

УДК 547.241

© 1991 г.

Р-ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫЕ ИЛИДЫ ФОСФОРА

Колодяжный О. И.

Систематизированы и обобщены литературные данные по способам получения и свойствам илидов, содержащих атомы галогенов у фосфора группы P=C.

Библиография — 125 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	799
II. Методы синтеза	799
III. Физические и спектральные свойства	814
IV. Химические свойства	815

I. ВВЕДЕНИЕ

Илиды фосфора являются важными реагентами, имеющими широкое применение в органическом синтезе [1]. Среди различных типов этих соединений, синтезированных в последние годы, значительный интерес представляют Р-гетерозамещенные илиды фосфора [2—4], в частности илиды, содержащие атомы галогенов у фосфора или как их обычно называют Р-галогенилиды. Наличие подвижных атомов галогенов определяет интересные в теоретическом и препаративном отношении свойства этих соединений [2—7]. С помощью Р-галогенилидов получают такие ценные для органического синтеза вещества, как фосфорсодержащие кетены, тиокетены, винилфосфонаты, аллилфосфонаты и др. Р-Галогенилиды вступают в разнообразные реакции циклоприсоединения и гетероциклизации, обладают высокой фосфорилирующей способностью.

Кроме того Р-галогенилиды являются удобными объектами для изучения важных теоретических проблем строения и реакционной способности фосфорорганических соединений.

Опубликованные ранее по химии Р-галогенилидов обзорные статьи включали лишь материалы собственных работ автора [2, 8—10]. В то же время в последние годы появилось значительное число публикаций, описывающих новые методы синтеза и раскрывающих интересные свойства Р-галогенилидов, вследствие чего возникает необходимость обобщить все имеющиеся сведения по этому важному типу фосфорорганических соединений. В предлагаемом обзоре обобщены результаты исследований химии Р-галогенилидов, опубликованные в печати до 1990 г.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

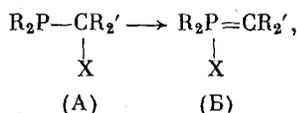
Детальные исследования Р-галогенилидов позволили создать удобные методы их синтеза, основывающиеся на следующих превращениях: 1. «Окислительное илидирование» соединений трехвалентного фосфора, заключающееся в повышении координационного числа атома фосфора до четырех, в результате присоединения к нему атома галогена и образования связи P=C [2]. К числу таких реакций, в частности, относятся 1,2 (C →

→ Р)-галогенотропная перегруппировка и реакция третичных алкилфосфинов с тетрагалогенидами метана, позволяющие получать Р-галогенилиды, содержащие у атома фосфора один атом хлора или брома. 2. Создание кратной связи Р=С в молекуле галогенофосфоранов или галогенфосфониевых солей с помощью реакций элиминирования. Этими способами были синтезированы различные Р-хлор- и Р-фторилиды, в том числе, содержащие несколько атомов галогена у фосфора. 3. Реакции Р-галогенилидов с хлорсодержащими электрофилами, протекающие с замещением атомов водорода у α-углерода на различные группировки.

Перечисленные методы синтеза позволяют получать Р-галогенилиды практически любого строения с помощью простых операций, используя доступные в лабораторной практике исходные вещества.

1. Перегруппировка α-галогеналкилфосфинов в Р-галогенилиды

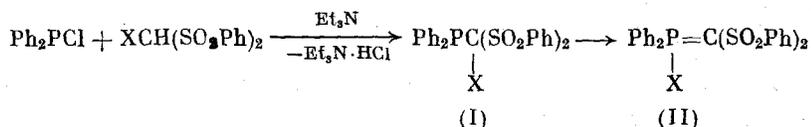
Атомы галогена у α-углеродного атома третичных алкилфосфинов отличаются высокой подвижностью, вследствие чего возможна его миграция к атому фосфора [1,2 (С → Р)-галогенотропный сдвиг]. В результате миграции атома галогена повышается валентность атома фосфора, образуется связь Р=С и α-галогеналкилфосфины (А) превращаются в Р-галогенилиды (В)



X = Br, Cl.

Галогенотропия в диаде Р—С зависит от заместителей R и R' у атомов фосфора и углерода, влияющих на термодинамическую устойчивость галогенотропных изомеров (А) и (В). Поэтому при определенном подборе заместителей возможна не только 1,2 (С → Р)-, но и 1,2 (Р → С)-галогенотропная перегруппировка (см. ниже). Однако α-галогеноалкилфосфины, содержащие у α-углерода электроноакцепторные заместители, стабилизирующие илдную функцию, как правило, легко превращаются в Р-галогенилиды и в этом случае 1,2 (С → Р)-галогенотропная перегруппировка является надежным способом их получения.

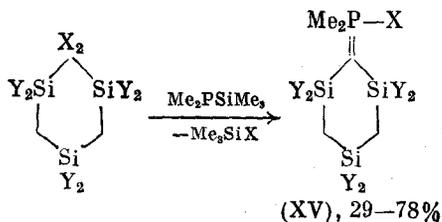
Галоген-бис-(фенилсульфонил)метаны, являющиеся сравнительно сильными СН-кислотами, реагируют с дифенилхлорфосфином в присутствии триэтиламина в тетрагидрофуране при 0° С с образованием третичных α-галогеналкилфосфинов (I). Соединения (I) гладко перегруппировываются в Р-галогенилиды (II), которые выделяли с хорошими выходами в виде устойчивых кристаллических соединений и использовали как реагенты в разнообразных химических превращениях [11]



X = Br, Cl.

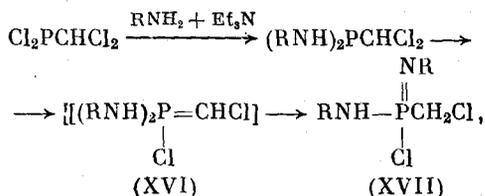
Легко протекает реакция диорганилхлорфосфинов с металлхлорметанами (III), (V), стабилизированными сульфонильными или триметилсильными группами [2, 11—13]. Образующиеся при этом α-хлоралкилфосфины (IV), (VI) очень неустойчивы и перегруппировываются в Р-хлорилиды при низкой температуре. Например, α-хлоралкилфосфонит (VI), который регистрировали методом ЯМР ³¹P (сигнал δ_р 86,1 м. д.), существует при -110° С в толуоле и уже при -90° С количественно превращается

казали рентгеноструктурным анализом. Характерным для соединений (XV) является планарная структура молекулы и укороченные длины связей P=C и Si—C вследствие делокализации отрицательного заряда илidianого атома углерода по кольцу [20]

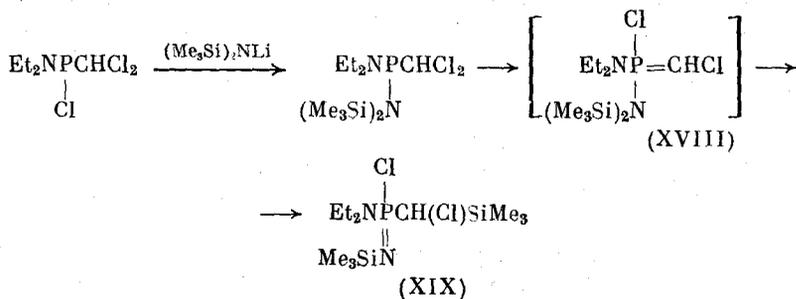


X = Br, Cl; Y = Cl, F, Me.

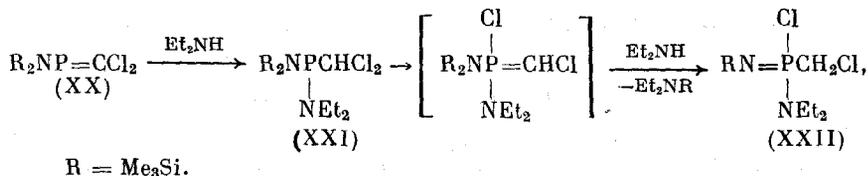
В некоторых случаях P-хлорилиды (XVI), (XVIII), образующиеся в результате 1,2 (C → P)-хлоротропной перегруппировки, затем вступали в прототропную или силилотропную перегруппировку, превращаясь в имидофосфонаты (XVII), (XIX) [21–24]



R = Alk,



Фосфаэтилен (XX) при кипячении в тетрагидрофуране с избытком диэтиламина превращается в триметилсилилимидофосфонат (XXII). По-видимому, диэтиламин присоединяется к фосфаэтилену с образованием дихлорметилфосфоната (XXI), который перегруппировывается в неустойчивый P-хлорилид. Последний в результате силилотропной перегруппировки и десилирования дает ирид (XXII) [25, 26]

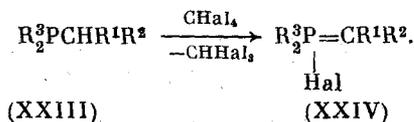


R = Me₃Si.

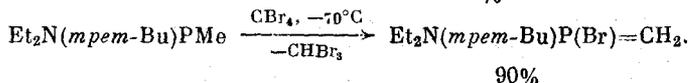
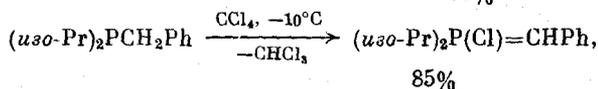
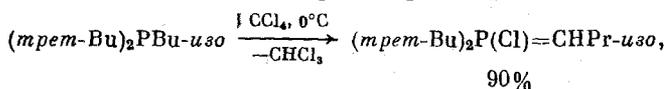
2. Реакция третичных алкилфосфинов с тетрагалогенидами метана

Реакцию третичных алкилфосфинов с тетрагалогенидами метана начали изучать еще в прошлом веке [27, 28]. Однако получить с ее помощью P-галогенилиды длительное время не удавалось [29–32]. Очень чувствительная к условиям проведения реакция приводила лишь к образованию

трудноидентифицируемых смесей соединений [32]. Только в 1975—1977 гг. было установлено, что при соблюдении соответствующего температурного режима и подборе растворителей, третичные алкилфосфины (XXIII) реагируют с четыреххлористым или четырехбромистым углеродом с образованием Р-галогенилидов (XXIV) [33—36]



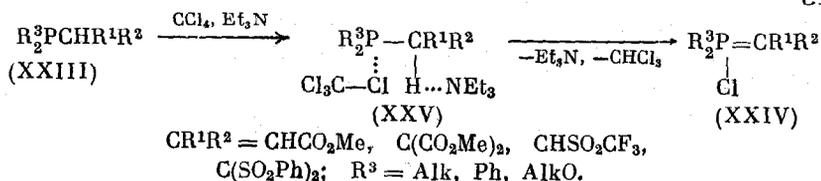
Взаимодействие соединений (XXIII) с тетрагалогенидами метана (CCl_4 [33, 34], CBrCl_3 , CBr_4 [34—37]) обычно проводят в пентане, диэтиловом эфире [33—37] или хлористом метиле [39] ниже 0°C . Реакция с четыреххлористым углеродом протекает ниже 0°C , а с CBr_4 и CBrCl_3 при -70°C . Выходы Р-галогенилидов, как правило, очень высокие. Причем для препаративных работ Р-галогенилиды не обязательно выделять из реакционной смеси, что существенно упрощает работу с ними. В этом случае достаточно к третичному алкилфосфину в эфире прибавить четыреххлористый углерод, чтобы получить раствор очень активного, готового к употреблению реактива [9]. Однако при необходимости (например, для спектроскопических исследований) Р-галогенилиды можно очищать перегонкой в вакууме или кристаллизацией из инертных растворителей [9, 40—43]



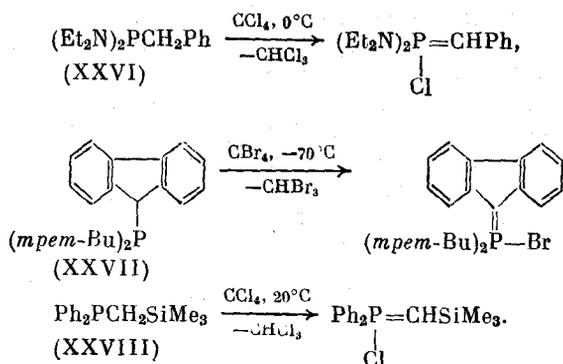
Заместители R^1, R^2 соединений (XXIII) могут быть разнообразными: акцепторами электронов, повышающими СН-кислотность соединений [35—37, 39—41], электронейтральными или электронодонорными группами [33, 34, 37, 38]. Наиболее активно взаимодействуют с тетрагалогенидами метана соединения трехвалентного фосфора, содержащие у α -углеродного атома алкильные группы, атомы водорода, а также триметилсилильные или фенильные группы, стабилизирующие илидную функцию. Выходы образующихся при этом илидов очень высокие [34, 38, 43—45]. Сильные электроноакцепторные группы у α -атома углерода могут понизить нуклеофильность трехвалентного атома фосфора, в связи с чем активность его взаимодействия с тетрагалогенидами метана уменьшится. Например, введение одного, двух, трех атомов хлора или брома к α -углеродному атому третичных алкилфосфинов последовательно замедляет реакцию с четыреххлористым углеродом вплоть до полной ее остановки. Электроотрицательные алкоксикарбонильные или арилсульфонильные группы у α -углеродного атома третичных алкилфосфинов также понижают скорость взаимодействия трехвалентного атома фосфора с четыреххлористым углеродом [35, 40]. Однако скорость реакции в этом случае можно повысить добавлением в реакционную среду третичных аминов, катализирующее действие которых объясняется участием в образовании промежуточного реакционного комплекса (XXV) (схема 1) [35, 44]. Например, соединения (XXIII) легко реагируют с четыреххлористым углеродом в присутствии триэтиламина в эфире ниже 0°C , с высокими выходами превращаясь в Р-хлорилиды (XXIV), тогда как в отсутствие триэтиламина при 20°C взаимодействует

