

Методы получения и применение в органическом синтезе C-замещенных илидов фосфора

О.И. Колодяжный

*Институт биоорганической химии и нефтехимии Национальной академии наук Украины
253094 Киев, ул. Мурманская, 1, Украина, факс (044) 543–5152*

Систематизированы и обобщены литературные данные по способам получения и применению в органическом синтезе илидов, содержащих у атома углерода группы $P=C$ атомы различных элементов.
Библиография — 508 ссылок.

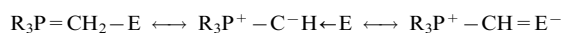
Оглавление

I. Введение	246
II. Фосфорилиды, содержащие у α -углерода атомы элементов I–IV групп периодической системы	247
III. Фосфорилиды, содержащие у α -атома углерода атомы переходных металлов	252
IV. Фосфорилиды, содержащие у α -углерода элементы VA–VIIA групп периодической системы	257
V. Заключение	271

I. Введение

В последние годы получила интенсивное развитие химия фосфорилидов, содержащих у атома углерода группы $P=C$ атомы различных элементов.^{1–14} Благодаря многочисленным исследованиям синтезированы фосфорилиды, содержащие у α -углеродного атома элементы практически всех групп периодической системы, разработаны доступные методы синтеза таких фосфорилидов, найдены области их практического использования в органическом синтезе. Химические свойства C-замещенных илидов чрезвычайно разнообразны, что определено разнообразием свойств элементов и различными механизмами их воздействия на распределение электронной плотности в молекуле илидов.

Благодаря своей устойчивости C-замещенные илиды являются интересными и удобными объектами для проведения теоретических исследований, в частности для изучения природы связи элемент — карбанион. В зависимости от природы элемента эта связь может быть ковалентной или координационной с различной степенью переноса отрицательного заряда с карбаниона на элемент.



Так, элементы высших периодов, обладающие вакантными орбиталями (кремний, фосфор, сера, мышьяк и др.), взаимодействуют с илидным карбанионом по $p_\pi-d_\pi$ -механизму, вследствие чего электронная плотность на α -углероде уменьшается и возникает частичная двойная связь элемент — углерод. Элементы, обладающие σ -донорными свойствами, например ртуть, наоборот, увеличивают

электронную плотность на илидном углероде и еще более повышают и без того высокую нуклеофильность илидов. Кроме того, некоторые элементы способны образовывать дополнительные координационные связи с илидным атомом углерода (в наибольшей степени это относится к переходным металлам). В ряде случаев свой вклад в распределение электронной плотности в молекуле илида одновременно вносят два или даже три эффекта, относительный вклад которых зависит от природы элемента и окружающих его лигандов.

Однако наибольший интерес C-замещенные фосфорилиды вызывают как реагенты органического синтеза, и в этом качестве они приобретают все большее распространение в лабораториях и промышленности. На основе C-кремнийзамещенных фосфорилидов разработан ряд препаративных методов синтеза лекарственных препаратов, феромонов и других типов илидов фосфора. C-Фосфинзамещенные фосфорилиды являются ценными лигандами в комплексах переходных металлов. C-Галогензамещенные фосфорилиды представляют интерес в качестве реагентов для получения галогенолефинов. Важное практическое значение, особенно в синтезе антибиотиков, имеют C-азотзамещенные илиды. На основе фосфорилидов, содержащих у илидного атома углерода переходные металлы, разработаны эффективные катализаторы полимеризации алкенов. Комплексы фосфорилидов с солями золота рекомендованы как лекарственные препараты при лечении некоторых заболеваний.

К сожалению, многочисленные статьи и патенты, посвященные использованию C-замещенных илидов фосфора в различных областях органического синтеза, до сих пор не обобщены. К настоящему времени лишь отдельные вопросы, связанные с синтезом и химическими свойствами C-замещенных фосфорилидов, нашли отражение в обзорной литературе (см. монографии^{4, 5, 8, 13} и обзоры^{1–3, 10–12}). Однако круг обсуждаемых в этих работах вопросов весьма узок в силу специфики публикаций, кроме того, C-замещенные фосфорилиды рассматриваются в них как частный случай илидов фосфора вообще. Восполнить пробел в обобщающем материале должен настоящий обзор, цель которого продемонстрировать широкие синтетические возможности

О.И. Колодяжный. Доктор химических наук, профессор, заведующий отделом синтеза физиологически активных соединений Института биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины.
Телефон (044) 543–5255, e-mail: oik@bpci.kiev.ua
Область научных интересов: синтез органических и фосфорорганических соединений, химия биологически активных соединений.

Дата поступления 28 февраля 1996 г.

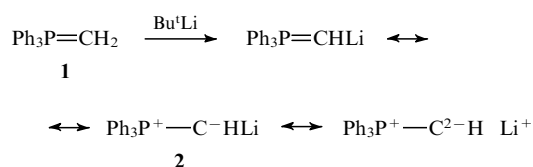
C-замещенных фосфорилидов и показать влияние на реакционную способность илидов природы элемента у илдного атома углерода. В обзоре обсуждаются результаты применения в органическом синтезе илидов фосфора, содержащих у α -углеродного атома элементы I–VII групп периодической системы.

II. Фосфорилиды, содержащие у α -углерода атомы элементов I–IV групп периодической системы

Влияние σ -донорного индуктивного и π -акцепторного мезомерного эффектов элементов четко просматривается на примере илидов,[†] содержащих у α -углерода атомы металлов и металлоидов основных подгрупп I–IV групп периодической системы. Элементы, обладающие s -донорными свойствами, увеличивают электронную плотность на илдном атоме углерода, повышая нуклеофильность и реакционную способность фосфорилидов, как это происходит, например, в случае C-литийзамещенных фосфорилидов. Другие элементы, в частности германий и кремний, наоборот, уменьшают электронную плотность на α -атоме углерода, образуя частичную двойную связь элемент–углерод по $p\pi-d\pi$ -механизму, вследствие чего уменьшается нуклеофильность илида. Во многих случаях эти два противоположных эффекта действуют параллельно, причем их относительный вклад зависит от природы элемента и от окружающих его лигандов. Химия илидов, содержащих у α -углерода атомы лития, бора, кремния, олова и др., в последние годы получила интенсивное развитие.

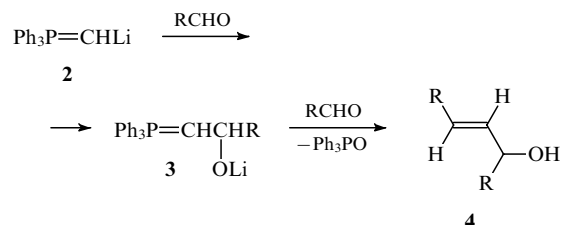
1. Илиды, содержащие элементы IA, IIА групп

Синтез фосфорилидов, содержащих щелочные металлы у илдного атома углерода, представляет интересную синтетическую задачу. По определению А.Джонсона⁸ илиды являются карбанионами, стабилизированными положительно заряженным гетероатомом. Введение атома металла I группы к илдному атому углерода существенно увеличивает электронную плотность на этом атоме: в этом случае илдный карбанион превращается в дикарбанион. Квантово-химические расчеты, выполненные Мак Дауэлом и Стрейтвизером,¹⁵ а также Бестманом,¹⁶ показали, что литийметилиды должны иметь высокую нуклеофильность и реакционную способность. Благодаря наличию высокоионизированной связи C–Li они существуют в растворах в ассоциированном состоянии. Теоретические расчеты были подтверждены экспериментальными исследованиями Кори и Канга,¹⁷ которые, задавшись целью получить «гиперактивные фосфорилиды», синтезировали трифенилфосфоний-литийметилид **2** реакцией *tert*-бутиллития с трифенилфосфонийметилидом **1** в растворе ТГФ при $-78 \div -40^\circ\text{C}$.

