

УДК 541.124 : 542.91 : 546.18 : 547.34

© 1991 г.

**СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТНЫЙ ФОСФОР — СИЛЬНЫЕ ОСНОВАНИЯ
В СИНТЕЗЕ ФОСФОРОГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Трофимов Б. А., Рахматуллина Т. Н., Гусарова Н. К.,
Малышева С. Ф.**

Систематически рассмотрены и обсуждены данные о реакциях элементного фосфора с органическими соединениями, протекающих в присутствии оснований с участием промежуточных полифосфид- и полифосфинит-ионов. Особое внимание уделено новому эффективному методу активации красного фосфора под действием комплексных сверхсильных оснований типа гидроксид щелочного металла — полярный негидроксильный растворитель (ГМФА, ДМСО, ДМФА, триэтилфосфиноксид) или в условиях межфазного катализа, а также в системе натрий — жидкий аммиак. Метод позволяет осуществлять прямые реакции фосфорилирования органилгалогенидов, активированных алканов, ацетиленов, оксиранов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2619
II. Реакции элементного фосфора с органическими галогенидами в сверхсильных системах	2620
III. Фосфорилирование алканов элементным фосфором в присутствии оснований	2623
IV. Взаимодействие элементного фосфора с алкинами в присутствии сверхсильных оснований	2625
V. Реакции элементного фосфора с кислород- и серосодержащими соединениями в присутствии оснований	2626
VI. Реакции элементного фосфора с металлоорганическими соединениями	2628

I. ВВЕДЕНИЕ

Органические соединения фосфора занимают одно из ведущих мест в химии элементоорганических соединений. Общеизвестна их роль в деятельности живых организмов [1], расширяется круг синтетических фосфороганических соединений, применяемых в качестве экстрагентов [2, 3], антиприенов [4, 5], эмульгаторов [6, 7], присадок к горючим и смазочным материалам [8, 9], пластификаторов [10, 11], биологически активных препаратов для медицины и сельского хозяйства [12, 13]. На основе триорганилфосфинов и -фосфиноксидов созданы и создаются эффективные металлокомплексные катализаторы [10, 14–16].

Для синтеза соединений со связью Р—С в качестве фосфорсодержащего реагента обычно применяют галогениды фосфора и фосфин — вещества ядовитые и малопригодные для создания экологически чистых технологических процессов. Кроме того, согласно [17], многие крупные производства фосфороганических соединений, основанные на использовании хлоридов фосфора, оказались под угрозой ликвидации, так как «побочный продукт — хлорид водорода — разъедает стальную аппаратуру и образует в сточных водах целый букет ядовитых соединений. На тонну полезного

продукта приходится около шести тонн стоков, очистка которых подчас обходится дороже самого продукта» [17].

Поэтому синтез фосфорорганических соединений на основе элементного фосфора (в первую очередь, из нетоксичного и негорючего красного фосфора) привлекает все большее внимание исследователей своей очевидной простотой и возможностью в одну стадию пройти путь от элемента до фосфорорганической молекулы.

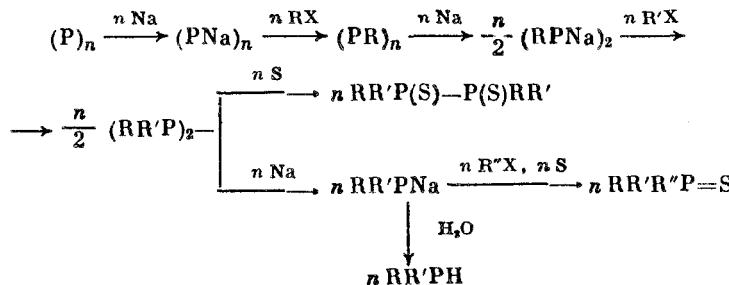
Помимо экологических выгод такая переориентация резко повысит конкурентноспособность фосфорогранических соединений в жестких условиях рыночной экономики [17].

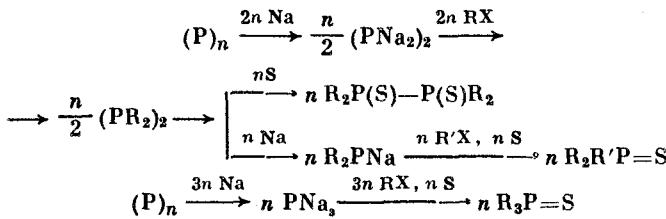
Данные о реакциях элементного фосфора с органическими соединениями наиболее систематически представлены в пяти небольших обзورах [18–22], охватывающих литературу до 1979 г. Из них следует, что традиционные процессы фосфорилирования, как правило, осуществляются с использованием белого фосфора при высоких температурах (200–400°C), т. е. в условиях радикального инициирования.

В настоящем обзоре обобщаются сведения о реакциях элементного фосфора с электрофильными агентами в присутствии сильных оснований. Эти исследования получили развитие в последние 10–15 лет и привели к созданию эффективных методов синтеза фосфорорганических соединений (в первую очередь органилфосфинов и -фосфиноксидов). Особое место среди процессов фосфорилирования занимают реакции с участием красного фосфора, который удалось активировать только под действием сверхсильных оснований типа металлический натрий – жидкий аммиак [23–25], гидроксид щелочного металла – полярный негидроксильный растворитель (ГМФА, ДМСО) [26–28] или в условиях межфазного катализа [28–30]. Следует подчеркнуть, что ранее сверхосновные системы KOH – ДМСО (или ГМФА) уже были успешно использованы в прямых реакциях халькогенирования непосредственно элементной серой и металлическим селеном или теллуром, которые стали возможны благодаря генерированию в этих процессах из халькогенов под действием жесткого гидроксид-иона более мягких и более нуклеофильных халькогенид-ионов, взаимодействующих далее с подходящими электрофильными агентами (в первую очередь с ацетиленами) [31–33].

II. РЕАКЦИИ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ГАЛОГЕНИДАМИ В СВЕРХОСНОВНЫХ СИСТЕМАХ

В 1966 г. Боголюбов и Петров [23, 24] впервые опубликовали данные принципиального значения об использовании системы металлический натрий — жидкий аммиак (классического сверхоснования) для реализации прямой реакции красного фосфора с органилгалогенидами и разработали на ее основе методы синтеза органилфосфинов и их производных. В зависимости от соотношения исходных реагентов процесс протекает по следующим основным направлениям с участием полифосфид-ионов [23]:

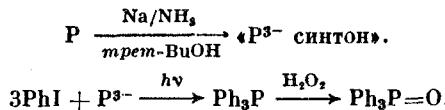




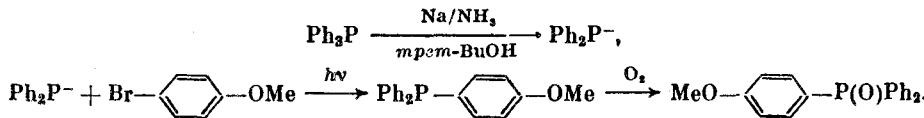
$R=Me, Et, PhCH_2; X=Cl, Br, I.$

Выход продуктов реакции 17–34 %.