вие осуществляется крайне медленно [35]

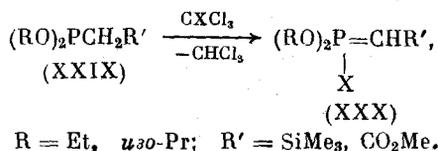
Схема 1



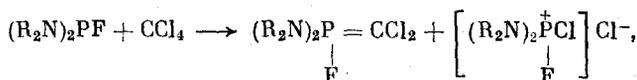
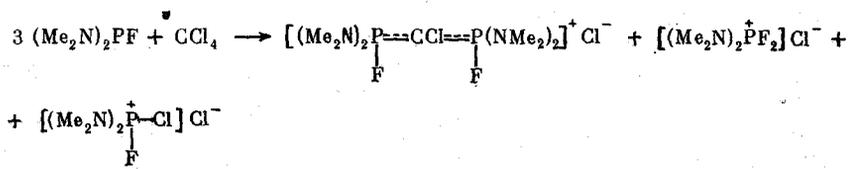
Среди третичных алкилфосфинов наиболее легко реагируют с тетрагалогенидами метана соединения типа (XXVI)–(XXVIII), содержащие у трехвалентного атома фосфора алкильные, фенильные или диалкиламиногруппы [38, 39, 43–46]



Эфиры алкилфосфонистых кислот (XXIX) даже с избытком четыреххлористого углерода при 20° С реагируют медленно (R' = SiMe₃, 14 ч), тогда как с CBr₄ или CBrCl₃ они взаимодействуют в эфире при -70° С и дают с высокими выходами Р-бромилиты (XXX) [35–37, 40, 44]



Хлор- и бромангидриды кислот трехвалентного фосфора в реакцию с тетрагалогенидами метана непосредственно не вступают, тогда как тетраалкилдиамидофторфосфины медленно реагируют с четыреххлористым углеродом в соотношении 1 : 3 (R = Me) или 2 : 1 (R = Et, *n*-Pr), давая смеси Р-фторилитов и фосфониевых солей [47]

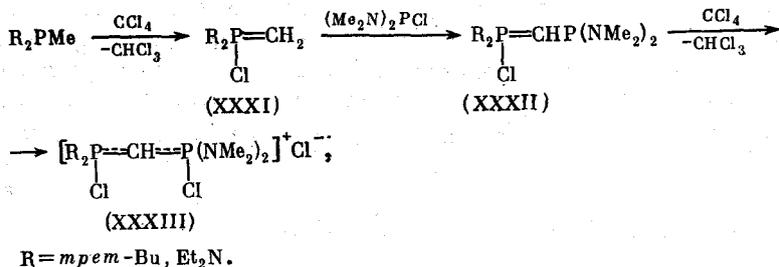


R = Et, *изо*-Pr.

Третичные алкилфосфины с избытком четыреххлористого углерода в присутствии *бис*-(диметиламино)хлорфосфина с высоким выходом дают

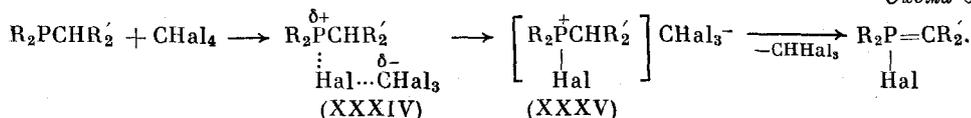
P-хлорилиды (XXXIII). Как показано на схеме 2, при этом сначала образуются илиды (XXXI), которые при взаимодействии с хлорфосфином превращаются в илиды (XXXII), содержащие трехвалентный атом фосфора. Реакция последних с CCl_4 , дает P-хлорилид (XXXIII) [34]

Схема 2



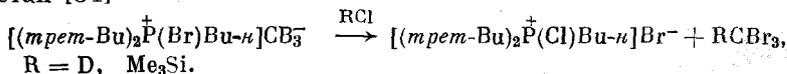
В настоящее время принято считать, что механизм реакции соединений трехвалентного фосфора с тетрагалогенидами метана за редкими исключениями [48, 49] имеет ионный характер [50, 51]. В этом отношении механизм реакции третичных алкилфосфинов с CHAl_4 не является исключением, хотя наличие подвижного атома водорода у α -углерода определяет некоторые его особенности (схема 3) [34]

Схема 3



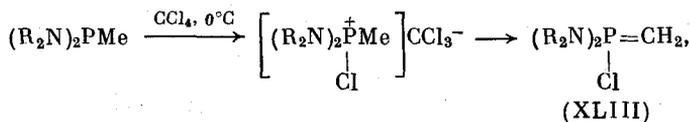
Нуклеофильная атака трехвалентного атома фосфора на атом галогена тетрагалогенида метана, через образование промежуточного комплекса (XXXIV) ведет к гетеролитическому разрыву легко поляризуемой связи CHal_4 и образованию ионной пары (XXXV), содержащей трихлорметильный анион (схема 3). Высокоосновный анион CHal_3^- депротонирует α -углеродный атом интермедиата, CH -кислотность которого из-за сильного положительного индуктивного эффекта фосфониевой группировки достаточно высока, вследствие чего элиминируется галогеноформ и образуется P-галогенилид [9, 34, 52].

Схему 3 доказали реакцией стерически затрудненных триалкилфосфинов с четырехбромистым углеродом, в результате которой образуются устойчивые при низкой температуре (-120°C в пентане) фосфониевые соли, содержащие трибромметильный анион. Устойчивость фосфониевых солей объясняется пространственными препятствиями нуклеофильной атаке трибромметильного аниона на фосфониевый катион или α -протон. При повышении температуры до -60°C фосфониевые соли с отщеплением хлороформа превращались в соответствующие P-бромиды. Строение фосфониевых солей, в частности наличие в их составе аниона CBr_3^- , доказали химическими реакциями. При взаимодействии соли с хлористым дейтерием получили дейтеробромформ, а с триметилхлорсиланом — триметилсилилтрибромметан [34]



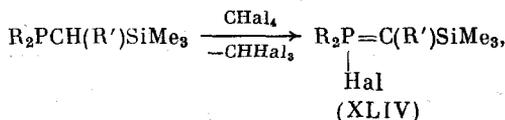
Направление реакции соединений трехвалентного фосфора (XXIII) с тетрагалогенидами метана и характер образующихся при этом продуктов зависит от растворителя [53]. Нельсон и соавт. показали, что при взаимодействии бис-(триметилсилил)амидоалкилфосфонитов с четыреххлористым

Разветвленные группировки у атома фосфора, создающие пространственные препятствия, затрудняют атаку аниона $\text{C}\text{H}\text{a}\text{l}_3^-$ на фосфониевый катион ионной пары (XLI). Поэтому в отличие от соединения (XL) реакция бис-(диизопропиламино)метилфосфонита с четыреххлористым углеродом в эфире при 0°C и соотношении реагентов 1 : 1 с количественным выходом дает Р-хлоририд (XLIII) [58]. Гладко превращаются в Р-хлоририды третичные алкилфосфины, содержащие у атома фосфора объемные *tert*-бутильные или изопропильные группы, которые не только облегчают образование илидов, но и повышают их устойчивость [9, 33, 34]



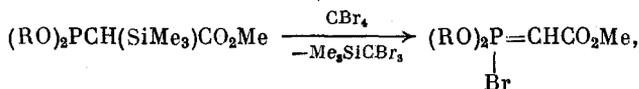
$\text{R} = \textit{iso}\text{-Pr}$.

Третичные алкилфосфины, содержащие у α -углеродного атома триметилсилильные группы, очень часто вводились в реакцию с тетрагалогенидами метана и обычно с высокими выходами превращались в илиды (XLIV) [20, 34, 37—40, 46]

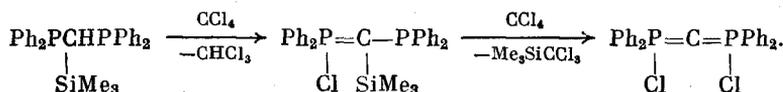


$\text{H}\text{a}\text{l} = \text{Br}, \text{Cl}; \text{R} = \text{Me}_2\text{N}, \text{Et}_2\text{N}, (\textit{iso}\text{-Pr})_2\text{N}, \text{Me}, \textit{tert}\text{-Bu}, \text{Ph}, \text{EtO}, \textit{iso}\text{-PrO}; \text{R}' = \text{SiMe}_3, \text{Ph}$.

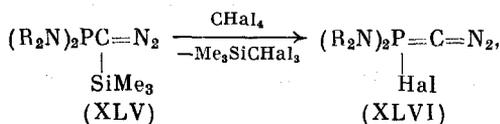
В некоторых случаях соединения трехвалентного фосфора, содержащие у α -углеродного атома триметилсилильную группу, реагируют с тетрагалогенидами метана с отщеплением триметилсилилтригалогенметана, а не галогеноформа. Особенно легко десилилируются соединения трехвалентного фосфора, содержащие триметилсилильную группу при sp^2 -гибридизованном атоме углерода [59, 60]:



$\text{R} = \text{Et}, \textit{iso}\text{-Pr}$,



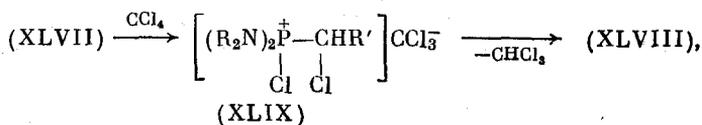
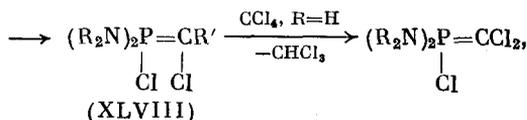
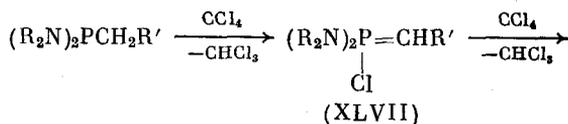
Соединение (XLV) при взаимодействии с тетрагалогенидами метана элиминирует триметилсилилтригалогенметан, превращаясь в Р-галогенилиды (XLVI), содержащие диазогруппу у илидного атома углерода [61, 62]. Илиды (XLVI), представляющие собой гигроскопичные красного цвета маслянистые жидкости, содержат в ИК-спектре полосу поглощения 2035 см^{-1} . Они устойчивы в растворе в течение нескольких дней и очень реакционноспособны (см. ниже)



$\text{H}\text{a}\text{l} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{R} = \textit{iso}\text{-Pr}$.

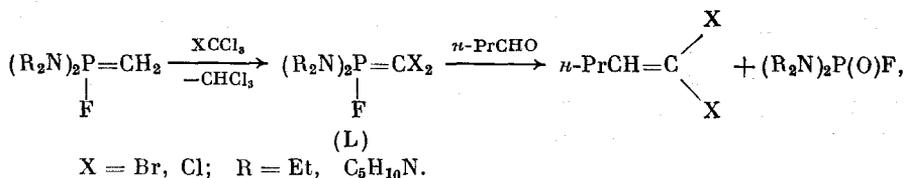
Р-Хлоририды, образующиеся при взаимодействии соединений трехвалентного фосфора с четыреххлористым углеродом, могут реагировать со

второй молекулой CCl_4 , обменивая атомы водорода у α -углерода на атомы хлора. Поэтому реакция *бис*-(диалкиламида)алкилфосфонитов с избытком четыреххлористого углерода дает *С*-хлорзамещенные *Р*-хлорилиды с выходами 70—80% [57, 63]. Предполагается нуклеофильный отрыв илидным атомом углерода атома хлора от четыреххлористого углерода и образование ионной пары (XLIX), которая в результате отщепления хлороформа превращается в илид (XLVIII)



$\text{R}_2\text{N} = \text{Et}_2\text{N}, \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}; \text{R}' = \text{H}, \text{Me}, n\text{-Pr}, \text{изо-Pr}, \text{Cl}.$

Обмен атомов водорода у илидного атома углерода на атомы хлора или брома протекает при взаимодействии *Р*-фторилидов с четыреххлористым или четырехбромистым углеродом в эфире при $-10 \div +20^\circ \text{C}$. *С*-Галогензамещенные илиды (L) использовались в синтезе 1,1-дигалогенолефинов [57]

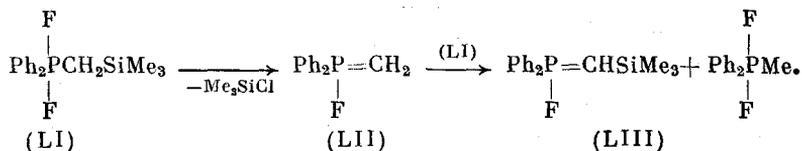


Способность *Р*-галогенилидов вступать в реакцию с четыреххлористым углеродом существенно понижается при введении к илидному атому углерода электроноакцепторных групп, уменьшающих его нуклеофильность [57].