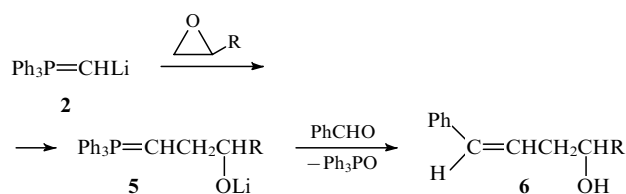


Илид **2** проявил интересные химические свойства. Он оказался значительно более активным, чем исходный трифенилфосфонийметилид. Так, стерически затрудненный кетон — фенхон — не реагирует с трифенилфосфонийметилидом при нагревании до 50°C , но легко олефинируется литийметилидом при температурах $-50 \div -20^\circ\text{C}$, превращаясь в течение 1 ч в экзометиленовое производное (выход

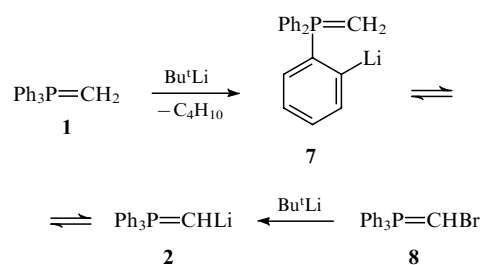
87%).¹⁷ Литийметилид **2** при взаимодействии с хлорсодержащими электрофилами обменивает атом металла на различные группы. Его удалось ввести в двойную реакцию Виттига с альдегидами по типу SCOOPY-олефинирования. Образующиеся алкоксид-анионы **3** способны вступать в реакцию Виттига со второй молекулой карбонильного соединения с образованием *trans*-аллильных спиртов **4**.¹⁷



Еще более интересной в синтетическом отношении является реакция α -литированного илида **2** с эпоксидами, в результате которой также образуются алкоксид-анионы **5**, вступающие во взаимодействие с альдегидами с образованием ненасыщенных спиртов **6**.



Другой метод синтеза илида **2** предложил Шлоссер.^{18,19} Он получил илид **2** реакцией C-бромзамещенного илида **8** с *tert*-бутиллитием в гексане при -75°C . Однако спектральные характеристики илида **2**, полученного Шлоссером, отличались от характеристик илида, полученного ранее Кори.¹⁷ Методом низкотемпературного ЯМР Шлоссер установил,²⁰ что взаимодействие трифенилфосфонийметилида с литийалкилами сопровождается орто-литированием бензольного кольца и образованием литированного илида **7**.



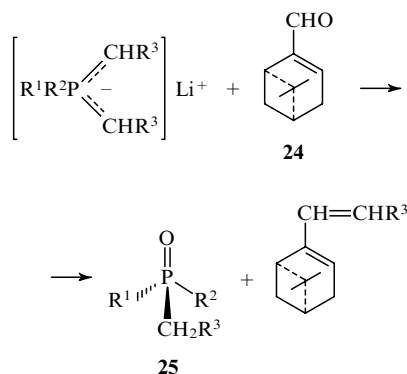
Впоследствии Кори²¹ опубликовал детальную методику синтеза литийметилида **2** реакцией трифенилфосфонийметилида **1** с *tert*-бутиллитием и продемонстрировал высокую химическую активность реагента в реакциях с различными электрофилами. Кори объяснил (хотя и без убедительных доказательств) различие спектральных характеристик илидов, полученных разными методами, существованием таутомерного равновесия $\text{2} \rightleftharpoons \text{7}$.²¹

Следует отметить, что «гиперактивные» C-литийметилиды большого синтетического распространения не получили, что связано с препаративными трудностями их синтеза. В то же время металлизированные илиды **10** сравнительно легко образуются из стабилизированных фосфорилидов **9**, содержащих электроноакцепторные заместители у α -атома углерода. Этот метод довольно часто используется для повышения реакционной способности фосфорилидов.^{22–27}

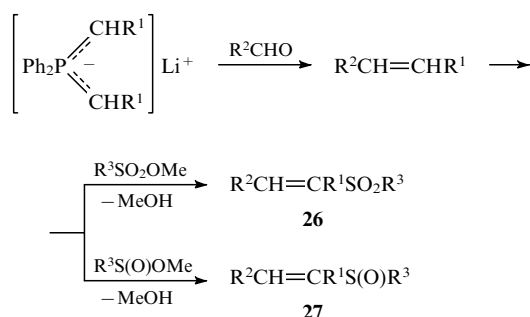
[†] Здесь и далее речь идет о фосфорилидах.

которые трифенилфосфонийметирид не олефинирует. Отношение ирид-анион **20**: карбонильное соединение в этой реакции равно 1:2, вследствие чего выход олефинов **23** по фосфорилиду может достигать 180–200%.⁵⁰

Реакция ирид-анионов с альдегидами **24**, содержащими асимметрический атом углерода, сопровождается асимметрической индукцией, вследствие чего получаются оптически активные третичные фосфиноксиды **25**.¹⁴



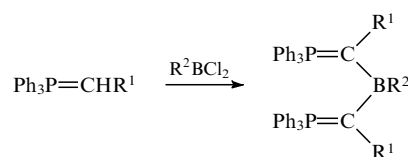
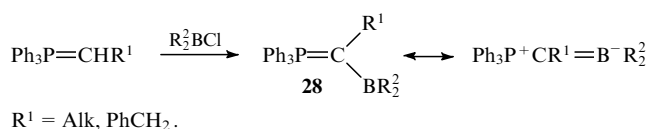
Описаны реакции ирид-анионов с альдегидами и карбонатами, тиокарбаматами, изоцианатами, карбодиимидами, эфирами сульфоновой и сульфоновой кислот.^{42–53} Так, продуктами последних двух реакций являются соединения **26** и **27** (*E*-изомеры).^{50, 52}



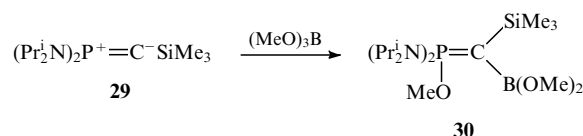
Свободные ириды, содержащие у α -углерода атомы металлов II группы (бериллий, магний), до сих пор не получены, однако Бестман провел квантово-химический расчет молекулы простейшего ирида $\text{H}_3\text{P}=\text{CHBeH}$ и показал его планарное строение.¹⁶

2. Ириды, содержащие элементы IIIA группы

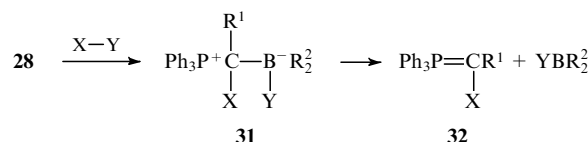
Соединения элементов IIIA группы периодической системы, являющиеся сильными кислотами Льюиса, легко взаимодействуют с фосфорилидами.^{54–58} Реакции трифенилфосфонийалкилидов и -бензилидов с диалкилхлорборанами в бензоле сопровождаются процессом *транс*-иридирования и приводят к борилзамещенному ириду **28**, который был выделен в кристаллическом виде. Спектры ЯМР ирида **28** свидетельствуют о его мезомерном строении.^{58–60} Фосфорилиды с алкилдиалхлорборанами дают бис(фосфорилид)-алкилбораны.



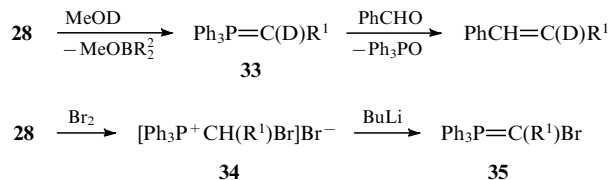
C-Борзамещенный ирид **30** получен Бертраном и сотр.⁶¹ присоединением триметилбората к фосфинкарбену **29**.



