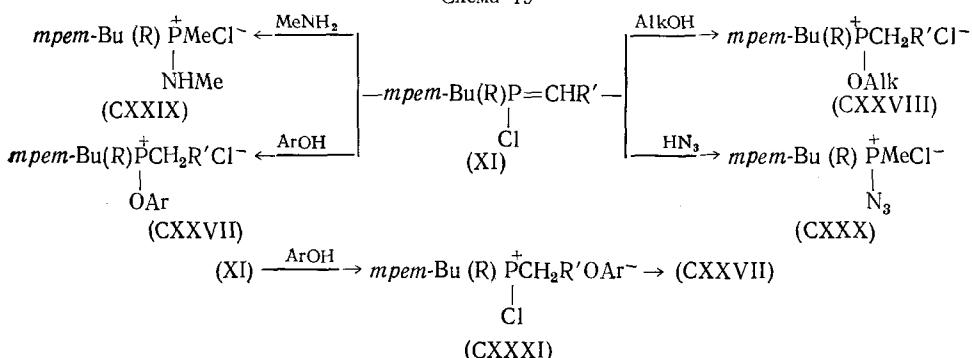
Атом галогена при фосфоре P-галогенилидов обменивается на различные заместители при взаимодействии с нуклеофилами, содержащими подвижный атом водорода. Стабилизированные электроноакцепторными группами P-галогенилиды с высокими выходами превращаются во всевозможные типы P-замещенных илидов при взаимодействии с алкилами, анилином, аммиаком, литийфосфидами, спиртами, фенолами, тиолами, литийалкилами [14, 16, 20, 21, 35, 37, 130]. Препартивно эти реакции очень просты и открывают широкие перспективы для синтеза илидов, содержащих практически любые заместители у атома фосфора группы P=C (схема 18).

Схема 18



Нестабилизированные Р-галогениилиды (XI), напротив, при взаимодействии с соединениями, содержащими подвижный атом водорода (спиртами, фенолами, кетоенолами, алкиламинаами, азотистоводородной кислотой и др.), превращаются с высокими выходами в соли фосфония (CXXVII)–(CXXX) [130]. CH-кислотность солей фосфония невысока, в условиях реакции они не дегидрохлорируются и в илиды не превращаются. Поэтому реакция останавливается на стадии образования промежуточных присоединений, а не продуктов замещения, как в случае стабилизированных Р-галогенилидов:

Схема 19



Реакции нестабилизированных Р-хлорилидов с соединениями, содержащими подвижный атом водорода, протекают в две стадии. Сначала протонируется илидный атом углерода и образуется хлорфосфониевая соль (CXXXI), а затем атака аниона на фосфониевый катион дает фосфонийхлорид (CXXVII). Хлорфосфониевые соли (CXXXI) регистрируются спектральными методами [96, 130].

Из рассмотренного материала следует, что Р-гетерозамещенные илиды фосфора могут с успехом использоваться в органическом и фосфорорганическом синтезе. Они удачно дополняют и существенно расширяют область применения илидов в целом. Введение различных заместителей не только к углероду, но и к фосфору Р=С-группы позволяет более гибко управлять свойствами этих реакционноспособных соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

- Джонсон А. Химия илидов. М.: Мир, 1969, с. 9.
- Bestmann H. J., Zimmerman R. In: Organic Phosphorus Compounds/Ed. by Kosolapoff G. M., Maier L. N. Y.: Wiley, 1972, v. 3, p. 1.
- Pommer H. Angew. Chem., 1977, B. 89, S. 437.
- Wittig G. Acc. Chem. Res., 1974, v. 7, p. 6.
- Becker K. Tetrahedron, 1980, v. 36, p. 1717.
- Bestmann H. J. Angew. Chem., 1977, B. 89, S. 361.