3. Синтез *Р*-галогенилидов из галогенфосфоранов

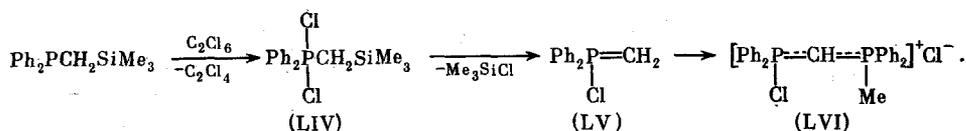
Сравнительно простым способом получения *Р*-галогенилидов является элиминирование молекулы $\text{X}-\text{Hal}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Hal}, \text{Me}_3\text{Si}$) от галогенфосфоранов или галогенфосфониевых солей [44—47].

Дифтортриметилсилилфосфоран (LI) при комнатной температуре отщепляет триметилфторсилан с образованием *Р*-фторилида (LII), который вступает в реакцию «переилидирования» с дифторфосфораном (LI), превращаясь в *С*-кремнийзамещенный *Р*-фторилид (LIII) [64]

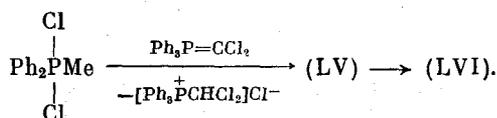


В то же время дихлорфосфоран (LIV), образующийся при взаимодействии дифенилтриметилсилилметилфосфина с гексахлорэтаном, превраща-

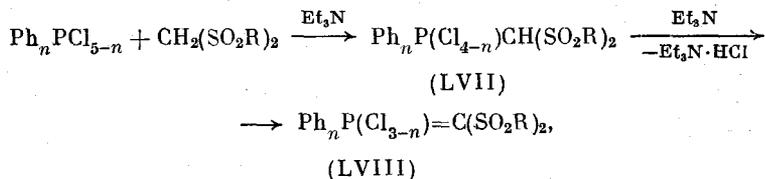
ется в илйдфосфониевую соль (LVI). Предполагают, что элиминирование триметилхлорсилана от дихлорфосфорана (LIV) дает Р-хлоририд (LV), который димеризуясь образует соль (LVI) [65]. Разница в поведении Р-хлор- и Р-фториридов (LII), (LV), по-видимому, объясняется неустойчивостью Р-хлоририда [65]



Аналогично протекает димеризация илйда(LV), образующегося при дегидрохлорировании дифенилметилдихлорфосфорана трифенилфосфоний-дихлорметилидом [66]

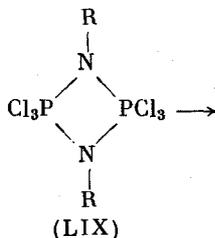


Полихлорфосфораны при взаимодействии с бис-(арилсульфонил)метанами в присутствии триэтиламина через образование фосфониевой соли (LVII) дают Р-хлоририды с одним или двумя атомами хлора при фосфоре (LVIII) [67, 68]

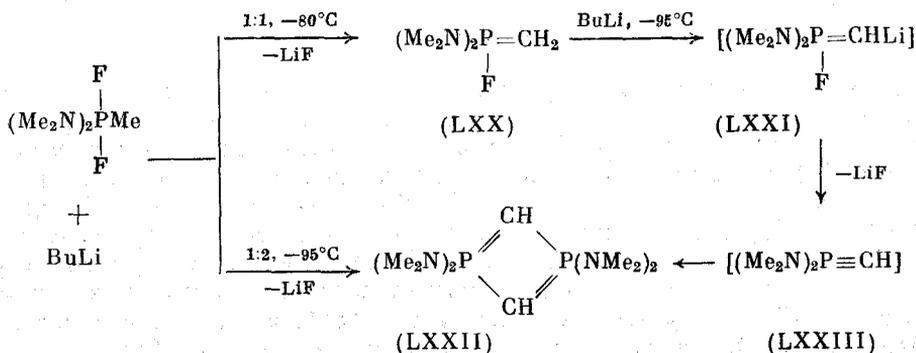


$$n = 1, 2; \quad \text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{R}'-4, \quad \text{R}' = \text{H}, \text{Me}, \text{OMe}, \text{Cl}.$$

Реакция димеров трихлорфосфазосоединений (LIX) с натрийацетоуксусным эфиром в кипящем бензоле, как сообщили Салман и соавт., протекает с выделением хлористого водорода и с выходом от 4 до 56% дает Р-хлоририды с экзоциклической Р=С-связью (LX). Точно так же при длительном кипячении в бензоле соединений (LIX) с избытком хлористого бензила выделяется хлористый водород и с выходом 12–48% образуются Р-хлоририды (LXII). Предполагают, что сначала образуются фосфониевые соли (LXI), которые самопроизвольно отщепляют хлористый водород, превращаясь в Р-хлоририды (LXII). Образование илидов в присутствии HCl представляется удивительным, так как эти соединения являются сильными основаниями, легко присоединяющими и прочно удерживающими хлористый водород [69]



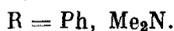
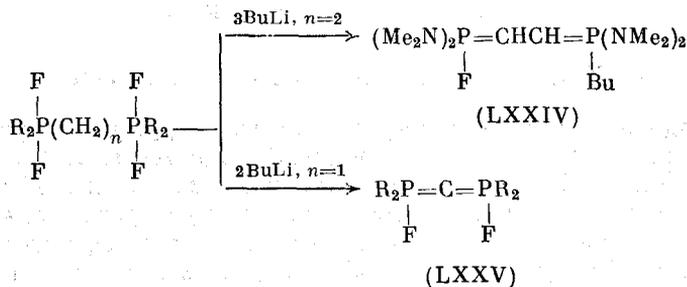
Бутиллитий дегидрофторирует бис-(диметиламино)метилдифторфосфоран в пентане при -80°C и соотношении реагентов 1 : 1, давая с выходом 61,2% Р-фторирид (LXX) [71, 72], тогда как при взаимодействии дифторфосфорана с 2 экв. бутиллития в пентане при -95°C образуется дифосфациклобутadiен (LXXII) [6, 73, 74]



Предполагают, что бутиллитий металлирует илидный атом углерода Р-фторида (LXX) с образованием соединения (LXXI), которое элиминирует фтористый литий, превращаясь в фосфаацетилен (LXXIII). Димеризация фосфаацетилена и дает дифосфациклобутadiен [72]. Следует, однако, отметить, что обмен атома водорода у α -углерода связи $\text{P}=\text{C}$ на литий достигается с большим трудом даже при $+20^{\circ}\text{C}$ или нагревании. Тем более это маловероятно при -90°C . Строение дифосфациклобутadiена подтвердили рентгеноструктурным анализом, который, в частности, показал планарную структуру циклической части молекулы с полностью выравненными связями $\text{P}-\text{C}$, длина которых 172,5 pm [72].

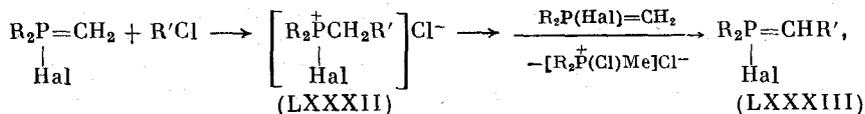
Дифосфациклобутadiен (LXXII) является реакционноспособным соединением и легко вступает в различные реакции циклоприсоединения [75—78].

Реакция бис-(дифторфосфорано)этана с бутиллитием протекает с дегидрофторированием одной дифторфосфорановой группы и замещением атома фтора на бутильную группу у другой, вследствие чего с хорошим выходом образуется бис-илид (LXXIV) [79]. В то же время при взаимодействии бис-(дифторфосфорано)метана с бутиллитием были получены карбодифосфораны (LXXV), строение которых доказали рентгеноструктурным анализом [80, 81]

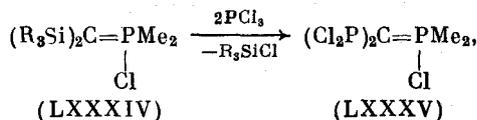


Триамиды фосфористой кислоты, обладающие высокой дегалогенирующей способностью, с успехом использовались для превращения галогеналкилфосфониевых солей в Р-галогенилиды. Например, дехлорирование фосфониевых солей (LXXVI) трис-(диметиламино)фосфитом в хлористом метиле при комнатной температуре дает с высокими выходами карбоди-

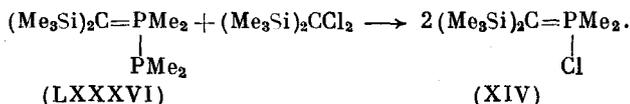
более электроноакцепторной является группа R'. Выходы Р-галогенилидов (LXXXII), содержащих у α-углерода триметилсилильную, ацильную, алкоксикарбонильную или фосфиногруппу находятся в пределах 50—85% [9, 34, 71, 89].



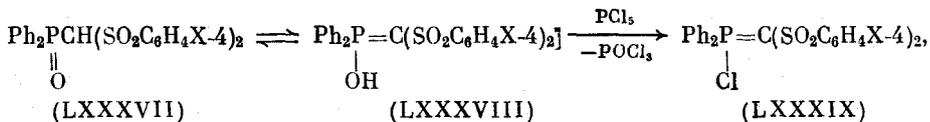
При взаимодействии илидов (LXXXIV) с треххлористым фосфором в бензоле при комнатной температуре легко рвется связь Si—C и с хорошим выходом образуется Р-хлоририд с двумя дихлорфосфиногруппами у атома фосфора (LXXXV) [90]



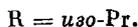
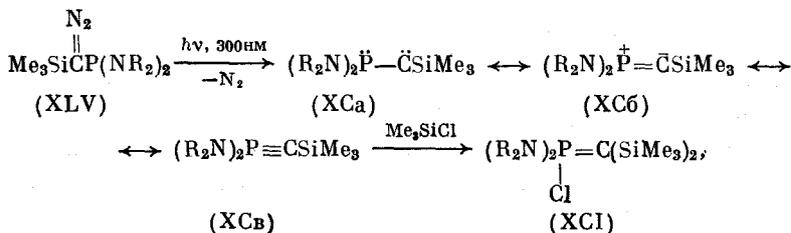
Илид (LXXXVI), содержащий очень лабильную связь Р—Р при взаимодействии с бис-(триметилсилил)дихлорметаном с хорошим выходом превращается в Р-хлоририд (XIV) [19]



Илиды с ОН-группой у фосфора (LXXXVIII), являющиеся прототропными изомерами бис-(арилсульфонил)метилфосфиноксидов (LXXXVII) при кипячении с пятихлористым фосфором в бензоле образуют Р-хлоририды (LXXXIX) [68]



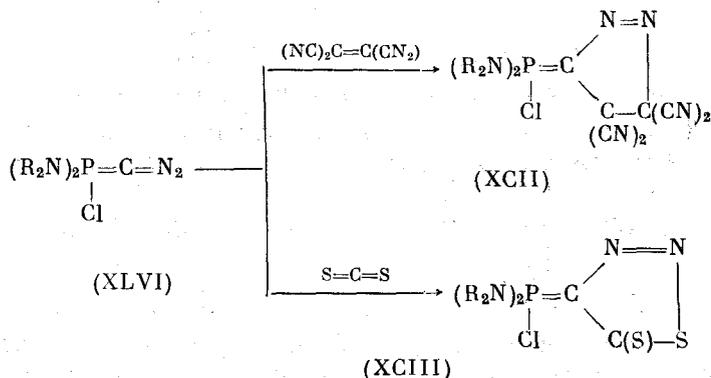
Сообщалось, что фотолиз фосфиндиазометана (XLV) в бензольном растворе при комнатной температуре в присутствии избытка триметилхлорсилана почти с количественным выходом дает Р-хлоририд (XCI) [91—94]



При фотолизе фосфиндиазометана образуется карбен (XCa), который вследствие вклада резонансных структур в основное состояние молекулы имеет в некоторой степени характер «фосфаацетилена». Присутствие богатого электронами трехвалентного атома фосфора у электронодефицитного атома углерода определяет смещение несвязывающей пары электронов

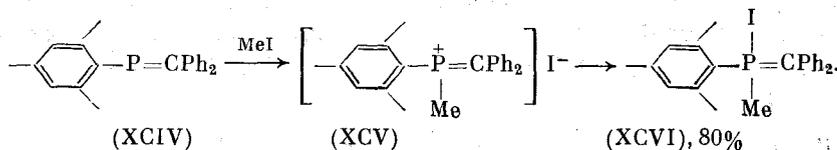
атома фосфора к атому углерода с дополнением его электронов до октета и образованием дипольной структуры (XCб), что делает возможным 1,2-присоединение триметилхлорсилана. Недавно Бертрану с соавт. флеш-пиролизом фосфиндиазометана (XLV) при 250° С в вакууме удалось получить фосфинокарбен (XC) в устойчивой форме и очистить его перегонкой в вакууме [т. кип. 75—80° С (0,01 мм рт. ст.) [94, 95]. Согласно спектру ЯМР фосфинокарбен (XC) частично обладает структурой фосфорвинильного илида и поэтому легко вступает в различные реакции присоединения и циклоприсоединения, типичные для кратной связи. Для него характерен слабый химический сдвиг ^{13}C , $\delta_{\text{с}}$ 142,75 м. д., дублет с константой $^1J_{\text{CP}}$ 159,3 м. д., принадлежащий двухкоординированному атому углерода.