В продолжение этих исследований в [25] было осуществлено прямое фосфорилирование красным фосфором галогенбензолов в системе натрий – жидкий аммиак с дополнительной активацией реагентов УФ-светом. В результате разработан эффективный метод синтеза симметричных и несимметричных триарилфосфиноксидов. Так, трифенилфосфиноксид был получен с выходом 75 % из иодбензола и красного фосфора с последующим окислением промежуточного трифенилфосфина пероксидом водорода [25].



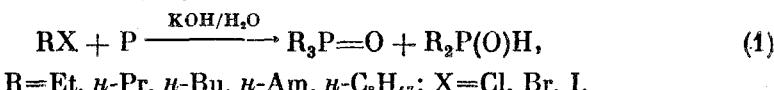
Обработка трифенилфосфина *n*-броманизолом в системе натрий – жидкий аммиак при УФ-облучении в присутствии кислорода воздуха приводит к образованию *n*-анизилдифенилфосфиноксида (выход 55 %) [25].



В работе [25] авторы не приводят доказательств предложенного ими ион-радикального механизма взаимодействия красного фосфора с галогенбензолами, ссылаясь на известные данные резкого ускорения под действием УФ-света реакций дифенилфосфид- [34] и дифенилфосфинит-ионов [35] с галогенбензолами в системах *трет*-бутилат калия – жидкий аммиак или *трет*-бутилат калия – ДМСО.

По ион-радикальному механизму, по мнению авторов [25], протекают также реакции галогенбензолов с элементными мышьяком и сурьмой в системе натрий – жидкий аммиак при УФ-облучении, приводящие к трифениларсину и трифенилстибину с выходом 75 и 40 % соответственно. В работах [23–25] авторы не приводят данных о методе расчета выхода полученных ими продуктов.

Сверхоснования, генерируемые в условиях межфазного катализа (50–60 %-ный водный раствор гидроксида щелочного металла – органический растворитель – катализатор межфазного переноса) [36, 37], впервые использованы в работах [28, 29, 38, 39] для синтеза триалкилфосфиноксидов из красного фосфора и алкилгалогенидов. В реакционной смеси идентифицированы также незначительные количества соответствующих диалкилфосфинистых кислот [29].

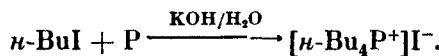


$R=Et, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}, n\text{-Am}, n\text{-C}_8H_{17}; X=Cl, Br, I.$

В лучших условиях (температура 93–95 °C, время нагрева 6–7 ч, орга-

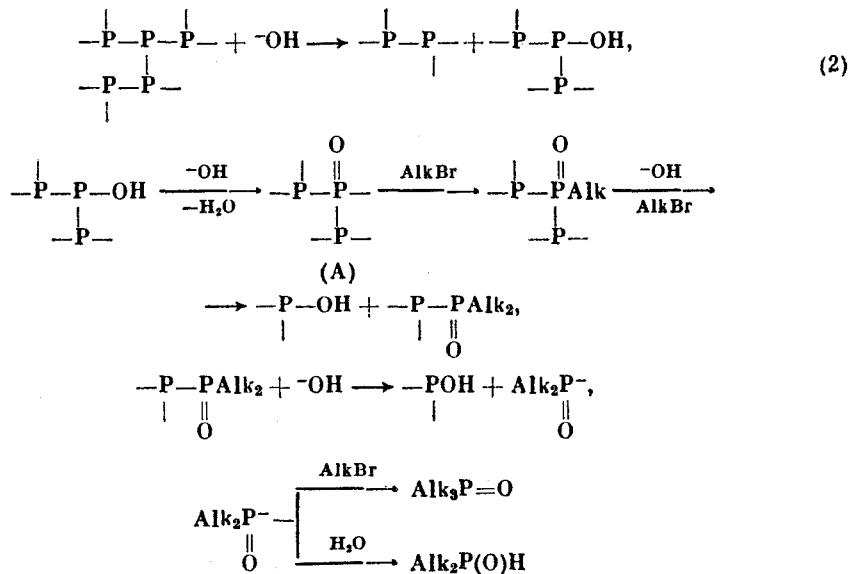
нический растворитель — диоксан) выход триалкилфосфиноксидов составляет 60–65% (рассчитан на взятое количество алкилгалогенида) [28].

На примере бутилгалогенидов показано, что в реакции (1) целесообразнее всего использовать алкилбромиды. При замене бутилбромида на бутилхлорид в сравнимых условиях выход трибутилфосфиноксида резко падает, а при фосфорилировании бутилиодида в небольших количествах образуется иодид тетрабутилфосфония [29].

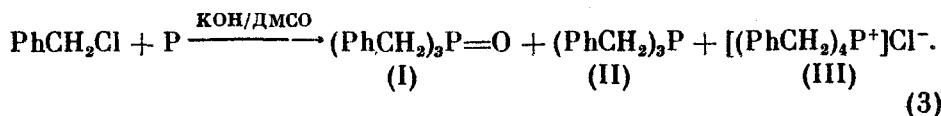


Следует подчеркнуть, что триалкилфосфины не обнаружены среди продуктов реакции (1) даже при проведении ее в атмосфере аргона.

По-видимому, взаимодействие триады $\text{P} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ с алкилбромидами протекает с участием полифосфинит-анионов (A), образующихся в результате последовательного разрыва под действием гидроксид-иона $\text{P}-\text{P}$ -связей в макромолекуле красного фосфора, представляющей собой нерегулярную трехмерную сетку [40].