7. Schmidbauer H. Acc. Chem. Res., 1975, v. 8, p. 62.  
 8. Тюленева В. В., Рохлин Е. М., Кнуниц И. Л. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 3.  
 9. Пат. США 3686159 (1972); РЖХим., 1973, 11C316.  
 10. Boyd D. B., Hoffmann R. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 1064.  
 11. Dimroth K. Fortsch. chem. Forsch., 1973, B. 38, S. 1.  
 12. Dimroth K. Acc. Chem. Res., 1982, v. 15, p. 58.  
 13. Dimroth K., Berger S., Kalesch J. Phosph. and Sulf., 1981, v. 10, p. 305.  
 14. Колодяжный О. И. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 104.  
 15. Колодяжный О. И., Репина Л. А., Гололобов Ю. Г. Там же, 1975, т. 45, с. 541.  
 16. Колодяжный О. И., Кухарь В. П. В кн. Химия и применение фосфорорганических соединений. Киев: Наук. думка, 1981, с. 63.  
 17. Peterson D. J. J. Organomet. Chem., 1967, v. 8, p. 199.  
 18. Kolodiarzhnyi O. I. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 2269.  
 19. Колодяжный О. И., Репина Л. А., Гололобов Ю. Г. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 951.  
 20. Колодяжный О. И. Там же, 1975, т. 45, с. 2556.  
 21. Колодяжный О. И., Кухарь В. П. Ж. орг. химии, 1977, т. 14, с. 275.  
 22. Репина Л. А., Локтионова Р. А., Гололобов Ю. Г. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 2683.  
 23. Atherton F. R., Openshaw H. P., Todd A. R. J. Chem. Soc., 1945, v. 660.  
 24. Колодяжный О. И. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 2159.  
 25. Колодяжный О. И. Там же, 1980, т. 50, с. 1485.  
 26. Колодяжный О. И. Там же, 1980, т. 50, с. 1885.  
 27. Kolodiarzhnyi O. I. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 3983.  
 28. Колодяжный О. И. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 2466.  
 29. Колодяжный О. И. Тезисы VII Всесоюзной конф. по химии фосфорорганических соединений. Л., 1982, с. 51.  
 30. Appel R., Peters J., Schmits R. Z. anorg. allgem. Chem., 1981, B. 475, S. 18.  
 31. Appel R., Waid K. Angew. Chem. Int. Ed., 1979, v. 18, p. 169.  
 32. Appel R., Geisler K., Schöler H. F. Chem. Ber., 1979, B. 112, S. 648.  
 33. Appel R., Schöler H. F. Ibid., 1978, B. 111, S. 2056.  
 34. Appel R. Angew. Chem. Int. Ed., 1975, v. 14, p. 801.  
 35. Колодяжный О. И., Шевчук Л. И., Кухарь В. П. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 723.  
 36. Колодяжный О. И. Там же, 1974, т. 44, с. 1413.  
 37. Fritz G. и др. Z. anorg. allgem. Chem., 1981, B. 472, S. 45.  
 38. Appel R., Huppertz M., Westerhaus A. Chem. Ber., 1983, B. 116, S. 114.  
 39. Колодяжный О. И., Шевчук Л. И., Кухарь В. П. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 223.  
 40. Колодяжный О. И. Там же, 1975, т. 45, с. 2561.  
 41. Колодяжный О. И., Репина Л. А., Гололобов Ю. Г. Там же, 1974, т. 44, с. 1275.  