Фосфаккумулянид (XLVI) при взаимодействии с тетрацианэтиленом, а также сероуглеродом с количественными выходами образует Р-хлорилиды (XCII), (XCIII), представляющие собой продукты [2 + 2]-циклоприсоединения по диазогруппе [61, 62]



R = *изо*-Pr.

Биккельгаут и соавт. показали, что фосфазтилен (XCIV) при нагревании с избытком иодистого метила в темноте с выходом 80% превращается в Р-иодилид (XCVI). Реакция протекает по типу 1,1-присоединения иодистого метила к атому фосфора. Предполагают, что в результате нуклеофильной атаки иодистого метила на двухкоординированный атом фосфора образуется фосфинийалкен (XCV), превращающийся затем в илид (XCVI) [96]



III. ФИЗИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Р-Галогенилиды представляют собой кристаллические вещества или жидкости. Большинство Р-галогенилидов бесцветны и только некоторые из них окрашены. Например, флуоренилиды окрашены в интенсивно красный, а дифенилметилиды в оранжевый цвет [34].

Устойчивость Р-галогенилидов к нагреванию зависит от их строения. Наиболее стабильны Р-фторилиды — хорошо сохраняющиеся в инертной атмосфере и без разложения перегоняющиеся в вакууме. Менее устойчивы Р-хлорилиды, которые тем не менее во многих случаях перегоняются в вакууме и хорошо сохраняются в инертной атмосфере при 0° С. Еще менее устойчивы Р-бромиды, которые удается выделять и очищать только

в тех случаях, когда они содержат электроноакцепторные заместители у α -углерода. Р-Иодилиды являются неустойчивыми соединениями. Возможно, по этой причине известен только один устойчивый Р-иодилид (ХСV), который удалось выделить и охарактеризовать [96]. Устойчивость Р-галогенилидов увеличивается с ростом электроноакцепторных свойств заместителей у α -углеродного атома, уменьшающих отрицательный заряд, сосредоточенный на этом атоме, а также с введением объемных, создающих пространственные затруднения заместителей к атомам фосфора и углерода (например, *трет*-бутильных, изопропильных, диизопропиламиногрупп и др.). Такие заместители экранируют связь $P=C$ и затрудняют нуклеофильную атаку илидного атома углерода на положительнозаряженный атом фосфора.

Строение Р-галогенилидов детально исследовалось различными спектроскопическими методами ИК, УФ, ЯМР 1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F , а также рентгеноструктурным анализом [18, 19, 72, 80, 85].

Химические сдвиги ^{31}P для Р-галогенилидов очень близки к значениям δ_P соответствующих фосфониевых солей и зависят от заместителей у атомов фосфора (в большей степени) и углерода (в меньшей степени): δ_P 50—70 (R = Alk₂N), 40—60 (R = Me), 90—100 (R = *изо*-Pr), 95—110 (R = *трет*-Bu), 55 (R = Ph), 60 м. д. (R = AlkO). Сигналы ядер фосфора Р-фторилидов являются дублетами, $^1J_{PF}$ 1000—1100 Гц.

Химические сдвиги ^{13}C атома углерода группы $P=C$ находятся в области значений δ_C 20—80 м. д. и представляют собой дублеты с большими значениями констант $^1J_{CP}$ 150—200 Гц, что согласуется с карбанионным характером илидного атома углерода.

На эффективную делокализацию отрицательного заряда илидного атома углерода Р-галогенилидов, присоединенными к нему атомами и группами атомов указывает рентгеноструктурный анализ. Илидная часть большинства изученных молекул имеет планарную структуру. Например, в молекуле (LXXV) в одной плоскости расположена система связей N—P—C—P—N, а угол C—P—C равен 134,8° [80]. Длины кратных фосфор-углеродных связей Р-галогенилидов укорочены!

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Р-Галогенилиды представляют собой высокоактивные реагенты, вступающие в разнообразные превращения. Химические свойства Р-галогенилидов, благодаря присутствию в молекуле высокополярной связи $P=C$ и подвижного атома галогена отличаются большим своеобразием. Для Р-галогенилидов характерны реакции с карбонильными соединениями, протекающие с сохранением связи фосфор—углерод, хлоротропные перегруппировки в диаде Р—С, превращения с понижением координационного числа атома фосфора и ряд других свойств, не встречающихся в случае трифенилфосфониевых илидов.

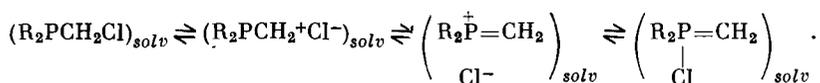
1. Превращения Р-галогенилидов, протекающие с уменьшением координационного числа атома фосфора

На атоме α -углерода Р-галогенилидов сосредоточен значительный отрицательный заряд, под влиянием которого ослабляется связь Р—Hal. Поэтому становятся возможными крайне редкие в химии фосфорорганических соединений переходы тетракоординированного атома фосфора в трехкоординированный.

а) Галогенотропия в диаде Р—С

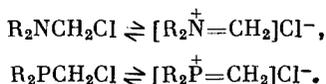
Соединение (CIV) устойчиво в неполярных растворителях (диэтиловый эфир, гексан), однако легко превращается в ирид (CV) в диссоциирующих растворителях типа ацетонитрил > тетрахлорэтан > хлороформ > -хлористый метилен. Кинетические исследования показали, что 1,2(C → P)-хлоротропная перегруппировка (CIV) → (CV), так же как и 1,2(P → C)-хлоротропная перегруппировка, подчиняется уравнению скорости реакций первого порядка. Анализ активационных параметров перегруппировки (E_a 77 кДж/моль и ΔS^\ddagger —67 кДж/К·моль, при 30° С, в среде бензол + 15% хлороформа), а также зависимость констант скоростей от диссоциирующей способности растворителя позволили сделать вывод об определяющем влиянии сольволиза на перегруппировку, под воздействием которого осуществляется гетеролитический разрыв связи С—Сl хлорметилфосфонита (схема 7).

Схема 7

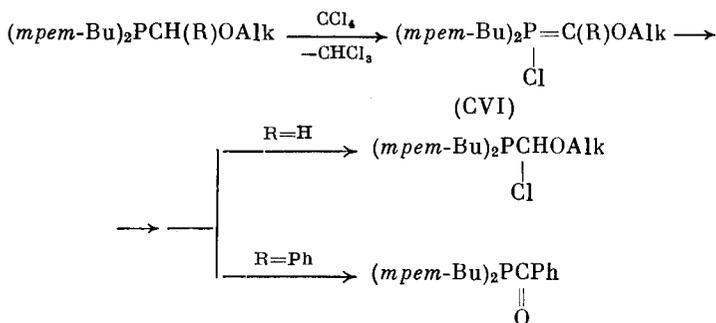


Значения основных кинетических характеристик и активационных параметров 1,2(P → C)- и 1,2(C → P)-хлоротропных перегруппировок, протекающих через один и тот же фосфиниевый интермедиат и имеющих обратимый характер, очень близки.

Диссоциация хлорметилфосфинов по связи С—Сl с образованием фосфиний хлоридов, напоминает поведение хлорметиламинов, существующих в ионизированном состоянии в виде иминий хлоридов [102], с той лишь разницей, что хлорметилфосфины ионизированы не так сильно, как хлорметиламины

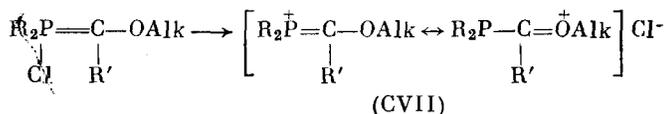


Образование фосфиниевых солей из Р-галогенилидов подтверждается различными экспериментальными данными. Р-Хлорилиды (CVI), содержащие у α -углеродного атома алкоксильную группу в результате 1,2(P → C)-миграции атома хлора перегруппировываются в α -хлоралкилфосфины или с потерей хлористого алкила превращаются в ацилфосфины. Структуру илидов (CVI), существующих в растворе ниже 0° С, доказали с помощью спектров ЯМР, а также химическими методами [8, 103]



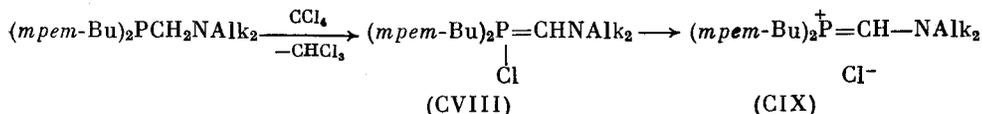
Сопряжение свободных электронных пар атома кислорода с кратной связью Р=С стимулирует отрыв хлор-иона и благоприятствует образованию промежуточного фосфиниевого катиона (CVII), который в зависимости от атаки хлор-иона на α -углерод или на алкоксильную группу превращается в α -хлоралкилфосфин или элиминирует алкилхлорид с образованием ацилфосфина. Образование катиона облегчается эффективной делокализа-

цией положительного заряда в триаде P—C—O [8]



б) Превращение в соединения трехкоординированного пентавалентного фосфора и двухкоординированного фосфора

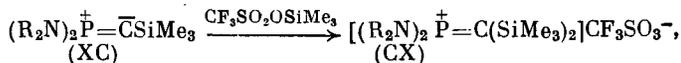
Точно так же как илиды с алкоксильной группой (CVI), P-хлорилиды (CVIII), содержащие диалкиламиногруппу у α -углерода, ионизируются с расщеплением связи P—Cl. Однако в этом случае, вследствие более эффективной делокализации положительного заряда в триаде P—C—N, образуются устойчивые фосфиниевые катионы (CIX), которые выделяли в виде кристаллических соединений [104].



Alk = Me, Et.

Соединения (CIX) хорошо растворимы в полярных и с трудом в неполярных растворителях. Они легко обменивают хлор-анион на перхлорат-анион при взаимодействии с перхлоратом натрия в водном растворе. Структура фосфиниевых катионов (CIX) подтверждена спектрами ЯМР. Значение δ_P 21 м. д. отвечает трехкоординированному атому фосфора, а значение δ_C 207 м. д., дублет с константой $^1J_{CP}$ 14 Гц — sp^2 -гибридизованному атому углерода при фосфоре. Сигнал δ_H 10,5 м. д., дублет с константой $^1J_{HP}$ 3 Гц принадлежит протону при углероде группы P=C [8].

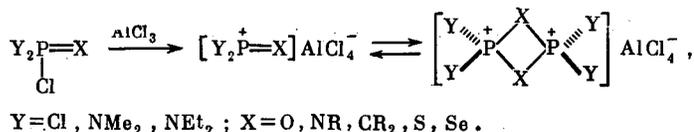
О синтезе другого фосфиниевого катиона (CX) сообщили недавно авторы работы [95]



R = *iso*-Pr.

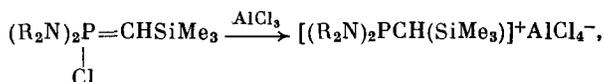
При добавлении к эфирному раствору карбена (XC) избытка триметилсилилтрифлата выделяется солеобразный продукт (CX) в виде желтого кристаллического вещества. Химический сдвиг 31P , δ_P 130 м. д., а также значение δ_C 76,5 м. д., дублет с константой $^1J_{CP}$ 87,6 Гц согласуется с предложенной структурой. Строение фосфиниевого катиона (CX) подтвердили рентгеноструктурным анализом.

Известны различные типы катионов трехкоординированного пентавалентного фосфора, которые получали действием хлористого алюминия на хлорангидриды оксо-, тио-, селено-, имидофосфорных кислот. Некоторые из них в кристаллическом состоянии существуют в виде димеров, как свидетельствуют результаты рентгеноструктурного анализа [105]



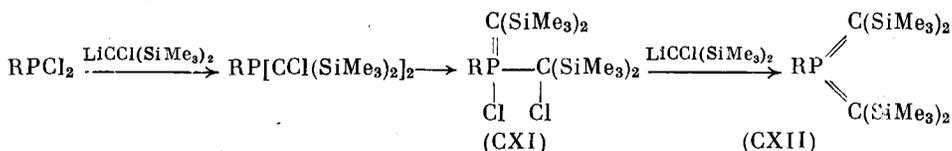
Предлагалось генерировать фосфиниевые катионы расщеплением связи P—Cl в P-хлоридах при помощи хлористого алюминия, однако эта идея,

за исключением краткого сообщения [106], развития не получила



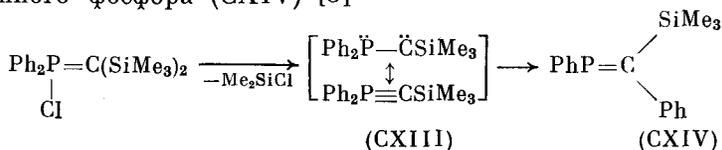
R = *iso*-Pr.