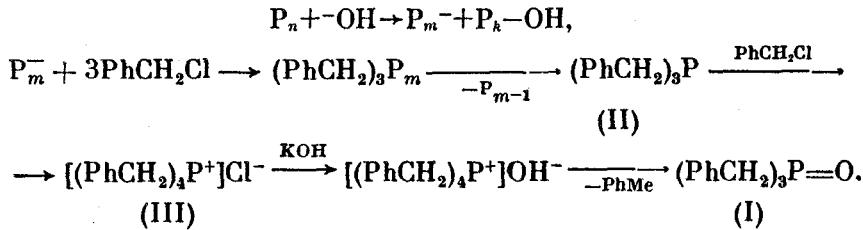


При нагревании (70–80° С) в системе $\text{KOH} - \text{ДМСО}$ (или ГМФА) красный фосфор взаимодействует с бензилхлоридом, образуя в основном трибензилфосфиноксид (I) с выходом до 30% (рассчитан на взятое количество бензилхлорида), а также небольшие количества трибензилфосфина (II) и хлорида тетрабензилфосфония (III) [41].



Процесс может быть описан схемой, включающей стадии генерирования полифосфид-ионов под действием сверхсильного основания, их взаимодействия с бензилхлоридом, приводящего к фосфину (II), кватернизации с образованием соли (III) и дальнейшего превращения соли (III) в фосфиноксид (I). Выделяющийся при этом толуол идентифицирован в реак-

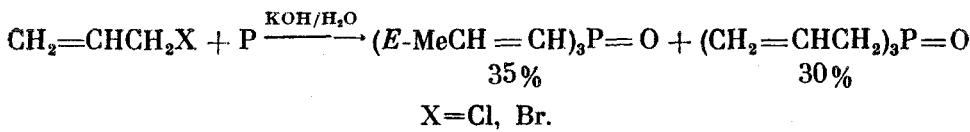
ционной смеси методом ГЖХ [29].



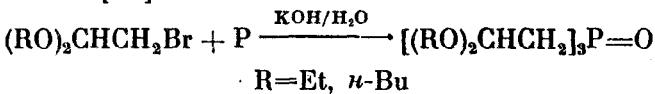
Альтернативный путь образования фосфиноксида (I) окислением фосфина (II) под действием ДМСО практически не реализуется, так как в ходе процесса зафиксированы лишь следы ожидаемого в этом случае диметилсульфида [29].

Селективность и эффективность реакции (3) можно повысить, проводя ее в трехфазной системе красный фосфор — водный раствор KOH — диоксан — хлорид триэтилбензиламмония (ТЭБА) при температуре 94–96°C. Выход фосфиноксида (I) достигает 50% при полной конверсии фосфора [28, 42].

При нагревании (60–65°C) аллилгалогенидов с красным фосфором в системе KOH — H₂O — ТГФ — ТЭБА наряду с ожидаемым *tris*-(пропен-2-ил)фосфиноксидом получен *tris*-(E-пропен-1-ил)фосфиноксид [28, 29, 43, 44].



В качестве электрофилов в реакции фосфорилирования могут быть использованы также 1,1-диалкокси-2-бромэтаны, которые взаимодействуют с триадой P — KOH — ДМСО при 70–100°C в присутствии небольших количеств воды, образуя с выходом до 15% *tris*-(2,2-диалкоксиэтил)фосфиноксиды — перспективные синтоны с тремя защищенными альдегидными группировками [45].

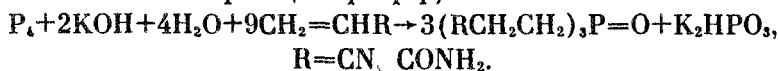


В работе [46] кратко упоминается об алкилировании красного фосфора бутилбронидом в сверхосновной системе KOH — гидразингидрат. Реакция протекает при 80–85°C (мольное соотношение P : KOH : BuBr = 1 : 12 : 3) и приводит, как сообщают авторы, не только к трибутилфосфиноксиду, но и к небольшим количествам трибутилфосфина, по-видимому, за счет известных восстановительных свойств гидразингидрата. К сожалению, в работе [46] нет данных, доказывающих строение образующихся соединений, выход которых в расчете на взятое количество бутилбронида составляет 8 и 1,4% соответственно.

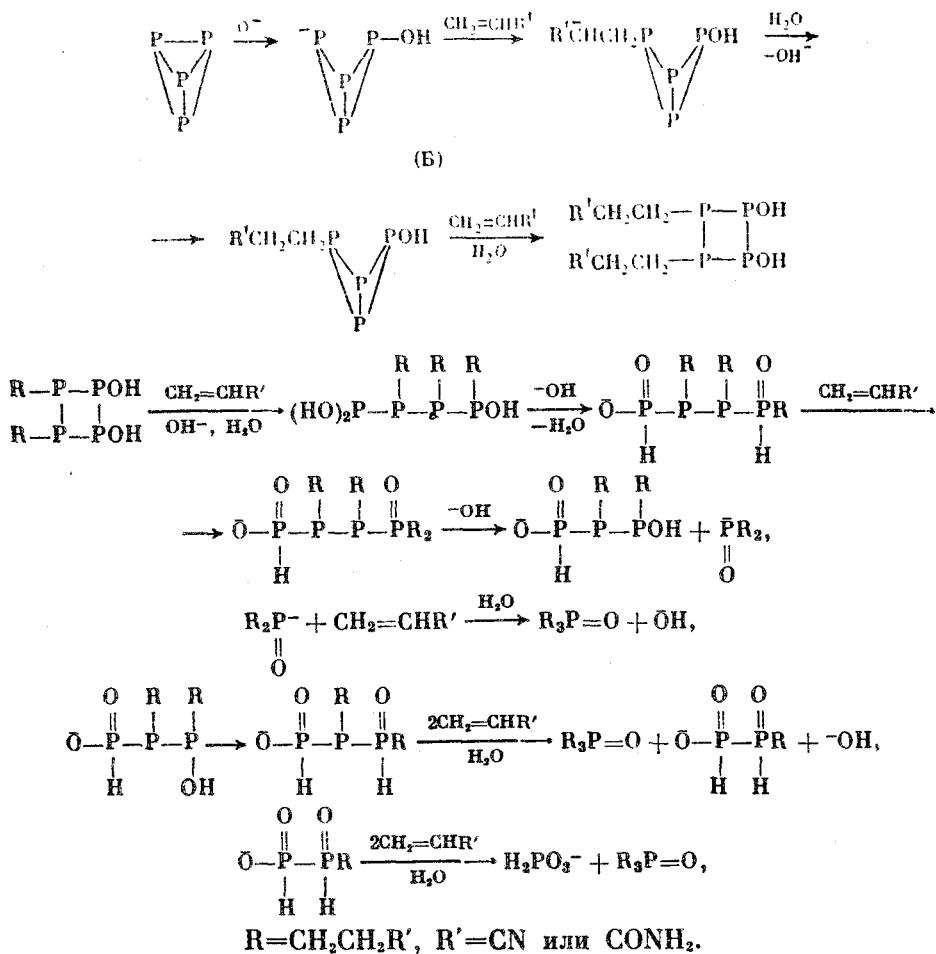
III. ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ АЛКЕНОВ ЭЛЕМЕНТНЫМ ФОСФОРОМ В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВАНИЙ

Интересные данные получены при изучении реакции белого фосфора с акрилонитрилом и акриламидом в присутствии гидроксида калия [47]. Реакцию проводят при температуре от –5 до +35°C в атмосфере инертного газа, используя систему органический растворитель (ацетонитрил) — 10 N водный раствор KOH. Основными продуктами реакции являются

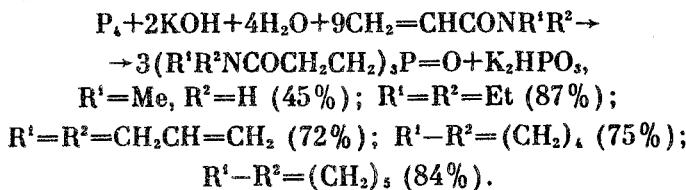
тристрифосфиноксид и тристрикарбамоилэтил фосфиноксид, выход которых в лучших условиях достигает 53 и 74% соответственно (рассчитан на взятый в реакцию фосфор).



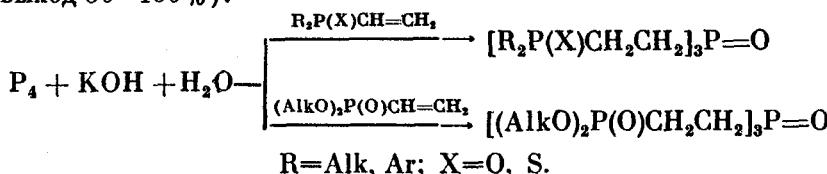
По мнению авторов [47], инициирующая стадия этой реакции включает нуклеофильную атаку гидроксид-ионом тетраэдрической молекулы белого фосфора с образованием фосфид-аниона (Б), который далее присоединяется по Михаэлю к активированным двойным связям исходных алkenов:



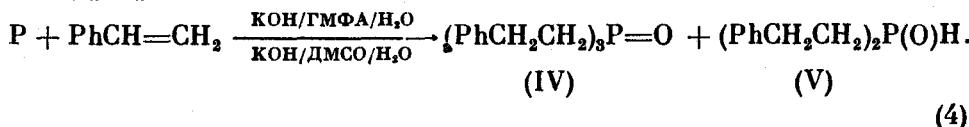
Позже в реакцию с белым фосфором были вовлечены N-алкил- и N,N-диалкилакриламиды. В результате получены с выходом 45–87% (рассчитан на взятый фосфор) соответствующие N-замещенные *тристрикарбамоилэтил фосфиноксиды* [48].



Винилдиорганилфосфиноксиды или -фосфинсульфины [48] и винилдиэтилфосфонаты [49] также способны в мягких условиях (25–30°C) присоединять по Михаэлю фосфид-ионы (генерируемые из желтого фосфора и гидроксида калия) с образованием соответствующих фосфиноксидов (выход 50–100%).



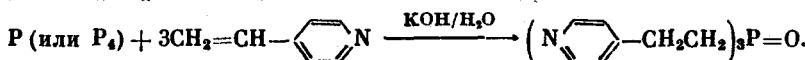
Недавно было показано, что в системах KOH – ДМСО и KOH – ГМФА можно успешно фосфорилировать красным фосфором стирол и 4-винилпиридин [50, 51]. При фосфорилировании стирола при 75–125°C образуются *трис*-(2-фенилэтил)фосфиноксид (IV) с выходом до 65% (рассчитан на взятое количество стирола) и небольшие количества *бис*-(2-фенилэтил)фосфинистой кислоты (V) [28, 50].



(4)

Триада KOH – ГМФА – H₂O несколько более эффективна в реакции (4), чем триада KOH – ДМСО – H₂O, а основание, генерируемое в системе 70%-ный водный раствор KOH – диоксан – ТЭБА, является недостаточно сильным для активации этого процесса: в реакционной смеси зафиксированы лишь следы фосфиноксида (IV). Инициаторы радикальных процессов (динитрил-2,2'-азо-бис-изомасляной кислоты), а также их ингибиторы (гидрохинон) не оказывают влияние на эффективность реакции (4). В образовании фосфороганических соединений (IV) и (V) участвуют, по-видимому, полифосфинит-анионы, т. е. реакция протекает по схеме, предложенной ранее для фосфорилирования алкилгалогенидов (см. схему 2) [29].

Аналогично идет реакция 4-винилпиридинина с красным (или белым) фосфором в системе KOH – ДМСО – H₂O, приводящая к *трис*-(2-(4-пиридинил)этил)фосфиноксиду с выходом 20% [51].

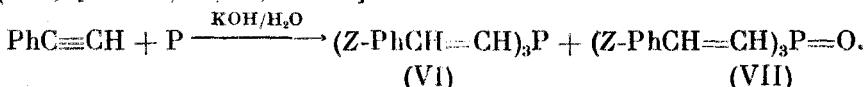


Несмотря на невысокие выходы продуктов, данный способ можно рассматривать как препаративный, поскольку в настоящее время нет других удобных подходов к синтезу этого функционального фосфиноксида — перспективного синтона и полупродукта.

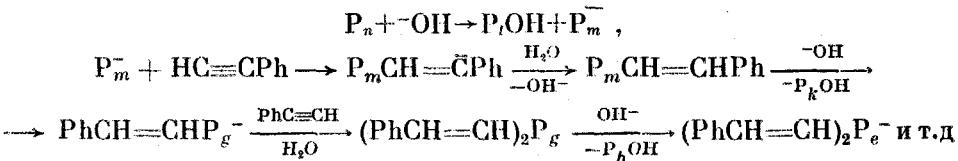
IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА С АЛКИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ СВЕРХСИЛЬНЫХ ОСНОВАНИЙ

На примере фенилацетилена было впервые показано, что красный фосфор взаимодействует с ацетиленами при нагревании (60–90°C) в системе гидроксид щелочного металла — полярный негидроксильный растворитель (ГМФА, ДМСО, ДМФА, триэтилфосфиноксид), а также в условиях межфазного катализа (водный раствор гидроксида щелочного металла — органический растворитель — катализатор межфазного переноса), образуя *трис*-(Z-стирил)фосфин (VI) с выходом до 44% (рассчитан на взятый фенилацетилен) и небольшие количества *трис*-(Z-стирил)фосфиноксида

да (VII) [26–28, 39, 44, 52–58].