 42. Peterson D. J., Collins J. U. J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 2373.  
 43. Issleib K., Abicht H. P. J. prakt. Chem., 1970, B. 312, S. 456.  
 44. Karsch H. H. Z. Naturforsch., 1979, B. 34b, S. 1178.  
 45. Karsch H. H., Schmidbaur H. Ibid., 1977, B. 23b, S. 762.  
 46. Здорова С. Н., Новикова З. С., Луценко И. Ф. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 1218.  
 47. Колодяжный О. И., Кухарь В. П. Там же, 1979, т. 49, с. 949.  
 48. Колодяжный О. И. Там же, 1977, т. 47, с. 956.  
 49. Karsch H. H. Z. Naturforsch., 1979, B. 34b, S. 1171.  
 50. Appel R., Vender W., Knoll T. Chem. Ber., 1979, B. 112, S. 1094.  
 51. Appel R., Haubrich G. Angew. Chem. Int. Ed., 1980, v. 19, p. 213.  
 52. Новикова З. С. и др. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 541.  
 53. Маленко Д. М., Гололобов Ю. Г. Там же, 1976, т. 46, с. 194.  
 54. Маленко Д. М., Гололобов Ю. Г. Там же, 1979, т. 49, с. 308.  
 55. Маленко Д. М. и др. Там же, 1980, т. 50, с. 1946.  
 56. Гололобов Ю. Г., Маленко Д. М., Репина Л. А. Там же, 1980, т. 50, с. 1206.  
 57. Колодяжный О. И. Там же, 1975, т. 45, с. 546.  
 58. Касухин Л. Ф., Пономарчук М. П., Репина Л. А., Гололобов Ю. Г. Докл. АН СССР, 1975, с. 224, с. 95.  
 59. Gololobov Yu. G., Zhmirova I. N., Kasukhin L. F. Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 437.  
 60. Маленко Д. М., Гололобов Ю. Г. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 2793.  
 61. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Гирфанова Ю. Н. Там же, 1975, т. 45, с. 2618.  
 62. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Гирфанова Ю. Н. Там же, 1975, т. 45, с. 272.  
 63. Пудовик А. Н., Батыева Э. С., Гирфанова Ю. Н. Там же, 1973, т. 43, с. 1696.  
 64. Leroux Y., El Manouni D., Burgada R. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 3393.  
 65. Ramirez F., Madan O. P. Tetrahedron, 1966, v. 22, p. 567.  
 66. Baccolini G., Todesco P. E., Bartolle G. Phosph. and Sulf., 1980, v. 9, p. 203.  
 67. Tebby J. C., Willets S. E., Griffits D. V. Chem. Commun., 1981, p. 420.  
 68. Burgada R., Leroux Y., El Khoshniah J. O. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 3533.  
 69. Griffits V., Tebby J. C. Chem. Commun., 1981, p. 607.  
 70. Burgada R., Leroux Y., El Khoshniah J. O. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 925.  
 71. El Manouni D., Leroux Y., Burgada R. Compt. rend. C, 1981, v. 293, p. 1065.  
 72. Burgada R., Leroux Y., El Khoshniah J. O. Phosph. and Sulf., 1981, v. 10, p. 181.  
 73. Burgada R., Leroux Y., El Khoshniah J. O. In: Phosphorus Chemistry, Proc. 1981 Int. Conf. ACS Symposium Series, 1981, v. 171, p. 607.  
 74. Hudson R. F., Chopard P. A. Helv. Chim. Acta, 1964, v. 46, p. 632.