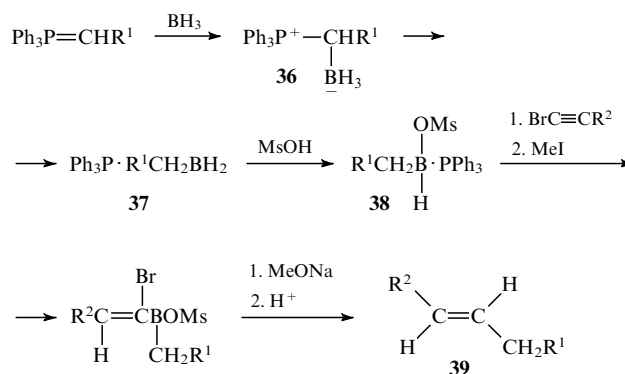
C-Борзамещенные ириды **28** отличаются высокой реакционной способностью. Они легко взаимодействуют с полярными соединениями $\text{X}-\text{Y}$, превращаясь через промежуточный ониевый комплекс **31** в ириды **32** и бораны.



Реакция ирида **28** ($\text{R}^1 = \text{Alk}$) с дейтерометанолом приводит к образованию дейтерированных иридов **33**, которые использовались для получения дейтерированных олефинов. С бромом получены фосфониевые соли **34**, превращающиеся при обработке бутиллием в *C*-бромсодержащие фосфорилиды **35**.⁶⁰



Бестманом и сотр.^{57, 62} разработаны стереоселективные методы синтеза *E*-олефинов, в частности феромонов, на основе гидроборированных фосфорилидов. Ключевой стадией синтеза является реакция фосфорилида с бораном, протекающая с образованием бетайна **36**, перегруппировывающегося затем в аддукт алкилборана с трифенилфосфином **37**. Последний в результате серии последовательных реакций превращается в *E*-олефин **39**, имеющий 99%-ную стереохимическую чистоту.



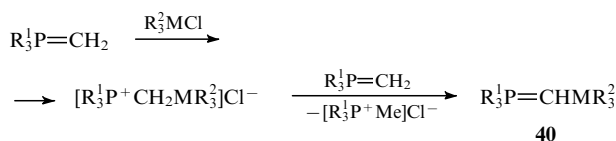
Попытки получить фосфорилиды, содержащие атомы алюминия, галлия, индия и таллия у α -углерода, окончились неудачей. Соответствующие ириды оказались нестабиль-

ными и превращались в димеры и олигомеры, имеющие строение металлоциклов.^{1, 3, 63–65}

3. Илиды, содержащие элементы IVA группы

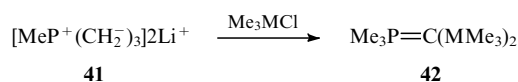
C-Силилзамещенные илиды фосфора имеют важное препаративное значение. Интерес исследователей к этим соединениям объясняется их доступностью, устойчивостью и высокой активностью. C-Германий и C-оловозамещенные фосфорилиды изучены меньше.

Чаще всего для синтеза C-замещенных илидов фосфора **40** используется реакция простых фосфорилидов, содержащих атомы водорода у α -углерода, с галогенидами кремния, германия, олова (соотношение реагентов 2:1).^{66, 67} Описаны многочисленные примеры синтеза этим методом циклических и ациклических C-силилзамещенных фосфорилидов.^{1, 66–73}



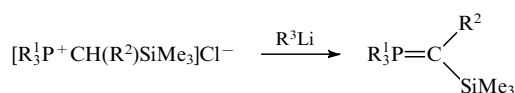
M = Si, Ge, Sn.

Реакция карбанионов **41** с кремний-, германий-, олово- и свинецгалогенидами, взятыми в соотношении 1:1, приводит к образованию C-моно- или C-диметаллзамещенных фосфорилидов **42** с высокими выходами что позволяет более экономно использовать исходные фосфорилиды.^{74–77}

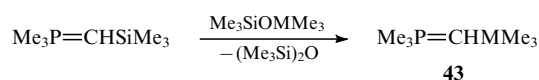


M = Ge, Si, Sn, Pb.

Для получения C-силилированных илидов широко применяется солевой метод, заключающийся в обработке соответствующих фосфониевых солей литийорганическими соединениями.^{66–78}



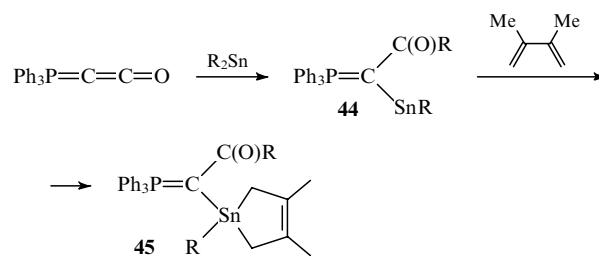
Реакция триметилфосфонийтриметилсилметила с гетеросилоксанами позволяет легко и просто получать германий-, олово- и свинецсодержащие илиды **43**. Движущей силой этой реакции является образование дисилоксана.^{74, 79}



M = Ge, Sn, Pb.

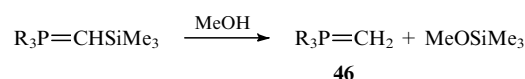
Кремнийсодержащие фосфорилиды можно получать также реакцией алкилидов фосфора с производными силанциклобутанов в результате внедрения илидного атома углерода по связи Si–C.^{80–82}

Кетенилиды присоединяют производные двухкоординированного олова, превращаясь с высокими выходами в илиды **44**. Последние активно вступают в реакцию [1+4]-циклоприсоединения с диенами с образованием C-оловосодержащих илидов **45**.⁸³



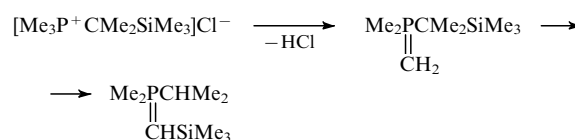
Илиды фосфора, стабилизированные атомами кремния, германия, олова, являются термически устойчивыми соединениями и могут быть очищены перегонкой в вакууме или кристаллизацией из органических растворителей. Атомы кремния при илидном углероде уменьшают основность и нуклеофильность соответствующих фосфорилидов, стабилизируя карбанион, о чем свидетельствует, в частности, протекание реакции переилидирования.^{66, 78–82, 84} Стабилизирующий эффект атома кремния раньше объясняли участием *d*-орбиталей в делокализации отрицательного заряда илидного атома углерода.^{1, 52, 66, 78} В настоящее время, однако, чаще используют представление об электростатическом взаимодействии и перераспределении зарядов у илидного атома углерода. Предлагается учитывать увеличение пространства вокруг карбанионного центра и соответствующее уменьшение сил отталкивания между *p*-электронами илидного атома углерода и связывающими электронами валентной оболочки элемента третьего периода.⁸⁵ Взаимодействие между атомом фосфора и илидным атомом углерода рассматривается как отрицательная гиперконъюгация, в результате которой электронная плотность с занятой *p*-орбитали илидного карбаниона перемещается на незанятую *s*-орбиталь фосфорного лиганда. *d*-Орбиталям гетероатома в этом случае отводится лишь поляризующая функция.⁸⁶ Данная точка зрения подтверждена физико-химическими исследованиями и квантово-химическими расчетами.^{1, 52, 66, 87–91}

Триметилсилильная группа при илидном атоме углерода отличается высокой подвижностью и в этом смысле она может считаться аналогом протона. C-Кремнийзамещенные фосфорилиды легко десилилируются при взаимодействии с гидроксилсодержащими соединениями, в частности со спиртами, что является удобным способом получения илидов **46** высокой степени чистоты.⁷⁴

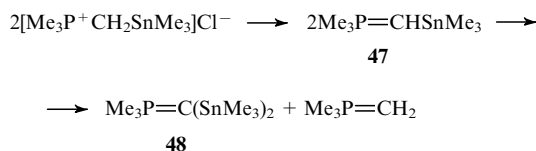


R = Alk, Ph.