Реакция протекает, видимо, по схеме, включающей атаку тройной связи полифосфид-анионами P_m^- , генерируемыми из красного фосфора под действием сверхоснований [28].



Согласно данным спектров ЯМР (^1H и ^{31}P), все стирильные радикалы в соединениях (VI) и (VII) имеют *Z*-конфигурацию, т. е. из четырех возможных стереоизомеров образуется только *Z,Z,Z*-изомер, что согласуется с ключевой стадией реакции, протекающей по правилу *транс*-нуклеофильного присоединения [28].

Двухфазные системы типа КОН – ДМСО, КОН – триэтилфосфиноксид и особенно КОН – ДМФА, а также трехфазная система красный фосфор – 50–70%-ный водный раствор КОН – органический растворитель (ТГФ, толуол, диоксан) и/или фенилацетилен – ТЭВА [28] менее эффективны для фосфорилирования фенилацетиленена, чем система КОН – ГМФА. Замена гидроксида калия на гидроксид натрия при прочих равных условиях приводит к резкому снижению (в 3 раза) выхода фосфина (VI).

В то же время оказалось, что ультразвуковая обработка красного фосфора повышает его активность как реагента в реакциях с фенилацетиленом в присутствии сильных оснований. Это позволяет без внешнего нагревания при прочих равных условиях повысить в 1,5 раза выход фосфина (VI) и снизить время реакции до 1 ч [52].

Реакция фенилацетиленона с красным фосфором протекает практически одинаково как при проведении ее в инертной атмосфере, так и в присутствии кислорода воздуха. Выход фосфиноксида (VII) во всех случаях небольшой – 2–4% [28].

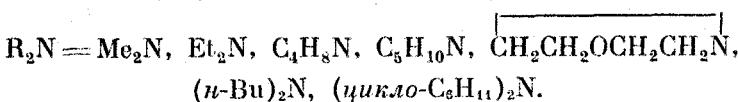
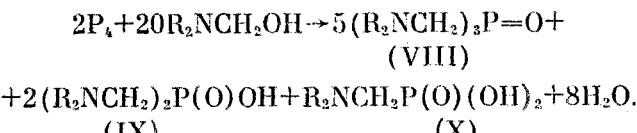
Естественно, встает вопрос, почему фенилацетилен в похожих условиях образует исключительно фосфин (VI), тогда как стирол и 4-винилпиридин – только фосфиноксиды. В оригинальных работах [26, 28, 50, 51] это различие не комментируется. Одно из возможных объяснений – конкуренция двух различных по природе фосфорсодержащих нуклеофилов (полифосфид- и полифосфинит-анионов). В случае алкинов более комплементарным электрофилю (в смысле принципа жестких и мягких кислот и оснований) оказывается полифосфид-анион, а в случае алкенов – полифосфинит-анион (A).

Позднее [46] при попытке фосфорилировать красным фосфором ацетилен под давлением при температуре 105–115°C была испытана система КОН – гидразингидрат – водный ГМФА. Образующийся с выходом 10% (метод расчета в работе не приведен) тривинилфосфин идентифицирован в реакционной смеси методом хроматомасс-спектрометрии. Выделить и более подробно охарактеризовать это соединение авторам не удалось [46].

V. РЕАКЦИИ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА С КИСЛОРОД- И СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВАНИЙ

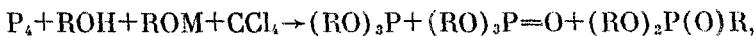
На примере α -аминоспиртов Майер [59, 60] впервые показал, что в присутствии оснований белый фосфор реагирует с алканолами по ионному механизму через промежуточное образование полифосфид- и полифосфи-

нит-ионов, давая приблизительно равные количества *трист*-(диорганиламинометил)фосфиноксидов (VIII), *бис*-(диорганиламинометил)фосфиновых (IX) и диорганиламинометилфосфоновых (X) кислот, суммарный выход которых достигает 90% (на взятый фосфор).



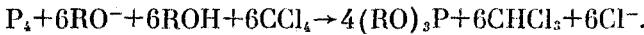
Осуществить эту реакцию с красным фосфором Майеру [60] не удалось.

Позднее появилась серия работ [61–66] о взаимодействии белого фосфора с алканолами и алкоголятами щелочных металлов в среде CCl_4 и в атмосфере азота при $50\text{--}60^\circ C$, приводящем к образованию в основном триалкилфосфитов (выход 70–80%), а также небольших количеств триалкилфосфатов и алкалифосфонатов, суммарный выход которых не превышает 10% [61–66].

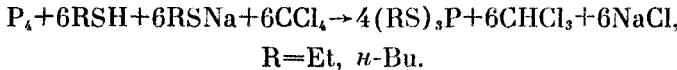


M — щелочной металл, R=Alk.

Схема этой реакции, включающая первоначальную нуклеофильную атаку P–P-связи молекул фосфора алкооксид-ионом, предложена Брауном с сотр. [66].

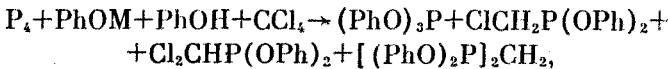


Аналогично протекает реакция белого фосфора с алкантиолатом натрия в присутствии соответствующего тиола и избытка CCl_4 при комнатной температуре. Триалкилтиофосфит получен с высоким выходом [67, 68].



В ходе этого процесса в качестве побочных продуктов образуются соответствующие dialкилдисульфиды и триалкилтиометан.

В среде аprotонного диполярного растворителя (ДМФА) осуществлена реакция белого фосфора с фенолятом щелочного металла и CCl_4 ($0\text{--}100^\circ C$, сухая инертная атмосфера), приводящая к смеси фосфорорганических соединений, среди которых основным продуктом (выход 70%) является трифенилфосфит [69].



M — щелочной металл.

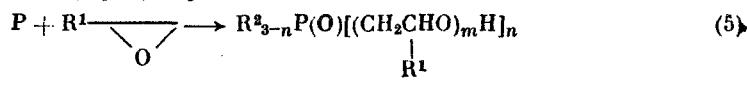
Недавно Иванов с сотр. [70] распространяли эту реакцию на различные фенолы (в присутствии соответствующих фенолятов) и показали, что состав и выход продуктов зависят от кислотности фенола и природы заместителей в кольце. Интервал значений pK_a фенола, при котором возможно взаимодействие белого фосфора с фенолами, составляет 9–11.