Дегалогенированием Р-хлорилида (CXI) при помощи литийорганического соединения Р. Апфель получил *бис*-(метилен)фосфораны — соединения трехкоординированного пятивалентного фосфора, содержащие две кратные связи Р=С. *бис*-(Метилен)фосфораны (CXII) являются устойчивыми соединениями, что позволяет очищать их кристаллизацией из инертных растворителей или перегонкой в вакууме [107, 108]



R = Alk, Ph, AlkO, AlkS, Alk₂N.

Известны также превращения Р-хлорилидов, протекающие с понижением координационного числа атома фосфора до двух. Термолиз Р-хлорилида, содержащего две триметилсилильные группы у α-углерода привел к образованию фосфаалкена (CXIV). Авторы предполагают, что элиминирование триметилхлорсилана от Р-хлорилида сначала дает соединение трехкоординированного пятивалентного фосфора — фосфаацетилен (CXIII), который в результате миграции фенильной группы к α-углеродному атому (по типу перегруппировки Курциуса) превращается в соединение двухкоординированного фосфора (CXIV) [5]

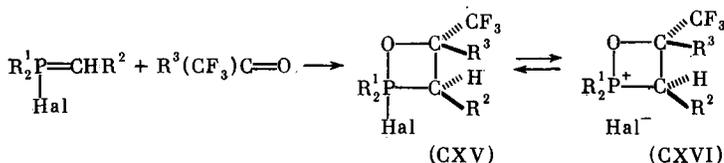


2. Реакции Р-галогенилидов с карбонильными соединениями

Реакции Р-галогенилидов с карбонильными соединениями отличаются большим своеобразием. Р-Галогенилиды реагируют с карбонильными соединениями «аномально», без разрыва связи фосфор — углерод, что открывает широкие возможности для синтеза всевозможных фосфорсодержащих алкенов. Кроме того, Р-галогенилиды образуют сравнительно устойчивые продукты [2 + 2]-циклоприсоединения группы С=О к связи Р=С.

а) Реакции [2 + 2]-циклоприсоединения

Р-Хлор и Р-бромиды реагируют с кетонами, содержащими трифторметильную группу с образованием устойчивых продуктов [2 + 2]-циклоприсоединения, 2-хлор- или 2-бром-1,2λ⁵-оксафосфетанов (CXV), которые выделяли с выходами близкими к количественным в виде кристаллических веществ или перегоняющихся в вакууме жидкостей [8, 42, 109, 110]



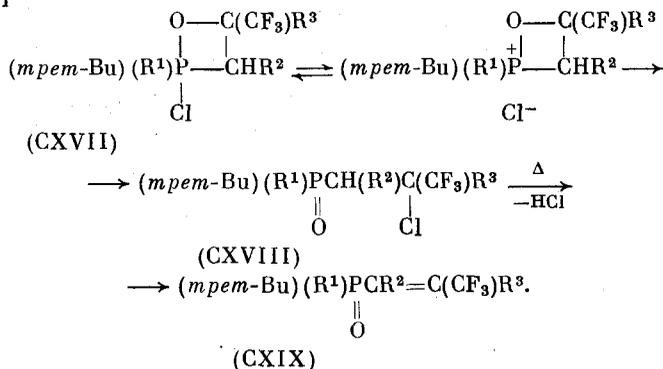
Hal = Br, Cl; R¹ = *iso*-Pr, *mpet*-Bu, Et₂N; R² = H, Me, Ph; R³ = Ph, C₆H₄OMe-4, C₆H₄F-4.

[2 + 2]-Циклоприсоединение Р-галогенилидов к кетонам протекает стереоселективно и приводит преимущественно к образованию одного из возможных диастереомеров 2-галогеноксафосфетанов (CXV). Методом ЯМР установили, что соотношение диастереомеров 2-галогеноксафосфетанов, содержащих асимметрические атомы С(3) и С(4) находятся в пределах 95 : 5—90 : 10. Если же один из асимметрических атомов в молекуле фосфор, то стереоселективность реакции невелика. Соотношение диастереомеров после завершения реакции приблизительно 6 : 4. Однако при нагревании, вследствие пермутационных изменений в молекуле соотношение диастереомеров возрастает до величины 95 : 5 в пользу термодинамически более устойчивого диастереомера [109, 110].

2-Галоген-1,2λ⁵-оксафосфетаны (CXV) в растворах диссоциируют по связи Р—Hal с образованием циклических фосфониевых солей (CXVI), вследствие чего осуществляется равновесие форм (CXV) ⇌ (CXVI) с пента- и тетракоординированными атомами фосфора. Диссоциация 2-галогеноксафосфетанов усиливается с уменьшением электроноакцепторных свойств заместителей R³, а также с ростом полярности растворителя [110].

В той же последовательности заместителей R³, находящихся у эндоциклических атомов углерода в положении 4, изменяется устойчивость 2-галогеноксафосфетанов. Наиболее стабильны соединения, содержащие у С(4) сильные электроноакцепторные группы, оттягивающие электронную плотность от атома кислорода, вследствие чего упрочняется трехцентровая апикальная связь О—Ph—Hal. 2-Хлороксафосфетаны (CXVII), содержащие у α-углерода две группы CF₃ лишь при температуре 160—190° С с выделением хлористого водорода превращаются в винилфосфонаты (CXIX) [42, 110].

2-Хлороксафосфетаны, имеющие у С(4) менее электроноакцепторные заместители, диссоциированы в большей степени и соответственно превращаются в винилфосфиноксиды при более низкой температуре. 2-Хлороксафосфетан (CXVII) (R¹ = *mpem*-Bu, R² = H, R³ = C₆H₄OMe-*n*) при 20° С в течение нескольких суток количественно переходит в 2-хлоралкилфосфиноксид (CXVIII). При нагревании соединения (CXVIII) наблюдали выделение хлористого водорода и с высоким выходом получили *E*-олефин (CXIX) [42]



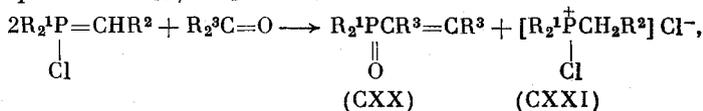
2-Бромоксафосфетаны сильнее диссоциированы по связи фосфор — галоген, чем 2-хлороксафосфетаны, и поэтому менее устойчивы. Обычно они при комнатной температуре постепенно превращаются в винилфосфиноксиды [110].

б) Синтез фосфорсодержащих алкенов

Р-Хлорилиды по активности не уступают трифенилфосфониевым илидам. Особенно активны нестабилизированные Р-хлорилиды (R² = H, Alk),

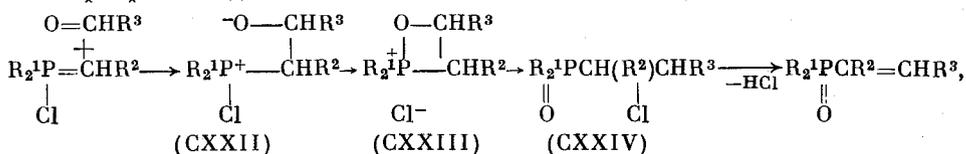
которые легко взаимодействуют с алкил- и арилальдегидами ниже 0° С с образованием различных типов фосфорсодержащих алкенов [8].

Реакция Р-хлорилидов с альдегидами или кетонами протекает при соотношении исходных реагентов 2 : 1. При этом одна молекула Р-хлорилида расходуется на связывание выделяющегося в процессе реакции хлористого водорода, вследствие чего кроме олефинов (СХХ) образуется также фосфониевая соль (СХХI), которая выделяется в осадок и легко отделяется фильтрованием [8, 42].



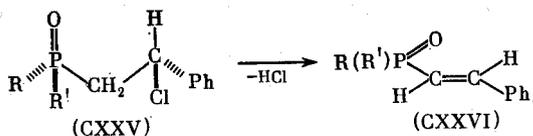
$R^1 = \text{Alk}, \text{Alk}_2\text{N}; R^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}; R_2^3\text{C} = \text{Ph}_2\text{C}, \text{Ar}(\text{CF}_3)_\text{C}.$

Методом спектроскопии ЯМР при низкой температуре установили, что Р-хлорилиды присоединяют альдегиды с образованием бетаионов (СХХII), которые затем превращаются в 2-хлороксафсетаны (СХХIII). Соединения (СХХIII) сильно диссоциированы по связи Р—Сl и существуют преимущественно в виде циклических фосфониевых солей. Они устойчивы в растворе при -60° С, но при повышении температуры легко перегруппировываются в 2-хлоралкилфосфиноксиды (СХХIV). Соединения (СХХIV) дегидрохлорируются избытком исходного Р-хлорилида с образованием винилфосфиноксидов

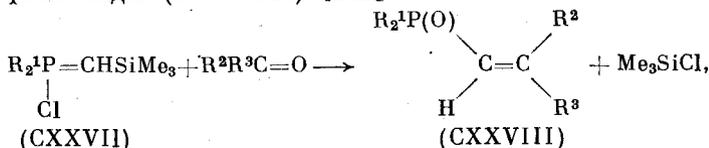


$R^1 = \text{Alk}, \text{Alk}_2\text{N}; R^2 = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ph}; R^3 = \text{Alk}, \text{Ar}.$

В ряде случаев реакция Р-хлорилидов с альдегидами приводит к образованию устойчивых при комнатной температуре 2-хлоралкилфосфиноксидов (СХХIV), которые очищали кристаллизацией из неполярных растворителей. При нагревании они выделяют хлористый водород и с высокими выходами превращаются в винилфосфиноксиды конфигурации *E*. 2-Хлоралкилфосфиноксиды (СХХV) обычно получают в виде *трео*-диастереомеров и лишь в сравнительно редких случаях образуется смесь двух диастереомеров [111]. Однако отщепление HCl от этих диастереомеров происходит стереоселективно с образованием только *E*-винилфосфиноксидов (СХХVI)



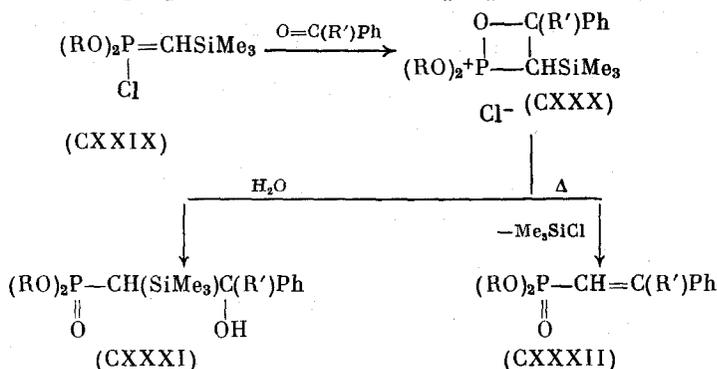
С-Кремнийсодержащие Р-хлорилиды (СХХVII) реагируют с альдегидами и кетонами с отщеплением триметилхлорсилана. Реакция протекает при соотношении исходных реагентов 1 : 1 с и высокими выходами дает винилфосфиноксиды (СХХVIII) [112]



$R^1 = \text{Alk}, \text{AlkO}, \text{Alk}_2\text{N}; R^2 = \text{H}, \text{CF}_3; R^3 = \text{Alk}, \text{C}_6\text{H}_4\text{R}^{4-n}; R^4 = \text{H}, \text{OAlk}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CHO}, \text{CH}=\text{CHP}(O)R_2.$

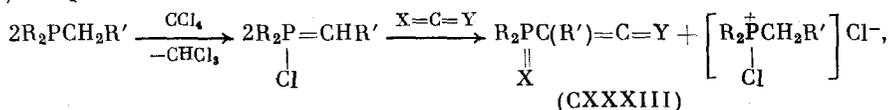
В реакцию с *P*-хлорилидами (СХХVII) вводились различные представители альдегидов и кетонов, а также диальдегиды. При взаимодействии *P*-хлорилидов (СХХVII) с диальдегидами, в зависимости от соотношения исходных реагентов, удается «олефинировать» одну или две карбонильные группы. Во всех случаях с высокой степенью стереоселективности получали олефины конфигурации *E* [8, 112].

При взаимодействии *P*-хлорилидов (СХХIX) с альдегидами и кетонами получены циклические фосфониевые соли (СХХХ). Соединения (СХХХ) гидролизуются с образованием 2-оксикалфосфиноксидов (СХХХI), а при нагревании превращаются в *E*-винилфосфиноксиды (СХХХII) [40]



R = Et, *изо*-Pr; R' = H, CF₃.