75. Seebach D. Chem. Ber., 1972, B. 105, S. 487.  
 76. Middleton W. J., Sharkey W. H. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 1384.  
 77. Кадыров А. А., Рохлин Е. М., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2653.  
 78. Коногопова С. Н. и др. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 987.  
 79. Issleib K., Lishewski M. J. prakt. Chem., 1970, B. 312, S. 135.  
 80. Мизрах Л. И. и др. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 987.  
 81. Мизрах Л. И., Полонская Л. Ю., Иванова Т. М. Там же, 1978, т. 48, с. 1900.  
 82. Гололовов Ю. Г. и др. Там же, 1976, т. 46, с. 1184.  
 83. Nae G. G., Kesling H. S., Burton D. J. Tetrahedron Letters, 1975, p. 3789.  
 84. van Hamme M. J., Burton D. J. J. Organometal. Chem., 1979, v. 169, p. 123.  
 85. van Hamme M. J., Burton D. G. J. Fluorine Chem., 1970, v. 13, p. 407.  
 86. Salmon W. G. Tetrahedron Letters, 1977, p. 1239.  
 87. Taylor W. G. Synthesis, 1980, p. 554.  
 88. Nae G. G., Burton D. J. Synth. Commun., 1973, v. 3, p. 197.  
 89. Appel R., Wihler H. D. Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 2054.  
 90. Ким Т. В., Киселева Е. И., Локтионова Р. А., Гололовов Ю. Г. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 1889.  
 91. Dahl O. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1978, p. 947.  
 92. Колодяжный О. И. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 2390.  
 93. van der Knaap Th. A., Bickelhaupt F. Tetrahedron Letters, 1982, v. 23, p. 2037.  
 94. Болдескул И. Е. и др. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 2735.  
 95. Колодяжный О. И., Яковлев В. И., Кухарь В. П. Там же, 1979, т. 49, с. 2458.  
 96. Колодяжный О. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Киев: ИОХ АН УССР, 1982.  
 97. Kolodiazhnyi O. I. Tetrahedron Letters, 1982, v. 23, p. 499.  
 98. Колодяжный О. И. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1538.  
 99. Колодяжный О. И., Кухарь В. П. Там же, 1979, т. 49, с. 1992.  
 100. Bellan J., Marre M. R., Sanchez M., Wolf R. Phosph. and Sulf., 1981, v. 22, p. 1231.  
 101. Kolodiazhnyi O. I. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 1231.  
 102. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М.: Мир, 1967, с. 88, р. 106.  
 103. Charton M. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 5687.  
 104. Birum G. H., Matthews C. N. Ibid., 1966, v. 88, p. 4198.  
 105. Колодяжный О. И., Лысенко В. П., Третьяк М. Г., Локтионова Р. А., Гололовов Ю. Г. В кн.: Химия элементоорганических соединений. Л.: Наука, 1976, с. 188.  
 106. Аладжева И. М., Быховская О. В., Петровский П. В., Маstryukova T. A. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1095.  
 107. Маstryukova T. A., Аладжева И. М., Леонтьева И. Ф., Сворень В. А., Петровский П. В., Кабачник М. И. Там же, 1977, т. 47, с. 2449.  
 108. Антипин М. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1980.  
 109. Mastryukova T. A. и др. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 2931.  
 110. Маstryukova T. A., Леонтьева И. В., Аладжева И. М., Петровский П. В., Федин Э. И., Кабачник М. И. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, с. 866.  
 111. Mastryukova T. A., Aladzeva I. M., Leont'eva I. V., Petrovski P. V., Fedin E. I., Kabachnik M. I. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 945.  
 112. Леонтьева И. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1980.  
 113. Колодяжный О. И. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 2386.  
 114. Klebach Th., Johnson C., Bickelhaupt F. Rec. trav. chim., 1979, v. 98, p. 14.  
 115. Овчинников В. В. и др. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 2434.  
 116. Аладжева И. М. и др. Там же, 1982, т. 52, с. 2358.  
 117. Маstryukova T. A., Аладжева И. М., Быховская О. В., Петровский П. В., Антипин М. А., Стручков Ю. Т., Кабачник М. И. Докл. АН СССР, 1982, т. 264, с. 1396.  
 118. Granoth I., Alkabesh R., Shirin E., Margalit J., Bell P. In: Phosphorus Chemistry. Proc. 1981 Int. Conf. ACS Symposium Series, 1981, v. 171, p. 435.  
 119. Burger K., Meffert A. Lieb. Ann., 1975, S. 316.  
 120. Кадыров А. А., Рохлин Е. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2583.  
 121. Кнунянц И. Л., Рохлин Е. М., Кадыров А. А. Там же, 1981, с. 237.  
 122. Колодяжный О. И. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 2361.  
 123. Oediger H., Eiter K. Lieb. Ann., 1965, B. 682, S. 58.  
 124. Колодяжный О. И., Репина Л. А., Кухарь В. П., Гололовов Ю. Г. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 1004.  
 125. Репина Л. А., Локтионова Р. А., Гололовов Ю. Г. Там же, 1975, т. 45, с. 2341.  
 126. Колодяжный О. И. Там же, 1982, т. 52, с. 446.  
 127. Колодяжный О. И. Там же, 1979, т. 49, с. 716.  
 128. Колодяжный О. И., Кухарь В. П. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 1340.  
 129. Kolodiazhnyi O. I., Yakoulev V. I., Kukhar V. P. In: Phosphorus Chemistry. 1981 Int. Conf. ACS Symposium Series, 1981, v. 171, p. 247.  
 130. Колодяжный О. И. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1086.  
 131. Колодяжный О. И. Там же, 1982, т. 52, с. 1314.  
 132. Kolodiazhnyi O. I. Tetrahedron Letters, 1982, v. 23, p. 4933.  
 133. Колодяжный О. И. Ж. общ. химии, 1983, т. 53, с. 1226.  
 134. Appel R., Peters J., Vesterhaus A. Angew. Chem., 1982, B. 94, S. 76.

Институт органической химии Академии наук Украинской ССР, Киев