О возможности получения практически полезных фосфорорганических соединений, используемых для синтеза поверхности-активных веществ, а также в качестве отвердителей эпоксидных смол, реакцией фосфора (белого или желтого) со спиртами и эпоксисоединениями в присутствии

основных катализаторов (гидроксиды или алкоголяты щелочных и щелочно-земельных металлов) при 25–200°С сообщается в патентах [71–76]. Конечные продукты содержат связи Р–Н, Р–С и Р–О в различных соотношениях и имеют примерный состав $(RO)_{3-n}PR_n'$, (Р – радикал спирта, Р' = Н, ZOH, где Z – двухвалентный остаток после удаления кислорода от эпоксисоединения).

Белый фосфор реагирует с алкилоксиранами в присутствии протонсодержащих соединений и алкоголятов металлов (или аминов) с образованием фосфорсодержащих полиолов [77–79]. Более подробно эта реакция изучена Ивановым с сотр. [80], которые показали, что использование реагентов – Р₄, метилоксирана, Me₃N и HX (HX = MeCO₂H, PhOH, MeC₆H₅OH, H₂O, трет-BuOH), в соотношении 1 : 5 : 0,8 : 1 соответственно, приводит к образованию олигомера, содержащего в цепи последовательно чередующиеся С–С–Р(О)–О фрагменты.

На примере метилоксирана и [2-(винилокси)этокси]метилоксирана (винилокса) впервые было показано, что в реакции с эпоксидами можно успешно использовать нетоксичный и удобный в обращении красный фосфор. Фосфорилирование эффективно протекает в трехфазной системе красный фосфор – 50%-ный водный раствор гидроксида калия – органический растворитель (диоксан, толуол, ТГФ) – ТЭБА при 60–93°С и приводит к образованию фосфорсодержащих полиолов, которым на основании данных ЯМР ³¹P и ИК-спектров, а также элементного анализа приписана структура (XI)–(XIV) [81, 82].



(XI)–(XIV)

(XI): R¹ = Me, R² = H, n = 2, m = 3;

(XII): R¹ = Me, R² = OK, n = 2, m = 4;

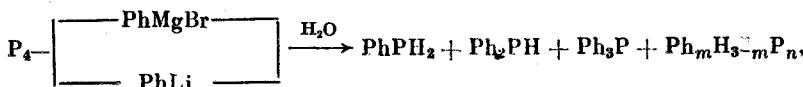
(XIII): R¹ = CH₂ = CHO(CH₂)₂OCH₃, R² = OK, n = 2, m = 1;

(XIV): R¹ = CH₂ = CHO(CH₂)₂OCH₃, R² = OK, n = 1, m = 4.

Наличие в соединениях (XIII), (XIV) винилоксигруппы свидетельствует о ее пассивности в изучаемом процессе, что еще раз подтверждает его анионный (нуклеофильный) характер [81]. Наша безуспешная попытка осуществить в условиях реакции (5) фосфорилирование бутилвинилового эфира также согласуется с приведенными выше выводами.

VI. РЕАКЦИИ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА С МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

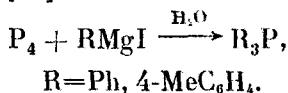
Карбанионы некоторых металлоорганических соединений также способны генерировать из элементного фосфора полифосфид-ионы [83–91]. Впервые этот факт был зафиксирован в работе [83] при изучении взаимодействия белого фосфора с фенилмагнийбромидом или с фениллитием при 25–40°С в среде диэтилового эфира или ТГФ с последующей обработкой реакционной смеси водой [83]. Среди продуктов реакции идентифицированы фенилфосфин (выход до 40% на прореагировавший фосфор), небольшие количества дифенил- и трифенилфосфинов, а также органополифосфины – неплавящиеся и нерастворимые вещества желтого цвета [83].



$m = 1 \div 3$.

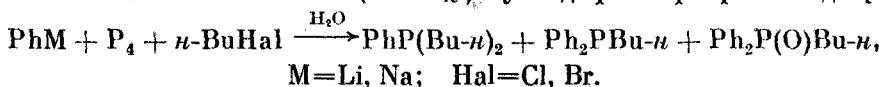
Позже Каабак с сотр. [84] предложили условия (240–250°С), позволяющие повысить селективность и эффективность этой реакции и получать

из белого фосфора и арилмагнийиодидов триарилфосфины с выходом 70–83% (на взятый фосфор) [84].

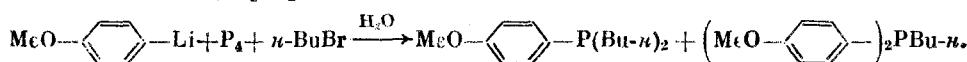


Эти же авторы [85] разработали способ получения *трис-(втор-алкил)-фосфиноксидов* с выходом 57–82% нагреванием (120–210°C) белого фосфора, вторичных алкилгалогенидов и Mg (или Zn) с последующей обработкой реакционной смеси щелочью при 270°C.

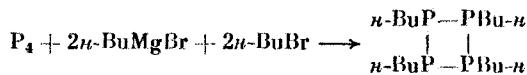
Несимметричные третичные фосфины можно получать в мягких условиях (20–50°C, инертный органический растворитель) при одновременной обработке белого фосфора металлоорганическим соединением и алкилгалогенидами [86, 87]. Так, основными продуктами реакции белого фосфора, фениллития или -натрия и бутилгалогенида являются дибутилфенил- и бутилдифенилфосфины, выходы которых на прореагировавший фосфор составляют 20–44% [86]. В некоторых опытах зафиксировано также образование небольших количеств (8–11%) бутилдифенилфосфиноксида [86].



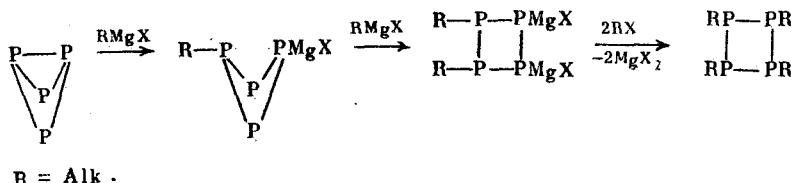
Аналогично (хотя и менее эффективно) протекает реакция белого фосфора с 4-метоксифениллитием и бутилбромидом, давая дибутил(4-метоксифенил)фосфин и бутил-бис-(4-метоксифенил)фосфин с выходами соответственно 15 и 20% [87].



В то же время оказалось, что при использовании в этом процессе в качестве металлоорганического соединения бутилмагнийбромида ожидаемые ди- и трибутилфосфины образуются в следовых количествах, а основным продуктом реакции является тетрабутилциклотетрафосфин (выход 42%) [86].