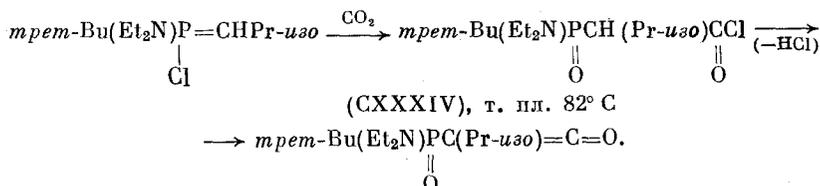
Значительный препаративный интерес представляют реакции *P*-хлорилидов с диоксидом углерода, сероуглеродом, изоцианатами, ведущие к образованию фосфорсодержащих кетенов, тиокетенов, кетениминов [33, 42]. Реакция *P*-хлорилидов с CO₂, CS₂, RNCО протекает при соотношении исходных реагентов 2 : 1 и приводит к образованию фосфорсодержащих гетерокумуленов и хлорфосфоний хлоридов. Фосфорсодержащие гетерокумулены (СХХХIII) препаративно удобно получать «однореакторным» способом без выделения *P*-хлорилидов, последовательно обрабатывая третичные алкилфосфины сначала CCl₄, а затем CO₂, CS₂ или RNCО [9, 33, 42, 113]



X = O, S; Y = O, S, NP h; R = *мет*-Bu, Et₂N; R' = H, Me, *н*-Pr, *изо*-Pr.

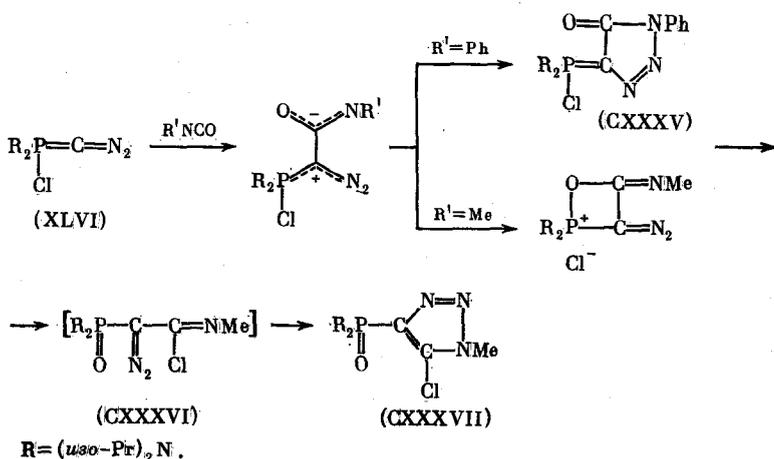
Фосфорсодержащие гетерокумулены (СХХХIII) отличаются высокой устойчивостью при хранении и перегонке в вакууме, что объясняется стерическим и электронным влиянием фосфорильной группировки. Например, фосфорсодержащие тиокетены не изменяются при хранении в течение нескольких лет.

Установлено, что реакция *P*-хлорилидов с CO₂ протекает через образование хлорангидридов карбоновых кислот (СХХХIV), которые были выделены в индивидуальном состоянии и затем действием триэтиламина превращены в фосфорсодержащие кетены [9]

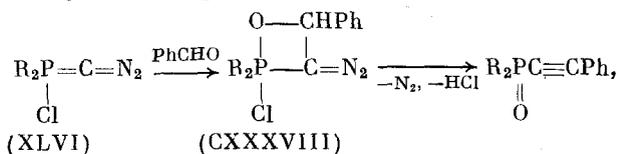


Фосфорсодержащие кетены и тиокетены очень реакционноспособны, вступают в разнообразные реакции присоединения и циклоприсоединения [113].

Фосфакумуленилиды (XLVI) с изоцианатами дают продукты присоединения по диазгруппе, причем с фенилизотиоцианатом образуется Р-хлорилид (СХХХV), а с метилизоцианатом триазинофосфонат (СХХХVI). Предполагают, что сначала нуклеофильная атака илидного атома углерода на карбонильный углерод дает бетаин, который в зависимости от средства атома кислорода (или группы NR) к азоту или фосфору превращается в продуктах 1,4 или 1,5-циклизации. Неустойчивый 1,4-циклоаддукт в результате 1,3-галогенотропного сдвига преобразуется сначала в α -диазоимин, а затем в триазинофосфонат (СХХХVII) [61]



Бензальдегид дает с илидом (XLVI) 2-хлороксафосфетан (СХХХVIII), который легко элиминирует хлористый водород и молекулярный азот, превращаясь в ацетиленфосфонат. Данная реакция представляет собой первый пример непосредственного образования тройной углерод-углеродной связи в условиях реакции Виттига [61]



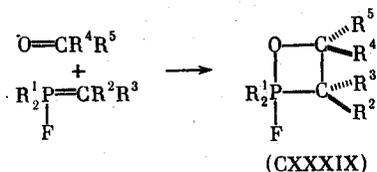
R = *изо-Pr*.

в) Реакция Р-фторилидов с карбонильными соединениями

Р-Фторилиды присоединяют карбонильные соединения с образованием 2-фтор-1,2 λ^5 -оксафосфетанов (СХХХIX), отличающихся более высокой устойчивостью в сравнении с 2-хлороксафосфетанами. Обычно 2-фтороксафосфетаны удается без труда выделять и очищать перегонкой в вакууме. Устойчивость 2-фтороксафосфетанов объясняется более высокой электроотрицательностью атома фтора, в сравнении с электроотрицательностями атомов хлора или брома. Поэтому связь Р—F 2-фтороксафосфетанов прочная и они не диссоциируют с образованием циклических фосфониевых солей, как 2-хлороксафосфетаны [70].

Синтезированы и охарактеризованы разнообразные устойчивые продукты [2 + 2]-циклоприсоединения Р-фторилидов к алкил- и арилизоциана-

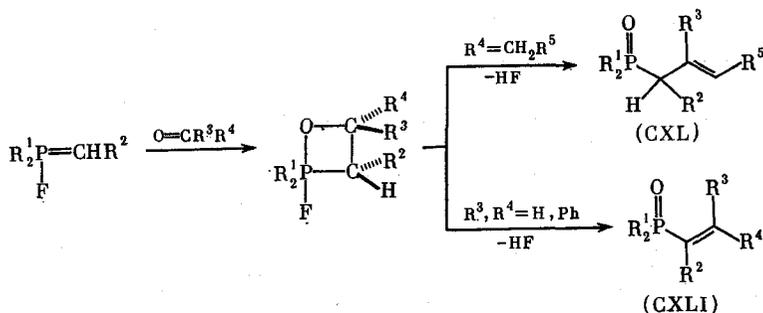
там, алкил- и арилкетонам, диоксиду углерода, изоцианатам [70, 114]



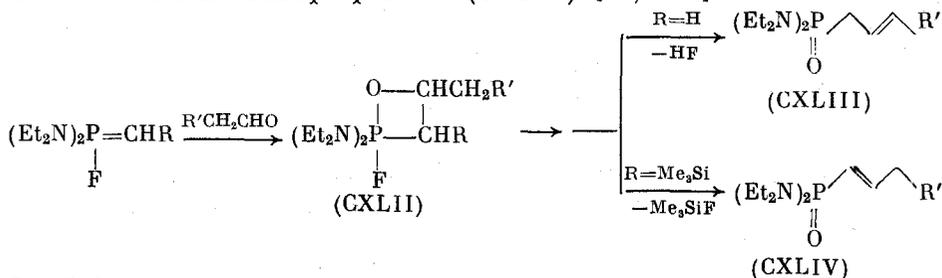
$\text{R}^1 = \text{Alk}, \text{Ph}, \text{Alk}_2\text{N}$; $\text{CR}^2\text{R}^3 = \text{CH}_2, \text{CHAlk}, \text{CAlk}_2, \text{CHPh}, \text{CHSiMe}_3, \text{CCl}_2, \text{CBR}_2$;
 $\text{CR}^4\text{R}^5 = \text{C}=\text{O}, \text{C}=\text{NPh}, \text{CHAlk}, \text{CAlk}_2, \text{CHPh}, \text{CPh}_2, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CR}_2$.

Реакция Р-фторилидов с альдегидами и кетонами стереоселективна и преимущественно дает *трео*-диастереомеры 2-фтороксафосфетанов (CXXXIX) [64, 70], строение которых доказали спектроскопическими методами. Содержание эритро-диастереомеров невелико и не превышает 5–10%.

При нагревании 2-фтороксафосфетаны выделяют фтористый водород и, в зависимости от строения превращаются в аллил- или винилфосфонаты [64, 70, 114, 115]. Аллилфосфонаты (CXL) образуются в том случае, если у атома углерода, находящегося рядом с С(4), имеются атомы водорода и может осуществиться 1,4-элиминирование HF. Если 1,4-элиминирование HF в связи со структурными особенностями молекулы осуществиться не может, то происходит 1,2-элиминирование HF и образуются винилфосфонаты (CXLI)



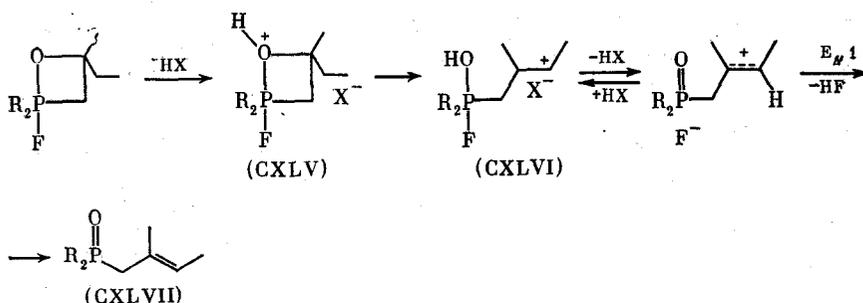
Реакция обычно приводит к образованию изомеров аллилфосфонатов, содержащих у кратной связи С=С максимальное число алкильных групп, являясь удобным способом их получения. Направление реакции можно направить в сторону образования винилфосфонатов (CXLIIV), являющихся изомерами аллилфосфонатов (CXLIIII), если в положение С(3) оксафосфетанового цикла ввести триметилсилильную группу. Кремнийсодержащие 2-фтор-оксафосфетаны (CXLIII) получают при взаимодействии С-силилзамещенных Р-фторилидов с альдегидами. 1,2-Элиминирование Me_3Si от фтороксафосфетанов (CXLIII) протекает с образованием стереохимически чистых *E*-винилфосфонатов (CXLIIV) [64, 114]



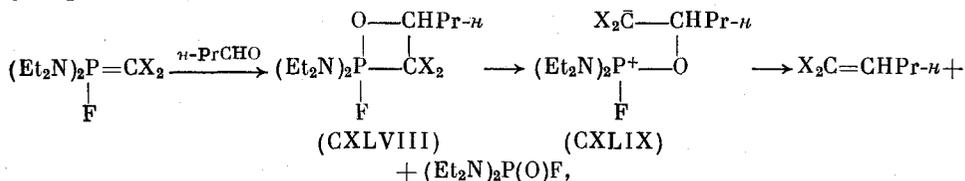
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_{13}$.

Кислоты Льюиса и Бренстеда активно катализируют превращение 2-фтороксафосфетанов в аллилфосфонаты. Кроме того, реакция является автокаталитической, так как выделяющийся фтористый водород катализирует переход 2-фтороксафосфетанов в аллилфосфонаты [114]. Кислоты протонируют атом кислорода 2-фтороксафосфетанов с образованием солей оксония (CXLV), легко превращающихся в карбениевые интермедиаты (CXLVI) депротонирование которых в условиях $E_N 1$ элиминирования дает аллилфосфонаты (CXLVII) (схема 8). Образование карбениевых интермедиатов (CXLVI) доказали химическими методами [64, 115]

Схема 8



P-Галогенилиды реагируют с карбонильными соединениями, как правило с образованием фосфорсодержащих алкенов. Имеется единственное исключение. 2-Фтороксафосфетаны (CXLVIII), содержащие у C(3) атомы хлора или брома, при нагревании распадаются с разрывом связи P—C и образованием 1,1,-дигалогеналкенов и фторфосфонатов. Предполагают, что электроотрицательные атомы галогенов благоприятствуют переходу группы CX_2 в аксиальное положение, вследствие чего рвется связь фосфор-углерод и образуется анион (CXLIX) [63, 64]

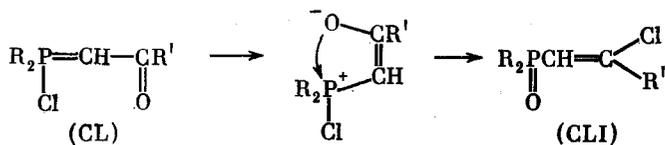


X = Br, Cl.

3. Превращения P-галогенилидов, содержащих группу C=O при α -углероде

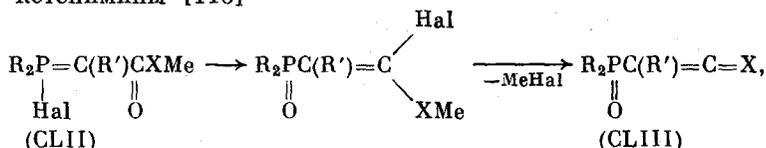
Для P-хлор- и P-бромидов, содержащих при α -углероде карбонильную группу характерны превращения, сопровождающиеся перемещением карбонильного кислорода к атому фосфора.