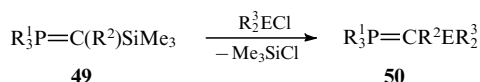
Сильные группы в C-силилированных илидах мигрируют к другим карбанионным центрам молекулы, понижая их нуклеофильность, что также подтверждает справедливость сравнения сильных групп при илидном атоме углерода с протоном.⁷⁴ Миграция сильных групп силилированных илидов может осуществляться как внутри, так и межмолекулярно, по типу реакции диспропорционирования.^{66, 74, 79, 80}



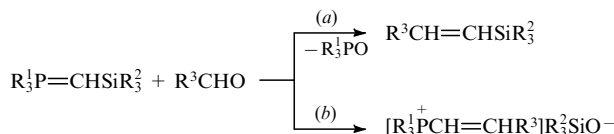
Также легко мигрируют в молекулах фосфорилидов и Me_3Sn -, Me_3Ge -, Me_3Pb -группы. По этой причине *C*-моно-станилзамещенные фосфорилиды, которые подвергаются легкому диспропорционированию в дистанлзамещенные илidy **48**, не были выделены в индивидуальном состоянии. Их удалось зарегистрировать спектроскопически.^{66, 74, 75, 79, 80}



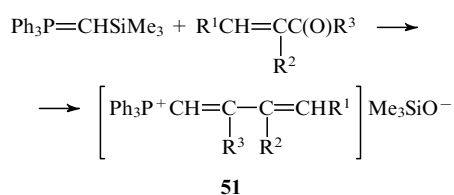
Триметилсилильные группы у α -углеродного атома в фосфорилиде **49** обмениваются на различные заместители при взаимодействии с хлорсодержащими электрофилами (хлорфосфинами, треххлористым фосфором, хлорарсинами и хлорстибинами) с образованием фосфор-, мышьяк- и сурьмазамещенных илидов **50**.^{66, 74, 92–94} Реакцией фосфорилидов с хлорсиланами получены различные кремнийсодержащие гетероциклы,^{52, 67} циклические и ациклические бифункциональные илиды.^{54, 63–65}


$$E = P, As, Sb.$$

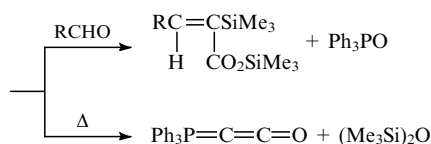
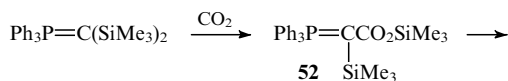
Реакция С-силлизамещенных фосфорилидов с карбонильными соединениями протекает по двум направлениям — по Виттигу (путь *a*) и Петерсону (путь *b*)^{56, 95–97} — и обычно приводит к смеси продуктов, поэтому она и не приобрела синтетического значения.



В некоторых случаях, однако, реакции *C*-силилзамещенных фосфорилидов с карбонильными соединениями протекают региоселективно. Так, с ненасыщенными карбонильными соединениями трифенилфосфонийтриметилсилилметилдид образует с выходами 50–100% сопряженные фосфониевые соли **51**.⁹⁸

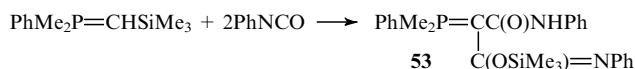

$$R^1 = H, Ph; R^2 = H, Me; R^3 = H, Me.$$

Реакция биссилированных фосфорилидов с диоксидом углерода приводит к силированным ацилидам **52**, которые реагируют с альдегидами, давая силиловые эфиры

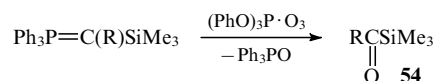


α,β -ненасыщенных карбоновых кислот с хорошими выходами и высокой стереоселективностью. Термоллиз илидов **52** приводит к кетенилидам.^{99, 100}

Силилированные фосфорилиды с изоцианатами дают продукты присоединения **53**.⁹⁹ Аналогично идут реакции с изотиоцианатами и сероуглеродом.

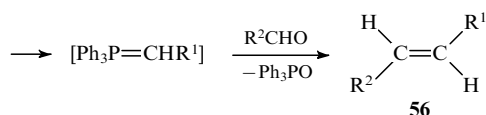
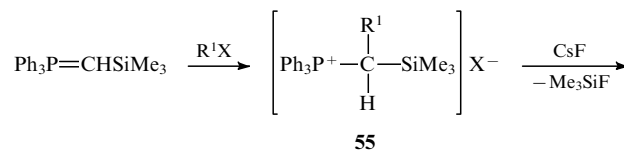


Окислением силилированных илидов аддуктом трифенилфосфита с озоном получены ацилсиланы **54**.^{101–103}

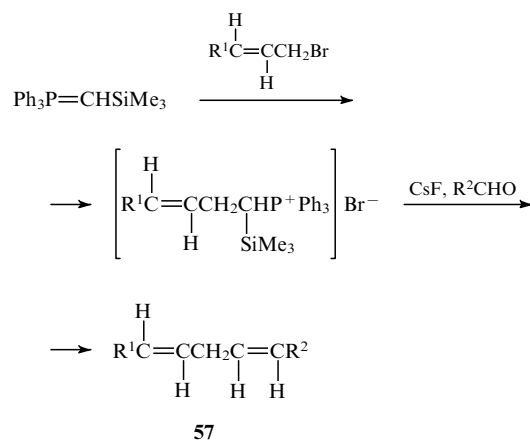


R = SiMe₃, Ph, 4-BrC₆H₄, 4-MeOC₆H₄.

C-Силилзамещенные илиды проявляют высокую нуклеофильность в реакциях с алкилгалогенидами. Образующиеся в этом случае α -силилзамещенные соли фосфония легко расщепляются под действием фторида цезия, давая новые фосфорилиды.^{104–108} На базе этой реакции были разработаны удобные методы синтеза ряда природных соединений, в том числе гомоокньюгированных феромонов.^{105–108} Так, реакцией трифенилфосфонийтриметилсилілметиліда с алкилгалогенидами получены C-силилзамещенные фосфониевые соли **55**, которые при взаимодействии с фторидом цезия в присутствии альдегида отщепляют триметилсилілфторид, превращаясь в Z-алкены **56**.^{95, 101}

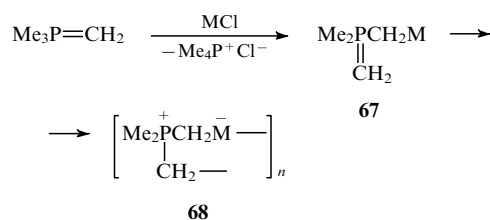


На основе алкилированных аллилбромидами *C*-силилзамещенных илидов были получены *Z,E*-диены **57**.¹⁰⁰



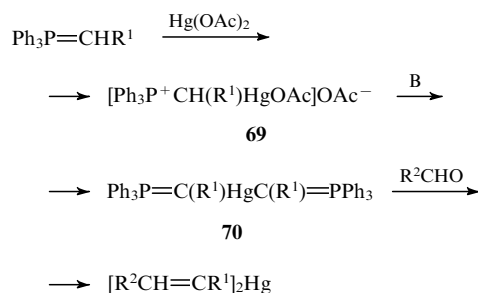
Алкилирование *C*-силилированных илидов ацетиленгалогенидами и последующее десилилирование образующихся фосфониевых солей (например, **58**) фторидом цезия в присутствии альдегида приводит с высокой стереоселективностью к *Z*-энинам (например, **59**). При восстановлении

металлов легко димеризуются, превращаясь в линейные и циклические комплексы **68**,^{115, 116, 123–125} поэтому выделить истинные илиды типа **67** не удалось.



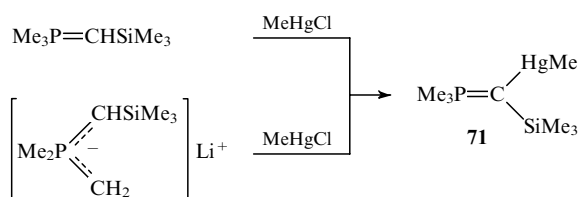
M = Ag, Cu.