Реакция, по мнению авторов [86], протекает по следующей схеме:

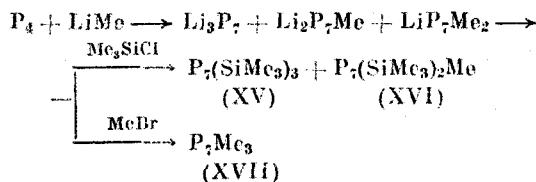


Позднее было показано [87], что этим методом можно получать и другие циклотетрафосфины, содержащие алкильные заместители нормального строения, например $(EtP)_4$, $(n\text{-PrP})_4$ [87].

В то же время взаимодействие белого фосфора с изопропилмагнийбромидом или циклогексилмагнийбромидом и соответствующими алкилбронидами протекает по иной схеме и приводит к продуктам состава R_2P_8 (R – изопропил, циклогексил) [88].

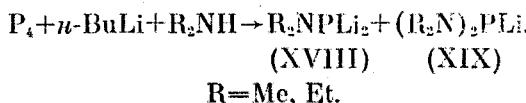
Сравнительно недавно были опубликованы данные, однозначно свидетельствующие об образовании из белого фосфора и метиллития полифос-

фид-ионов. Используя в качестве «ловушки» последних триметилхлорсилен и метилбромид, авторы получили органические полифосфаты (XV) – (XVII) [89].



Пентафосфиды щелочных металлов получены также при взаимодействии белого фосфора с Na (или Li) в диглиме (или ТГФ) в присутствии катализатора межфазного переноса (18-краун-6) [90].

Известны патентные данные об образовании аминофосфидов лития (XVIII), (XIX) при кипячении белого фосфора с бутиллитием и диалкиламином в среде бензола [91, 92].



Суммарный выход конечных продуктов (XVIII) и (XIX) – 100 %.

Следует отметить, что попытка осуществить реакцию красного фосфора с металлоорганическими соединениями (метилмагнийподиидом и диэтил-цинком) оказалась безуспешной [40].

* * *

Таким образом новый метод активации красного фосфора под действием мультифазных сверхсильных комплексных оснований (КОН – ГМФА, КОН – ДМСО, 50–70%-ный водный раствор КОН – органический растворитель – катализатор межфазного переноса) открывает удобные, простые и эффективные подходы к синтезу триорганилфосфинов и триорганилфосфиноксидов (в том числе ненасыщенных) [9, 26–30, 41–45, 50–58, 81]. Этот метод продолжает в настоящее время интенсивно развиваться: совершенствуется технология указанных процессов, ведется целенаправленный поиск новых подходящих электрофильтных агентов для редокс-фосфорилирования красным фосфором.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брокерхоф Х., Джексен Р. Липополитические ферменты. М.: Мир, 1981.
 2. Филиппов Е. А., Ласкорин Б. Н., Архипов Г. Г. и др. Применение органических комплексообразователей в процессе жидкокапельной экстракции металлов. М.: Атомиздат, 1977.
 3. Koch K. R., Yates J. E. // Anal. Chem. Acta. 1983. V. 147. S. 235.
 4. Агрэ Б. А., Василенко Е. А., Георгюлевич И. Ф. и др. // Пласт. массы. 1977. С. 59.
 5. Ницантьев Э. Е., Федоров С. Г. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 164. С. 1327.
 6. Kreutkamp N. // Angew. Chem. 1963. V. 75. S. 384.
 7. А. с. 615084 СССР // Б. И. 1978. № 26.
 8. Пат. 3341632 США // С. А. 1968. V. 68. 86840.
 9. Пат. 3374294 США // РЖХим. 1969. 10Н12ЗП.
 10. Пат. 3490940 США // С. А. 1970. V. 72. 100880.
 11. А. с. 1033496 СССР // Б. И. 1983. № 29.
 12. Юделевич В. И., Комаров Е. В., Ионин Б. И. // Хим.-фарм. журн. 1985. Т. 19. С. 668.
 13. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия, 1987. 710 с.
 14. Kosolapoff G. M., Maier L. Organic phosphorus compounds. N. Y.: Wiley-Interscience, 1973. V. 1. 545 р.
 15. Kosolapoff G. M., Maier L. // Ibid. 1973. V. 3. 500 р.
 16. А. с. 1046248 СССР // Б. И. 1983. № 37.