P-Хлориды (CL), у которых при α -углероде имеется ацильная группа перегруппировываются при нагревании в β -хлорвинилфосфиноксиды (CLI). Перегруппировка осуществляется внутримолекулярно в результате атаки отрицательно заряженного атома кислорода группы C=O на положительно заряженный атом фосфора [116]



R = *mpem*-Bu, Alk₂N; R' = Alk.

По аналогичной реакционной схеме протекает превращение Р-галогенилидов (CLII), содержащих алкоксикарбонильную группу у α -углерода, которые при комнатной температуре или слабом нагревании с выделением галогидного алкила превращаются в фосфорилированные кетены [39, 41, 117]. Более устойчивы Р-бромиды (CLIII) с диметиламокарбонильной группой у α -углерода. Однако и они при нагревании до 100° С отщепляет бромистый метил и с хорошим выходом образуют фосфорсодержащие кетенимины [116]

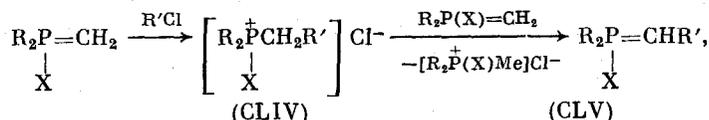


Hal = Br, Cl; X = O, NMe; R = *iso*-Pr, *tert*-Bu, EtO, *iso*-PrO, Me₂N, Et₂N; R' = Ph, CO₂Me.

4. Реакции Р-хлорилидов с электрофилами

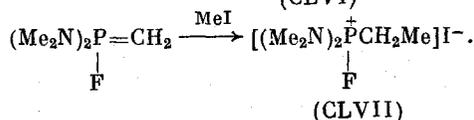
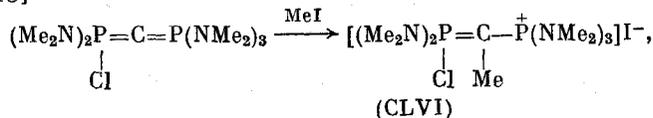
Р=C-Связь Р-галогенилидов сильно поляризована, вследствие чего на атоме углерода сосредоточен значительный отрицательный заряд. Поэтому Р-галогенилиды легко присоединяют различные электрофилы с образованием соответствующих фосфониевых солей или бетаинов.

Фосфониевые соли (CLIV), образующиеся в результате реакции Р-галогенилидов с такими электрофилами, как триметилхлорсилан, хлорангидриды эфиров угольной, карбоновых или фосфорных кислот и имеющие электроноакцепторные заместители R' у α -углерода, легко дегидрохлорируются исходным Р-галогенилидом, превращаясь в С-замещенные Р-галогенилиды (CLV) [8, 33, 71]

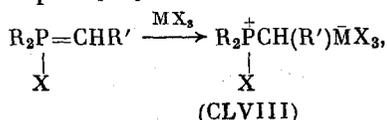


X = Cl, F; R = Alk, Alk₂N; R' = Me₃Si, RP(Cl), (Me₂N)₂P, CF₃C(O), MeOCO, EtOCO.

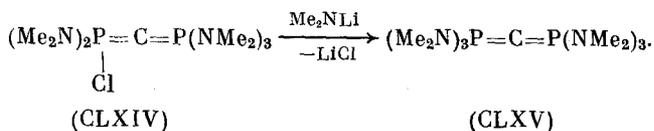
В то же время фосфониевые соли (CLVI), (CLVII), образующиеся при взаимодействии Р-галогенилидов с галогидными алкилами, не дегидрогалогенируются исходным илидом даже при его избытке, потому что алкильная группа уменьшает подвижность атомов водорода у α -углерода [75, 84, 118]



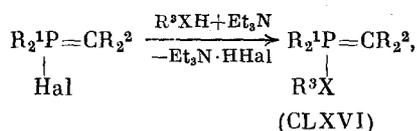
Р-Галогенилиды обычно присоединяют кислоты Льюиса (трехфтористый бор, хлористый алюминий) с образованием бетаинов (CLVIII) [33]. Сообщалось однако, что при этом могут образовываться фосфониевые катионы [100]. К образованию фосфониевых солей (CLIX) приводят реакции Р-хлорилидов с газообразным хлором [88]



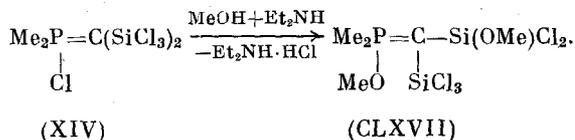
Реакцией Р-хлоркарбодифосфорана (CLXIV) с диметиламидом лития в толуоле при 20° С с высоким выходом получен симметрично замещенный гекса(диметиламино)карбодифосфоран (CLXV) [84]



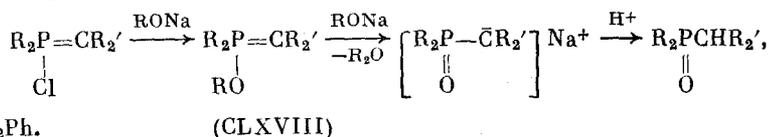
Подвижный атом галогена Р-хлор- или Р-бромидов удаётся замещать на алкоксильные, феноксильные или тиоалкильные группы при действии на них спиртов, фенолов или меркаптанов в присутствии триэтиламина, что даёт различные типы Р-замещенных илидов фосфора (CLXVI). Илид (XIV) обменивает атом хлора у фосфора и один атом хлора у кремния на метоксильную группу при взаимодействии с метанолом в присутствии диэтиламина с образованием илида (CLXVII) [18]



R¹ = Alk, AlkO, Ph; CR₂² = C(CO₂Me)₂, CHCO₂Me, C(SO₂Ph)₂; R³ = Alk, Ph; Hal = Br, Cl; X = O, S,

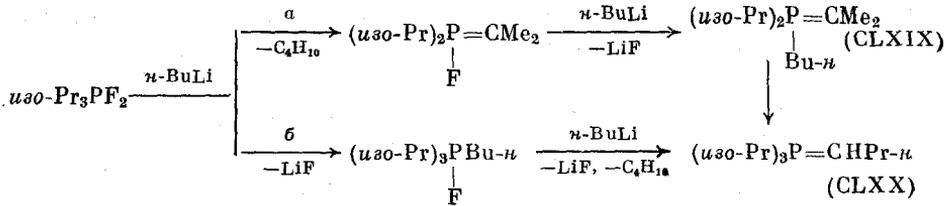


С высокими выходами образуются илиды (CLXVII) при взаимодействии Р-хлорилов с алкоголятами или фенолятами натрия. Реакцию необходимо проводить при эквимолекулярном соотношении реагентов, так как избыток алкоголята или фенолята превращает илиды (CLXVIII) в фосфиноксиды [11]

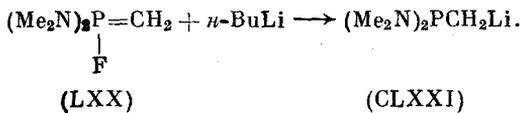


Чрезвычайно легко протекает гидролиз Р-галогенилидов, которые даже при взаимодействии с влагой воздуха или расчитанным количеством воды, как правило, практически с количественными выходами превращаются в соответствующие фосфиноксиды. Реакция гидролиза часто использовалась для доказательства структуры Р-галогенилидов [11, 61, 65, 67, 96, 122].

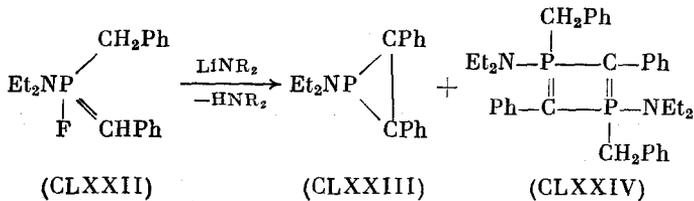
Не известно ни одного строго доказанного примера замещения атома фтора на алкильную группу при взаимодействии Р-фторилов с литий-алкилами. В работе [123] сообщалось, что триизопропилдифторфосфоран реагирует с бутиллитием с образованием бутилидентриизопропилфосфорана (CLXX). Авторы предположили, что реакция протекает по пути а — через образование Р-фторида, обменивающего атом фтора на бутил, и последующую перегруппировку образующегося при этом илида (CLXIX) в соединение (CLXX). Зафиксирован, однако, в качестве промежуточного соединения Р-фторид не был. Поэтому можно предположить, что реакция протекает по пути б (схема 9).



Тем более, что при непосредственном взаимодействии Р-фторилидов с литийалкилами замещения атома фтора на алкильную группу не происходит. Например, реакция Р-фторилида (LXX) с бутиллитием дает только соединение трехвалентного фосфора (CLXXI) [80]



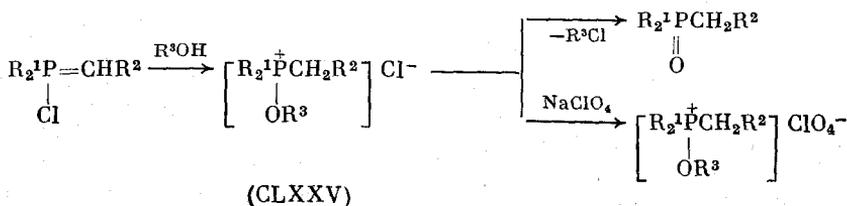
Не образуются продукты нуклеофильного замещения атома фтора и при взаимодействии Р-фторилида (CLXXII) с амидом лития. Из реакционной смеси выделили лишь смесь дифенилфосфирана (CLXXIII) и дифосфетана (CLXXIV), которую разделили препаративной хроматографией на силикагеле [12]



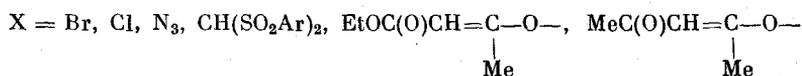
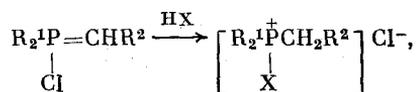
R = SiMe₃.

б) Реакции присоединения

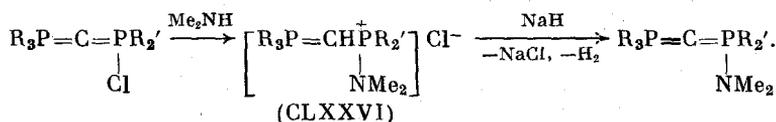
Р-Хлорилиды присоединяют спирты в эфире или пентане ниже 0° С, количественно превращаясь в неустойчивые соли алкоксифосфония (CLXXV), трудно доступные иными путями. Соли (CLXXV) выделяли в виде бесцветных кристаллических веществ или вязких, не растворимых в неполярных растворителях жидкостей. При нагревании соли алкоксифосфония (CLXXV) превращались в фосфиноксиды, а при действии водного раствора перхлората натрия давали устойчивые алкоксифосфоний перхлораты [58, 124]



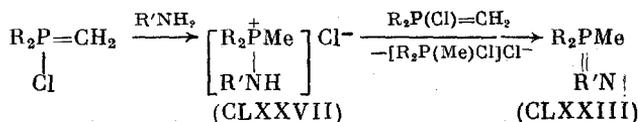
Различные по строению фосфониевые соли получены при взаимодействии Р-хлориридов с галогеноводородами, азотистоводородной кислотой, кетоенолами, СН-кислотами. Выходы фосфониевых солей во всех случаях очень высокие, вследствие чего данная реакция может служить препаративным способом их получения [33, 34, 124]



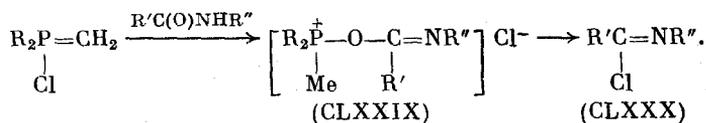
Р-Хлоририды присоединяют алкил- и диалкиламины с образованием аминофосфониевых солей. Фосфониевые соли [типа (CLXXVI)], содержащие диалкиламиногруппу, могут быть превращены в Р-замещенные илidy фосфора действием бутиллития или гидрида натрия [9, 43, 84, 125]



Фосфониевые соли (CLXXVII), образующиеся при взаимодействии Р-хлориридов с первичными алкиламинами или анилином, дегидрохлорируются избытком исходного Р-хлоририда, превращаясь в иминофосфораны (CLXXVIII). К образованию иминофосфоранов (CLXXVIII) приводят также реакции Р-хлориридов с амидамисульфо- и фосфорных кислот [125]



Реакция Р-хлориридов с амидами карбоновых кислот протекает через образование О-фосфорилированного интермедиата (CLXXIX), вследствие чего образуются имидоилхлориды (CLXXX). Соединения (CLXXX), имеющие заместители $\text{R}' = \text{Ph}_2\text{CH}$ или $\text{R}'' = \text{H}$ легко дегидрохлорируются исходными Р-хлориридами до кетениминов или нитрилов. В этом случае Р-хлоририды проявляют себя как дегидратирующие реагенты [125]