В то же время C-ртутьсодержащие фосфорилиды существуют в мономерном состоянии. Как уже отмечалось выше, атомы ртути увеличивают электронную плотность на илидном атоме углерода благодаря их *s*-донорным свойствам. Поэтому для обеспечения устойчивости меркурированных илидов необходимо, чтобы второй заместитель у α -углеродного атома компенсировал электронодонорное влияние металла. Такими заместителями являются бензоильные, циано- или метоксикарбонильные группы. Так, фосфорилиды $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR}^1$ присоединяют ацетат ртути или хлорид ртути с образованием соединений **69**, обработка которых жидким аммиаком или метоксидом натрия приводит к C-меркурированным фосфорилидам **70**, вступающим в реакцию Виттига с альдегидами.^{126, 127}

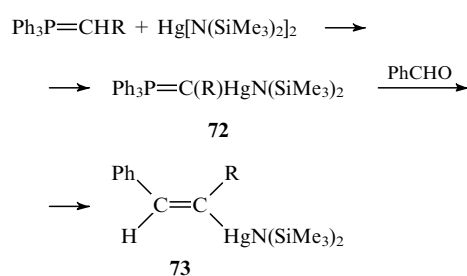


$\text{R}^1 = \text{CN}, \text{COPh}, \text{CO}_2\text{Me}$; B = NaOMe/MeOH, NH_3 .

C-Ртутьсодержащие илиды **71** получены реакцией хлорида метилртути с избытком C-силилированного фосфорилида или с его анионом. Илиды **71** представляют собой устойчивые, перегоняющиеся в вакууме жидкости.¹²⁸



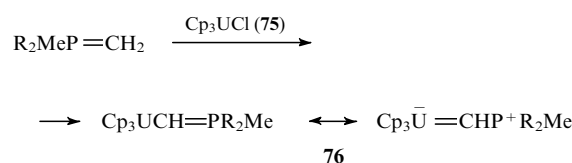
Реакцией фосфорилидов $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR}$ с гексаметилди-силазидом ртути в инертных растворителях получены C-меркуризамещенные илиды **72**, активно вступающие в реакцию Виттига с образованием соединений **73**.¹²⁹



С другими металлами группы IIB — цинком и кадмием — получены илидные комплексы типа $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{CR}_2-\text{MCl}]^+\text{Cl}^-$ (M = Zn, Cd) (**74**), которые, хотя и не могут рассматриваться как истинные илиды, но легко вступают в реакцию Виттига и широко используются для получения олефинов,^{130–143} в частности, галогенолефинов (см. разд. III.3).^{54, 141–143}

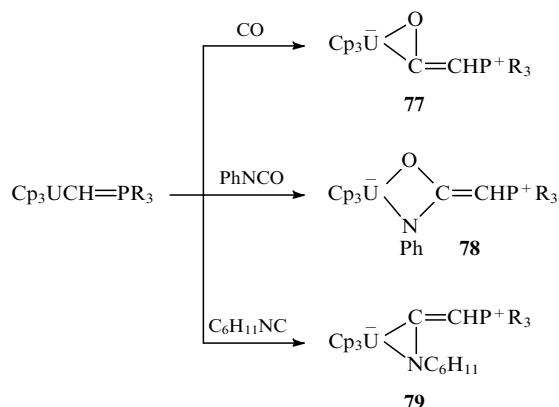
2. Илиды, содержащие атомы металлов группы актиния

Комплекс урана Cr_3UCl (**75**) легко вступает в реакцию переилидирования с фосфорилидами и их литийпроизводными с образованием чувствительных к влаге и кислороду воздуха, пирофорных кристаллических комплексов зеленого цвета. Этим соединениям на основании рентгеноструктурного анализа^{144–146} и дифракции электронов¹⁴⁷ приписано строение металлоценовых илидов **76**. Укороченные длины связей U—C и C—P свидетельствуют о делокализации отрицательного заряда во фрагменте U—C—P.^{145, 147}

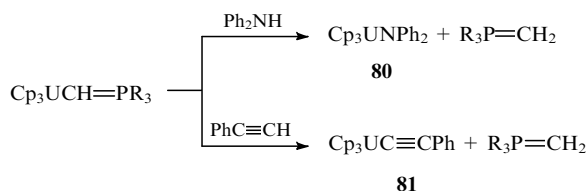


R = Me, Ph.

Металлоценовые илиды проявляют нуклеофильные свойства, реагируя с полярными ненасыщенными соединениями.¹⁴⁶ Для ураноценовых илидов характерны реакции внедрения по связи углерод—металл.¹⁴⁸



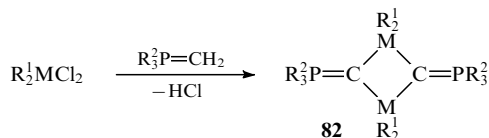
Ураноценовые илиды вступают в реакции метатезиса с соединениями, содержащими подвижный атом водорода.^{149, 150}



3. Фосфорилиды, содержащие атомы металлов IVB группы

Переходные металлы IVB группы (титан, цирконий, гафний) стабилизируют илидный карбанион подобно непереходным элементам этой группы — кремнию и олову. Поэтому способы получения, структура и свойства фосфорилидов, содержащих у илидного атома углерода металлы IVA и IVB групп близки. Например, четырехчленные циклические бис-

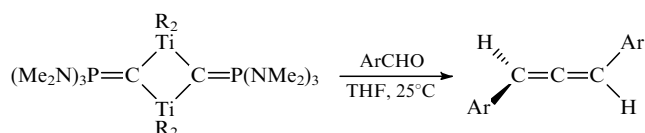
илиды **82**, содержащие атомы титана и циркония у илидных атомов углерода, получают тем же способом, что и циклические силлизамещенные фосфорилиды. Рентгеноструктурный анализ фосфорилидов **82** показал, что они имеют центросимметричную структуру.^{116, 151, 152}



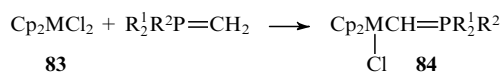
M = Ti, Zr, Hf;

R¹ = Me₂N, Cl, Et; R² = Me, Et₂N, (CH₂)₂PMe₂.

Титансодержащие циклические илиды вступают в реакцию Виттига с ароматическими альдегидами с образованием соответствующих 1,3-диариалленов, что является перспективным способом получения последних.¹⁵³



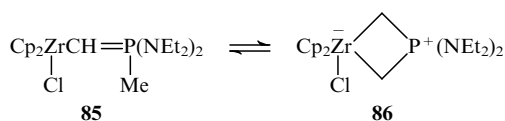
Взаимодействие дигалогенидов бис(циклопентадиенил)-титана, -циркония и -гафния (**83**) с фосфорилидами в результате переилидирования приводит к C-металлированным илидам **84**, содержащим атом галогена у атома металла и проявляющим интересные химические свойства.^{154–160}



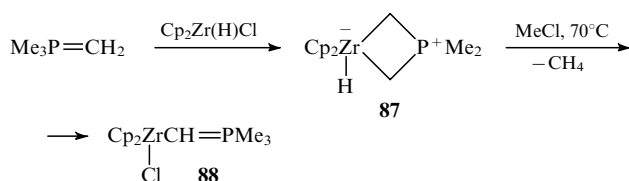
M = Ti, Zr, Hf;

R¹ = R² = Ph, Et₂N; R¹ = Et₂N, R² = Me.