17. Каабак Л. В. // Химия и жизнь. 1991. № 2. С. 74.
 18. Rauhut M. M. // Topics in phosphorus chemistry. N. Y.: Intersci. 1964. V. 1. P. 1.
 19. Фещенко Н. Г. // Успехи химии фосфорорганических соединений/Под ред. А. В. Кирсанова. Киев: Наук. думка, 1970. С. 89.
 20. Maier L. // Topics. Curr. Chem. 1971. B. 19. P. 1.
 21. Lehmann H.-A., Grobmann G. // Pure and Appl. Chem. 1980. V. 52. P. 905.
 22. Brown C., Hudson R. F., Wartew G. A. // Phosphorus and Sulfur. 1978. V. 5. P. 67.
 23. Богослов Г. М., Петров А. А. // Журн. общ. химии. 1966. Т. 36. С. 1505.
 24. Богослов Г. М., Петров А. А. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 173. С. 1076.
 25. Bornancini E. R., Alonso R. A., Rossi R. A. // J. Organometal. Chem. 1984. V. 270. P. 177.
 26. Трофимов Б. А., Гусарова Н. К., Малышева С. Ф. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 1449.
 27. А. с. 1549964 СССР // Б. И. 1990. № 10.
 28. Trofimov B. A., Gusarova N. K., Malysheva S. F. et al. // Phosphorus, Sulfur and Silicon. 1990. V. 55. P. 271.
 29. Гусарова Н. К., Малышева С. Ф., Рахматуллина Т. Н. и др. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. С. 828.
 30. А. с. 1558923 СССР // Б. И. 1990. № 15.
 31. Трофимов Б. А. // Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 248.
 32. Трофимов Б. А. Гетероатомные производные ацетилена. Новые полифункциональные мономеры, реагенты и полупродукты. М.: Наука, 1981. 320 с.
 33. Trofimov B. A. // Sulfur Reports. 1983. V. 3. P. 83.
 34. Swartz J. E., Bunnet J. F. // J. Org. Chem. 1979. V. 44. P. 4673.
 35. Swartz J. E., Bunnet J. F. // Ibid. 1979. V. 44. P. 340.
 36. Трофимов Б. А. // Журн. орг. химии. 1986. Т. 22. С. 1991.
 37. Trofimov B. A. // Z. Chem. 1986. B. 26. S. 41.
 38. Trofimov B. A., Gusarova N. K., Malysheva S. F. et al. // XI Intern. conference on phosphorus chemistry. Tallinn, 1989. Р. 79.
 39. Трофимов Б. А., Гусарова Н. К., Малышева С. Ф. и др. // Региональная конференция Сибири и Дальнего Востока «Перспективы развития малотоннажной химии»: Тез. докл. Красноярск, 1989. С. 12.
 40. Крафт М. Я., Парини В. Й. // Докл. АН СССР. 1951. Т. 77. С. 57.
 41. Гусарова Н. К., Трофимов Б. А., Малышева С. Ф. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 488.
 42. Трофимов Б. А., Малышева С. Ф., Гусарова Н. К. и др. // III Семинар-совещание «Потребители – производители органических реагентов. Ярмарка идей»: Тез. докл. Ереван, 1989. С. 49.
 43. Трофимов Б. А., Малышева С. Ф., Гусарова Н. К. и др. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. С. 1894.
 44. Гусарова Н. К., Трофимов Б. А., Малышева С. Ф. и др. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. С. 355.
 45. Трофимов Б. А., Гусарова Н. К., Шайхудинова С. И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 2889.
 46. Потапов В. А., Амосова С. В., Хангурев А. В. // Там же. 1989. С. 208.
 47. Rauhut M. M., Bernheimer R., Semsel A. M. // J. Org. Chem. 1963. V. 28. S. 478.
 48. Maier L. // Helv. chim. acta. 1973. V. 56. P. 1252.
 49. Пат. 3458581 США // С. А. 1969. V. 71. 102007.
 50. Малышева С. Ф., Гусарова Н. К., Рахматуллина Т. Н. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 1705.
 51. Трофимов Б. А., Дмитриев В. И., Казанцева Т. И. и др. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. С. 2174.
 52. Трофимов Б. А., Гусарова Н. К., Малышева С. Ф. и др. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. С. 456.
 53. Трофимов Б. А., Гусарова Н. К., Малышева С. Ф. и др. // V Всесоюз. симпозиум по органическому синтезу: Тез. докл. М., 1988. С. 98.
 54. Трофимов Б. А., Гусарова Н. К., Малышева С. Ф. и др. // Журн. орг. химии. 1989. Т. 25. С. 1563.
 55. Гусарова Н. К., Трофимов Б. А., Рахматуллина Т. Н. и др. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. С. 300.
 56. Trofimov B. A., Gusarova N. K., Sinegovskaya L. M. et al. // II Soviet-Indian symposium on organometallic chemistry. Irkutsk, 1989. P. 26.
 57. Воронков М. Г., Малышева С. Ф., Рахматуллина Т. Н. и др. // XVII Всесоюз. конференция «Синтез и реакционная способность органических соединений серы»: Тез. докл. Тбилиси, 1989. С. 396.
 58. Трофимов Б. А., Кузнецова Э. Э., Гусарова Н. К. и др. // Всесоюз. семинар «Химия физиологически активных соединений»: Тез. докл. Черноголовка, 1989. С. 236.
 59. Maier L. // Angew. Chem. 1965. B. 77. S. 549.
 60. Maier L. // Helv. chim. acta. 1967. B. 50. S. 4723.
 61. Пат. 2643281 ФРГ // С. А. 1977. V. 87. 135923.

62. Нат. 127187 ГДР // С. А. 1978. В. 89. 5919.
 63. Пат. 129329 ГДР // С. А. 1978. В. 89. 75402.
 64. Пат. 231074 ГДР // С. А. 1986. В. 105. 209205.
 65. Пат. 246544 ГДР // С. А. 1987. В. 108. 22041.
 66. *Brown C., Hudson R. F., Wartew G. A. et al.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978. № 1. Р. 7.
 67. *Brown C., Hudson R. F., Wartew G. A.* // Phosphorus and Sulfur. 1978. В. 5. Р. 121.
 68. *Brown C., Hudson R. F., Wartew G. A.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. Pt. I. 1979. Р. 1799.
 69. Пат. 201449 ГДР // С. А. 1984. В. 100. 139339.
 70. *Иванов Б. Е., Бадеева Е. К., Крохина С. С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 2632.
 71. Пат. 1913644 ФРГ // С. А. 1971. В. 74. 13827.
 72. Пат. 1215106 Англия // С. А. 1971. В. 74. 54914.
 73. Пат. 3660539 США // С. А. 1972. В. 77. 48634.
 74. Пат. 3662038 США // С. А. 1972. В. 77. 49370.
 75. Пат. 3662030 США // С. А. 1972. В. 77. 62795.
 76. Пат. 3662029 США // С. А. 1972. В. 77. 75988.
 77. Пат. 3644595 США // С. А. 1972. В. 76. 99821.
 78. Пат. 517780 Швейцария // РЖХим. 1972. 18Н58П.
 79. *Booz E. J., Lannham W. M., Cisung W.* // Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop. 1973. В. 12. Р. 221.
 80. *Иванов Б. Е., Фридланд Н. С., Альбуханов А. Г. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 1399.
 81. *Гусарова Н. К., Трофимов Б. А., Хилько М. Я. и др.* // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. С. 1925.
 82. *Хилько М. Я., Малышева С. Ф., Рахматуллина Т. Н. и др.* // IV Всесоюз. конференция по химии и физикохимии олигомеров: Тез. докл. Нальчик, 1990. С. 44.
 83. *Rauhut M. M., Semsel A. M.* // J. Org. Chem. 1963. В. 28. Р. 471.
 84. А. с. 347333 СССР // Б. И. 1972. № 24.
 85. А. с. 362024 СССР // Б. И. 1973. № 2.
 86. *Rauhut M. M., Semsel A. M.* // J. Org. Chem. 1963. В. 28. Р. 473.
 87. *Cowley A. H., Pinnel R. P.* // Inorg. Chem. 1966. В. 5. Р. 1463.
 88. *Ang H. G.* // Record Chem. Progr. 1969. В. 30. Р. 249. Ref. 10.
 89. *Fritz G., Harer J.* // Z. anorg. und allgem. Chem. 1983. В. 504. С. 23.
 90. *Baudler M., Akrapoglou S., Ouzounis D. et al.* // Angew. Chem. 1988. В. 100. С. 288.
 91. Пат. 511893 Швейцария // РЖХим. 1972. 8Н104П.
 92. Пат. 1244180 ГДР // С. А. 1967. В. 67. 99629.

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения АН СССР