* * *

Таковы основные достижения химии Р-галогениридов фосфора. Из рассмотренного материала можно заключить, что доступность, удобные способы получения, способность вступать в разнообразные превращения оправдывает то внимание, которое уделяется Р-галогениридам, являясь залогом дальнейшего прогресса этой области химии фосфорорганических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Джонсон А. // Химия илидов. М.: Мир, 1969. С. 9.
2. Колодяжный О. И., Кухарь В. П. // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 1903.
3. Ерастов О. А., Никонов Т. Н. // Функционально замещенные фосфины и их производные. М.: 1986, 326 с.
4. Bestmann H. J., Zimmermann R. // Methoden der organischen Chemie (Houben-Weil). Stuttgart: Thieme Verlag, 1982. В. Е1. S. 616.
5. Appel R. // Angew. Chem. 1981. В. 93. S. 771.
6. Fluck E. // Phosph. and Sulf. 1986. V. 28. P. 21.
7. Колодяжный О. И. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 1304.
8. Колодяжный О. И. // Химия и применение фосфорорганических соединений / Под ред. М. И. Кабачника. М.: Наука, 1987. С. 220.
9. Колодяжный О. И. // Там же. Л.: Наука, 1987. С. 288.
10. Kolodiaznyi O. I. // Z. Chem. 1989. В. 28. S. 396.
11. Колодяжный О. И., Кухарь В. П. // Журн. орган. химии. 1977. Т. 13. С. 275.
12. Колодяжный О. И., Шевчук Л. И., Кухарь В. П. // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. С. 723.
13. Appel R., Huppertz M., Westerhaus A. // Chem. Ber. 1983. В. 111 S. 114.
14. Прищенко А. А., Громов А. В., Луценко Ю. И. и др. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 1194.
15. Марченко А. П., Зальцман И. С., Пинчук А. М. // Там же. 1986. Т. 56. С. 1910.
16. Койдан Г. Н., Марченко А. П., Олейник В. А. и др. // Там же. 1988. Т. 58. С. 1461.
17. Riesel L., Kant M. // Z. anorg. allgem. Chem. 1985. В. 531. S. 73.
18. Fritz G., Braun U., Schick W. et al. // Ibid. 1981. В. 472. S. 45.
19. Fritz G., Schick W. // Ibid. 1984. В. 511. S. 95.
20. Fritz G., Schick W. // Ibid. 1984. В. 511. S. 108.
21. Прищенко А. А., Громов А. П., Кадыко М. Н., Луценко И. Ф. // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 1188.
22. Лисенко I. F. // Z. Chem. 1984. В. 24. S. 345.
23. Прищенко А. А., Громов А. В., Кадыко Н. Н., Луценко И. Ф. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 2517.
24. Прищенко А. А., Громов А. В., Луценко И. Ф. // Там же. 1983. Т. 53. С. 1190.
25. Прищенко А. А., Громов А. В., Луценко И. Ф. и др. // Там же. 1984. Т. 54. С. 1521.
26. Прищенко А. А., Громов А. В., Луценко И. Ф. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1989. Т. 30. С. 3.
27. Hoffmann A. W. // Proc. Roy. Soc. 1859. V. 40. P. 186.
28. Hantsch A., Hibbert H. // Ber. 1907. В. 40. S. 1508.
29. Ramirez F., Desay N. B., McKelvie N. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 1745.
30. Lavielle G., Combet L. C., Villieras J. // Bull. Soc. chim. France. 1971. P. 2047.
31. Teichmann H. // Z. Chem. 1974. В. 14. S. 216.
32. Cooper B. E., Owen W. J. // J. Organometal. Chem. 1970. V. 21. P. 329.
33. Kolodiaznyi O. I. // Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. P. 3984.
34. Колодяжный О. И. // Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. С. 2466.
35. Колодяжный О. И. // Там же. 1979. Т. 49. С. 104.
36. Колодяжный О. И. // Там же. 1977. Т. 47. С. 2159.
37. Колодяжный О. И. // Там же. 1980. Т. 50. С. 1885.
38. Колодяжный О. И. // Там же. 1980. Т. 50. С. 1585.
39. Appel R., Schölet H. F. // Chem. Ber. 1979. В. 112. S. 1068.
40. Колодяжный О. И., Голохов Д. Б. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 2640.
41. Колодяжный О. И., Яковлев В. И., Кухарь В. П. // Там же. 1979. Т. 49. С. 2458.
42. Kolodiaznyi O. I. // Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. P. 881.
43. Kolodiaznyi O. I. // Ibid. 1985. V. 26. P. 439.
44. Колодяжный О. И., Кухарь В. П. // Химия и применение фосфорорганических соединений / Под ред. А. В. Кирсанова. Киев: Наук. думка, 1981. С. 63.
45. Колодяжный О. И. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 2423.
46. Appel R., Peters J., Schmits R. // Z. anorg. allgem. Chem. 1981. В. 475. S. 18.
47. Койдан Г. Н., Олейник В. А., Марченко А. П., Пинчук А. М. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 2794.
48. Vakkas S., Julliard M., Chanon M. // Tetrahedron. 1987. V. 43. P. 501.
49. Камай Г. // Журн. общ. химии. 1957. Т. 27. С. 953.
50. Miller B. // Topics in Phosphorus Chemistry / Ed. H. Grayson, E. J. Griffith. N. Y.: John Wiley 1965. V. 2. P. 133.
51. Appel R. // Angew. Chem. Ind. Ed. 1979. V. 19. P. 801.
52. Kolodiaznyi O. I., Kukhar V. P. // Phosph. and Sulf. 1983. V. 18. P. 191.
53. Appel R., Huppertz M. // Z. anorg. allgem. Chem. 1979. В. 459. S. 7.
54. Bei Li Li, Engenito L. S., Neilson R. H., Wilson-Neilson P. // Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 575.

55. Appel R., Knoll F., Michel W. et al. // Chem. Ber. 1976. B. 109. S. 58.
56. Appel R., Milker R., Ruppert J. // Ibid. 1977. B. 110. S. 2385.
57. Колодяжный О. И. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. С. 330.
58. Колодяжный О. И., Голохов Д. Б. // Там же. 1989. Т. 59. С. 2454.
59. Appel R., Waid R. // Angew. Chem. 1979. B. 91. S. 177.
60. Appel R., Geisler R., Schöler H. F. // Chem. Ber. 1979. B. 112. S. 648.
61. Sotiropoulos I. M., Baceiredo A., Bertrand G. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 4711.
62. Baceiredo A., Granier M., Castan F. et al. // XI Internat. Conf. on Phosph. Chem. Abst. of lectures. Tallinn, USSR. 1989. P. 19.
63. Колодяжный О. И., Голохов Д. Б. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. С. 490.
64. Колодяжный О. И., Голохов Д. Б. // Там же. 1989. Т. 59. С. 293.
65. Appel R., Schöler H. F., Wihler H. D. // Chem. Ber. 1979. B. 112. S. 462.
66. Аппель Р. // Химия и применение фосфорорганических соединений. Киев: Наук. думка, 1981. С. 57.
67. Колодяжный О. И. // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. С. 2390.
68. Колодяжный О. И. // Там же. 1982. Т. 52. С. 1538.
69. Salman A. A., Abd Ellah I. M., El Khazandar A. N., Abd El Wahab Z. H. // Phosph. and Sulf. 1988. V. 40. P. 9.
70. Колодяжный О. И. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 831.
71. Svaga J., Fluck E. // Phosph. and Sulf. 1985. V. 25. P. 129.
72. Svaga J., Fluck E., Riffel H. // Z. Naturforsch. B. 1985. V. 40. S. 1258.
73. Vezzpremi T., Gleiter R., Fluck E. et al. // Chem. Ber. 1988. B. 121. S. 207.
74. Neümüller B., Fluck E. // Phosph. and Sulf. 1987. V. 29. P. 23.
75. Fluck E., Neümüller B., Heckmann G. // Chem. Ztg. 1987. B. 111. S. 309.
76. Fluck E., Becker G., Neümüller B. et al. // Angew. Chem. 1986. B. 98. S. 1018.
77. Fluck E., Becker G., Knebl R., Riffel H. // Phosph. and Sulf. 1987. V. 30. P. 381.
78. Fluck E., Neümüller B., Heckmann G., Riffel H. // Ibid. 1987. V. 34. P. 47.
79. Heckmann G., Neümüller B., Fluck E. // Z. Naturforsch. B. 1987. B. 42. S. 260.
80. Fluck E., Neümüller B., Braun R., Heckmann G. // Z. anorg. allgem. Chem. 1988. B. 567. S. 23.
81. Fluck E., Braun R. // Phosph. and Sulf. 1988. V. 40. P. 83.
82. Appel R., Wihler H. D. // Chem. Ber. 1978. B. 111. S. 2054.
83. Appel R., Knoll F., Wihler H. D. // Angew. Chem. 1977. B. 89. S. 415.
84. Appel R., Baumeister U., Knoch F. // Chem. Ber. 1983. B. 116. S. 2275.
85. Weiss J., Nuber B. // Z. anorg. allgem. Chem. 1981. B. 473. P. 101.
86. Марченко А. П., Койдан Г. Н. и др. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. С. 1665.
87. Марченко А. П., Олейник В. А. // Там же. 1989. Т. 59. С. 959.
88. Койдан Г. Н., Марченко А. П. // Там же. 1988. Т. 58. С. 1461.
89. Svaga J., Fluck E. // Z. anorg. allgem. Chem. 1985. B. 529. P. 137.
90. Fritz G., Schick W. // Ibid. 1984. B. 511. S. 132.
91. Igau A., Grutzmacher H., Baceiredo A., Bertrand G. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 6463.
92. Baceiredo A., Bertrand G., Sicard G. // Ibid. 1985. V. 107. P. 4781.
93. Baceiredo A., Bertrand G. // Phosph. and Sulf. 1986. V. 26. P. 57.
94. Bertrand G., Baceiredo A., Sicard G., Granier M. // Ibid. 1987. V. 30. P. 353.
95. Igau A., Baceiredo A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 6853.
96. Van der Klaar T. A., Bickelhaupt F. // Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 2037.
97. Пурдела Д., Вьлчану Р. // Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. С. 30.
98. Колодяжный О. И., Голохов Д. Б. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. С. 2801.
99. Kolodiazhnyi O. I., Golokhov D. B., Boldeskul I. E. // Tetrahedron Lett. 1989. V. 30. P. 2445.
100. Kolodiazhnyi O. I. // XI Internat. Conf. on Phosph. Chem. Abst. of lectures. Tallinn, USSR. 1989. P. 46.
101. Kolodiazhnyi O. I., Golokhov D. B., Ustenko S. N. // Ibid. 1989. P. 103.
102. Тэннант Дж. // Общая органическая химия. М.: Химия, 1982. Т. 3. С. 476.
103. Колодяжный О. И. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 2422.
104. Колодяжный О. И., Калибачук Н. Н. // Там же. 1985. Т. 55. С. 2791.
105. Burford N., v. Spence R. E., Rogers R. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 5006.
106. Appel R., Schmitz R. // Chem. Ber. 1983. B. 116. S. 3521.
107. Appel R., Peters J., Westerhaus A. // Angew. Chem. 1982. B. 94. S. 76.
108. Appel R., Westerhaus A. // Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 2017.
109. Колодяжный О. И. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 966.
110. Колодяжный О. И. // Там же. 1986. Т. 56. С. 283.
111. Kolodiazhnyi O. I. // Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 1231.
112. Колодяжный О. И., Голохов Д. Б., Кухарь В. П. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 1035.

113. *Kolodiazhnyi O. I., Kukhar V. P.* // Chemistry of Organophosphorus Compounds / Ed. A. N. Pudovik. M.: Mir, 1989. P. 261.
114. *Kolodiazhnyi O. I.* // Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. P. 3663.
115. *Колодяжный О. И., Коваленко А. Б.* // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 2147.
116. *Колодяжный О. И.* // Там же. 1982. Т. 52. С. 447.
117. *Колодяжный О. И., Кухарь В. П.* // Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. С. 1346.
118. *Appel R., Baumeister U.* // Z. Naturforsch. B. 1980. V. 35. S. 513.
119. *Fritz G., Schick W.* // Z. anorg. allgem. Chem. 1984. B. 518. S. 14.
120. *Колодяжный О. И., Кухарь В. П.* // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 1992.
121. *Колодяжный О. И., Кухарь В. П.* // Там же. 1975. Т. 45. С. 2556.
122. *Колодяжный О. И., Репина Л. И., Гололобов Ю. Г.* // Там же. 1975. Т. 45. С. 541.
123. *Fluck E., Braun R.* // Phosph. and Sulf. 1989. V. 44. P. 291.
124. *Колодяжный О. И.* // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 1086.
125. *Колодяжный О. И.* // Там же. 1982. Т. 52. С. 1314.

Институт биоорганической химии и нефтехимии
АН УССР, Киев