Так, цирконоценовый илид **85** существует в кольчато-цепном таутомерном равновесии с хелатным комплексом **86**, которое осуществляется благодаря процессу прототропии. Положение таутомерного равновесия зависит от природы растворителя.¹⁵⁶

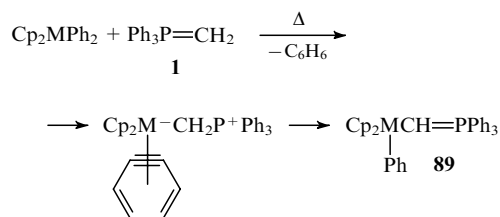


Реакцией гидридного комплекса циркония с триметилфосфонийметином получен четырехчленный циклический илидный комплекс **87**, который при нагревании с хлористым метилом превращается в цирконоценовый илид **88**.^{156–158}



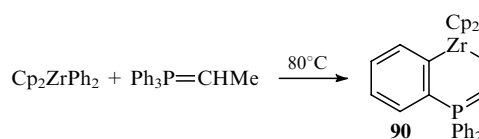
Металлоценовые илиды титана, циркония и гафния **89** образуются при взаимодействии трифенилфосфонийметилда **1** с термически генерируемыми (η²-арин)металлоценами. Реакция сопровождается обменом аренового лиганда на фосфорилидный лиганд, а также сдвигом про-

тона от метиленовой группы илидного лиганда к ариновому лиганду.^{159, 160}

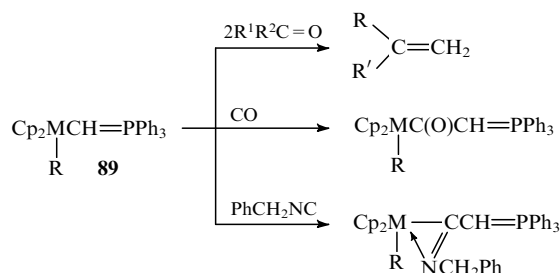


M = Ti, Zr, Hf.

При нагревании бисциклопентадиенилдифенилциркония с трифенилфосфонийэтилом в результате орто-металлирования бензольного кольца образуется циклический металлоценовый илид **90**.^{161, 162}



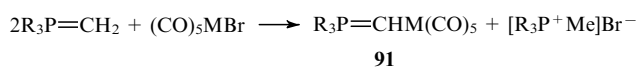
Нуклеофильность металлоценовых илидов **89** понижена вследствие высокой электроакцепторной способности переходных металлов.¹⁶¹ Тем не менее металлоценовые илиды **89** реагируют с кетонами.¹²⁵ Моноксид углерода и изоцианиды легко внедряются в связь металл–углерод илидов **89**.^{160–165}



M = Ti, Zr, Hf.

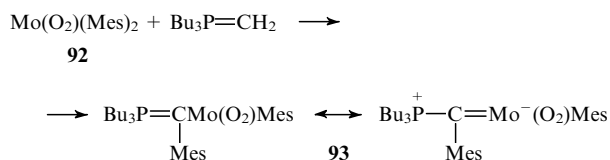
4. Илиды, содержащие атомы металлов VIB–VIIIB групп

Илиды, содержащие атомы переходных металлов VI–VIII групп, отличаются высокой устойчивостью при хранении и способностью существовать в свободном неассоциированном состоянии. Детальные исследования фосфорилидных комплексов переходных металлов VI–VIII групп, выполненные в последние годы, позволили разработать доступные методы их синтеза. Наиболее простой путь заключается в замещении лигандов в комплексах переходных металлов на фосфорилидный лиганд.^{158, 166–174} Например, бромпентакарбонильные комплексы марганца и рения вступают в реакцию переилидирования с фосфорилидами с образованием C-металлзамещенных фосфорилидов **91**.^{158, 166}

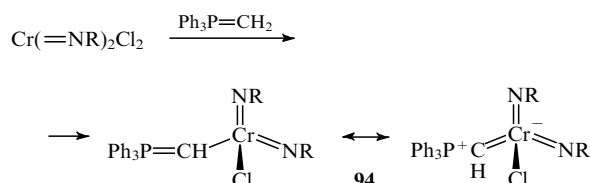


M = Mn, Re.

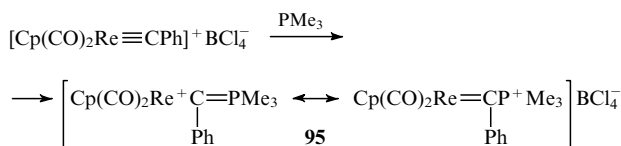
Диоксомолибденовый илид **93** синтезирован реакцией диоксомолибденового комплекса **92** с трибутилфосфонийметином.^{168, 169}



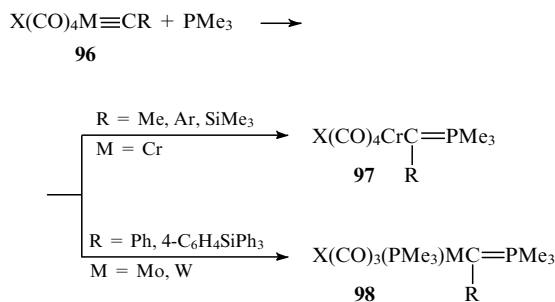
Реакцией переилидирования бисалкилимидного комплекса хрома с 2 экв. трифенилфосфонийметилда получен первый комплекс шестивалентного хрома **94**, отличающийся высокой реакционной способностью.¹⁷⁰



Фосфорилид **95**, синтезирован присоединением триметилфосфина к катионному комплексу рения. Связь между атомом рения и илидным атомом углерода в соединении **95** укорочена вследствие эффективной делокализации переходным металлом отрицательного заряда илидного атома углерода.^{171–178}

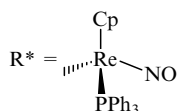
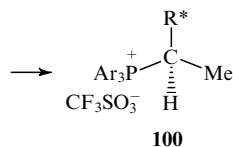
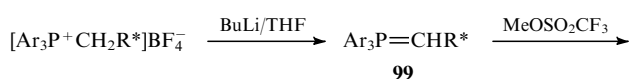


Третичные фосфины уже при -60°C присоединяются к карбиновым комплексам хрома, молибдена и вольфрама **96** с образованием устойчивых металлзамещенных фосфорилидов **97** или **98**.^{171, 172}



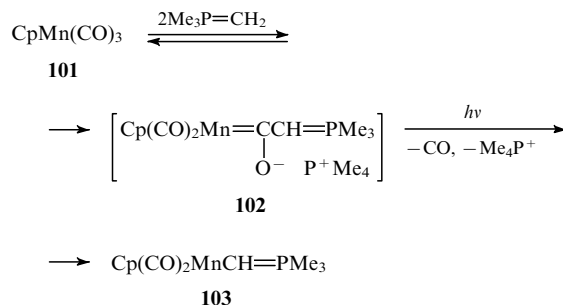
X = Cl, Br, I.

Фосфорилиды, содержащие переходные металлы VI–VIII групп у α -углеродного атома, могут быть получены солевым методом.^{173, 179} С помощью этого метода были синтезированы оптически активные фосфорилиды **99** с хиральным атомом рения, обработка которых метилтрифла-

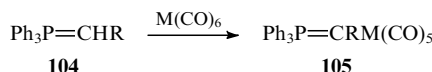


том в ТГФ при -78°C в результате асимметрической индукции у α -углеродного атома привела к образованию (*SS*, *RR*)- α -ренийзамещенной фосфониевой соли **100**.¹⁶⁶

Комплекс марганца **101** реагирует с триметилфосфорилидом с образованием продукта присоединения — мезомерного анионного фосфорилида марганца **102**, который находится в равновесии с исходным соединением. Фотолиз соединения **102** протекает с отщеплением оксида углерода и приводит к образованию нейтрального илида **103**, содержащего атом марганца у α -углерода.^{180–183}



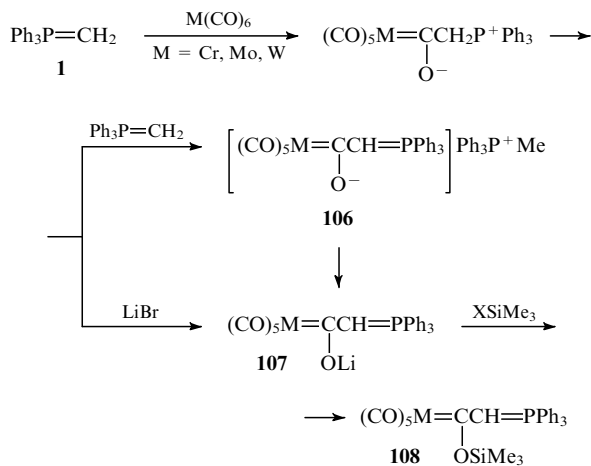
Фосфорилиды реагируют с лигандами комплексов переходных металлов, превращаясь в *C*-металлзамещенные фосфорилиды.^{184–187} Например, нагревание гексакарбонилов хрома молибдена, вольфрама с илидами **104** при $50–60^\circ\text{C}$ в петролейном эфире или при УФ-облучении дает комплексы **105**.^{188–191}



R = Ph, CH=CH₂, CH₂CH=CH₂, CH₂CMe=CH₂,

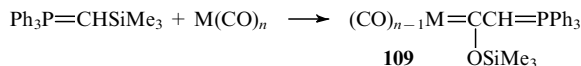
CH=CHMe, CH=CHPh; M = Mo, W.

Получено также значительное количество илидов фосфора, содержащих у α -углерода фрагменты комплексов переходных металлов, отделенные от илидного карбаниона одним или двумя атомами. Некоторые из таких илидов легко вступают в реакцию Виттига.¹⁷¹ Реакция илидов фосфора с поликарбонилами металлов VI–VIII групп может протекать по двум направлениям: с присоединением илидного атома углерода по одной из C=O-групп карбонила металла или с замещением C=O-группы. Направление реакции и ее продукты зависят от условий проведения реакции. Так, трифенилфосфонийметилд присоединяется к C=O-группе поликарбониллов хрома, вольфрама и железа с образованием устойчивых анионных фосфорилидов **106**, имеющих мезомерное строение.^{192–193} В присутствии бромид лития обра-



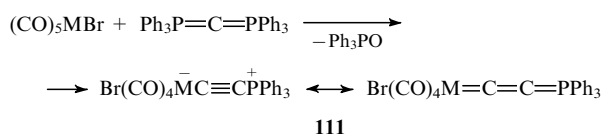
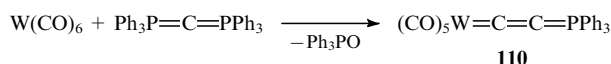
зуются илиды фосфора **107** с атомом лития у атома кислорода,^{194–196} которые при взаимодействии с триметилсилiltrифлатом или -фторсульфонатом превращаются в илиды **108**.¹⁹⁴

Илиды **109** образуются и в том случае, когда с карбонилем металла реагируют *C*-силилированные фосфорилиды.^{197–198}



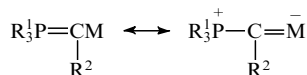
M = Cr, Mo, W, Fe; n = 5, 6.

Гексафенилкарбодифосфоран реагирует с карбонильными комплексами металлов с образованием устойчивых и малореакционноспособных кумуленидов **110** и **111**.^{183, 196, 199, 200}

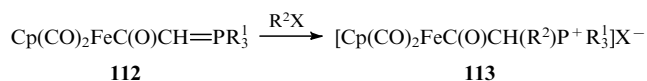


M = Mn, Re.

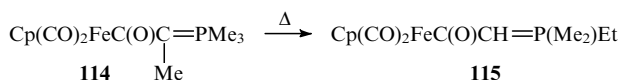
Спектры ЯМР ¹³C и ³¹P, а также рентгеноструктурный анализ илидов, содержащих атомы переходных металлов VI–VIII групп, свидетельствуют о высокой степени делокализации отрицательного заряда илидного атома углерода переходными металлами, являющимися сильными акцепторами электронов по *p*–*d*π-механизму, и о значительном вкладе резонансной структуры, содержащей двойную связь металл–углерод.^{168, 169, 197–205}



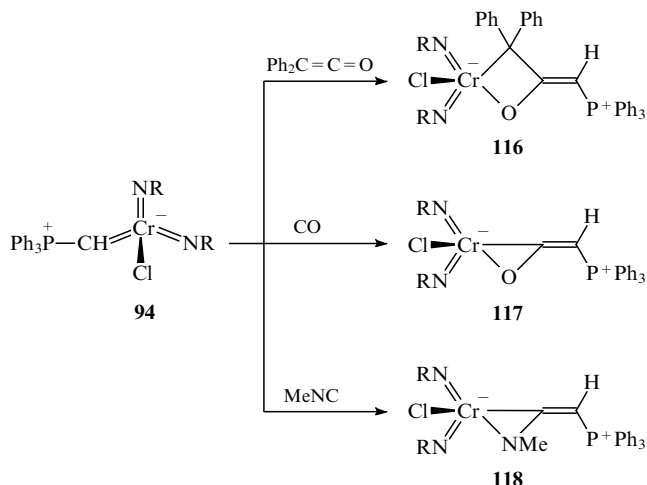
По этой причине нуклеофильность илидов, содержащих атомы переходных металлов VI–VIII групп, невысока, в связи с чем они реагируют только с сильными электрофилами. Соединение **112**, рентгеноструктурный анализ которого показал значительную делокализацию отрицательного заряда илидного атома углерода по системе сопряженных кратных связей и атому железа, реагирует с хлороводородом, триметилхлорсиланом и алкилгалогенидами по α-атому углерода с образованием фосфониевых солей **113**.¹⁹⁸



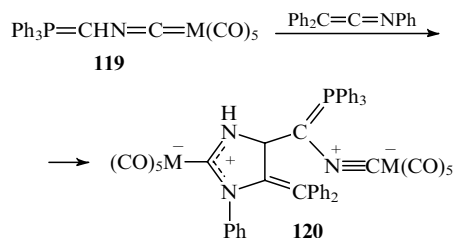
Фосфорилиды **114** при нагревании перегруппировываются, давая новые фосфорилиды **115**.



Для илидов, содержащих переходные металлы VI–VIII групп, характерны реакции внедрения по связи углерод–металл. Например, комплекс хрома **94** вступает в необычные реакции циклоприсоединения с дифенилкетеном, монооксидом углерода и изоцианидами с образованием солей **116–118**.¹⁷⁰



Металлонитрильные илиды **119** (M = Cr, W) присоединяются к кетенимину с образованием циклических илидов **120**.^{145, 206} Аналогично протекает реакция металлонитрильных илидов с изоцианатами и сероуглеродом.^{207, 208}

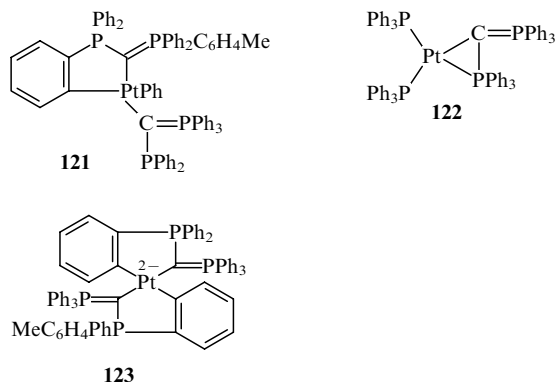


M = Cr, W.

5. Илиды, содержащие атомы металлов подгруппы платины

Синтезированы разнообразные циклические и ациклические комплексы платиновых металлов с фосфорилидными лигандами, однако среди них редко встречаются соединения, содержащие кратную связь P=C, так как образующиеся металлсодержащие фосфорилиды легко димеризуются.^{37, 203–206, 209–212}

К числу немногочисленных примеров фосфорилидов, содержащих атом платины у α-углеродного атома, относятся соединения **121–123**, полученные из гексафенилкарбодифосфорана и соответствующих катионных комплексов платины.^{3, 167, 213}



* * *

Из приведенного выше материала следует, что переходные металлы эффективно стабилизируют илидный карбанион, понижая его нуклеофильность. Тем не менее, в ряде случаев такие илиды проявляют сравнительно высокую активность. Фосфорилиды, содержащие переходные металлы, еще не нашли широкого применения в синтетической химии. Существуют предпосылки, указывающие на расширение областей их практического применения. Так, имеются сведения об использовании фосфорилидных комплексов металлов в качестве катализаторов полимеризации олефинов, а также в качестве лекарственных препаратов.^{214–216}

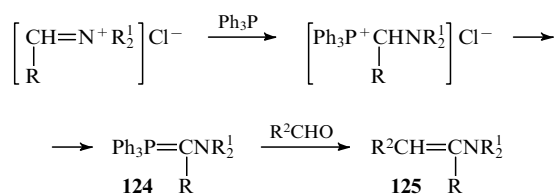
IV. Фосфорилиды, содержащие у α -углерода элементы VA – VIIA групп периодической системы

Фосфорилиды, содержащие у α -углерода элементы VA – VIIA групп, представляют интерес как в теоретическом отношении, так и в синтетическом. Они широко применяются в синтезе биологически активных соединений.^{9, 217–220}

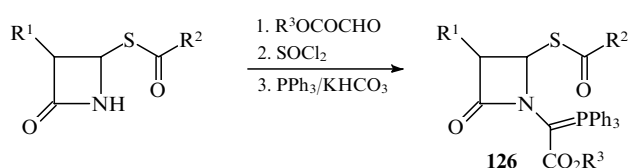
1. Илиды, содержащие элементы VA группы

Структура фосфорилидов, стабилизированных атомами азота, фосфора и мышьяка, очень разнообразна, что обусловлено переменной валентностью и различными координационными состояниями этих элементов. Химические свойства таких фосфорилидов также отличаются большим своеобразием. Все это способствовало развитию химии фосфорилидов и созданию на их основе препаративных методов синтеза многих важных органических соединений.

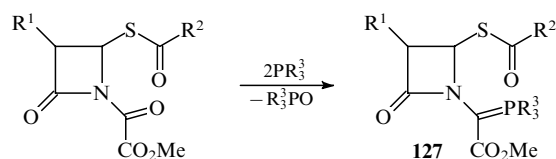
Как показывают квантово-химические расчеты *ab initio*,¹¹⁶ трехвалентный атом азота дестабилизирует илидный карбанион. Поэтому *C*-аминозамещенные фосфорилиды устойчивы только в том случае, когда второй заместитель у α -углеродного атома проявляет электроноакцепторные свойства, компенсирующие электронодонорное влияние аминогруппы. По этой причине реакция переилидирования для синтеза *C*-аминозамещенных илидов не применяется. *C*–N-илиды обычно получают дегидрогалогенированием соответствующих фосфониевых солей. Реакция Виттига *C*–N-илидов **124**, генерированных из *C*-аминофосфониевых солей, приводит к енаминам **125**. Получить нестабилизированные *C*–N-илиды не удалось.²²¹



Важное препаративное значение имеют разработанные Вудвардом²²² методы синтеза илидов **126**, содержащих группировку 4-ацетилтиоазетидин-2-она у α -углеродного атома, с помощью которых получают β -лактамы антибиотики.



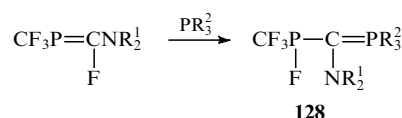
Промышленное значение приобрел метод генерирования фосфорилидов, основывающийся на реакции азетидиновых производных с избытком фосфита, фосфинита или третичного фосфина.^{218, 219} Реакция протекает при комнатной температуре в мягких условиях.²²⁰



$\text{PR}_3^3 = \text{P}(\text{OEt})_3, \text{P}(\text{OEt})_2\text{Me}, \text{PPh}_3.$

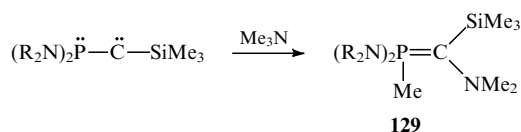
Образующиеся с высоким выходом фосфорилиды **127** легко вступают в реакцию Виттига.

Взаимодействие соединений двухкоординированного фосфора с низшими триалкилфосфинами приводит к фосфорилидам **128**, содержащим атом фосфора и диалкиламиногруппу у α -углеродного атома. Реакция сопровождается замещением атома фтора у sp^2 -гибридизованного атома углерода на фосфониевую группировку, с последующей миграцией атома фтора к трехвалентному атому фосфора.²²³

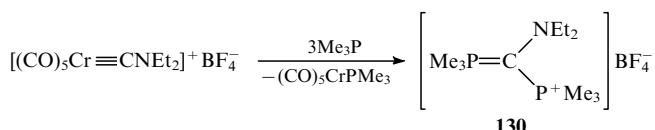


$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}; \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}.$

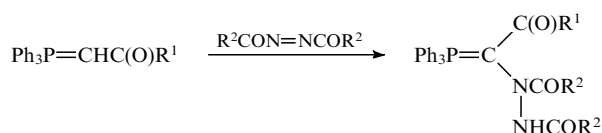
Коули и сотр.²²⁴ осуществили синтез *C*–N-фосфорилида **129** присоединением триметиламина к фосфинкарбену.



Крейсл и сотр.²²⁵ реакцией триметилфосфина с карбенхромовым комплексом получили илид-фосфониевую соль **130**.

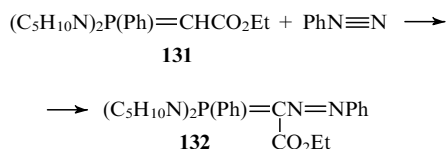


Удобным методом синтеза *C*–N-илидов является присоединение по Михаэлю ацилидов фосфора к циклическим или ациклическим соединениям, содержащим кратную связь *N*=*N*, активированную карбонильными группами.^{226–228}



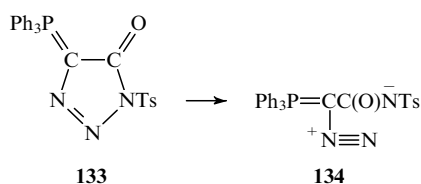
$\text{R}^1 = \text{Alk}, \text{Ph}, \text{AlkO}; \text{R}^2 = \text{Alk}.$

Трифенилфосфин, а также амиды кислот трехвалентного фосфора реагируют с *C*-этоксикарбонил- и *C*-ацетил-*N*-нитрилиминами с образованием устойчивых азометилфосфониевых илидов $\text{R}_3\text{P}=\text{C}(\text{R}^2)\text{N}=\text{NPh}$ ($\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}; \text{R}^2 = \text{CO}_2\text{Et}, \text{C}(\text{O})\text{Me}$).^{229, 230} Илид **132** получен реакцией илида **131** с солью диазония и последующей обработкой этилатом натрия.²³¹



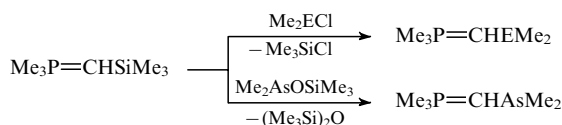
Илид $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{N}=\text{NPh})_2$ с двумя азогруппами у α -углерода получен реакцией бисфенилазотметана с трифенилди-хлорфосфораном в присутствии триэтиламина.²³²

1,3-Диполярное циклоприсоединение трифенилфосфонийкетенилидов к толуолсульфонилазиду приводит к илидам **133**, содержащим триазилиновый цикл. Илиды **133** способны превращаться в илиды **134** с диазогруппой у α -углерода.²³³

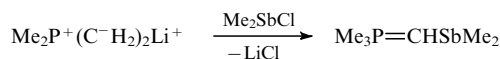


В отличие от атома азота трехвалентные атомы фосфора, мышьяка и сурьмы эффективно стабилизируют илидный карбанион, благодаря чему основным методом синтеза С-фосфино-, С-арсино- и С-стибинозамещенных фосфорилидов является реакция переилидирования.^{79, 80}

Фосфорилиды получают взаимодействием С-силил- или С-литийзамещенных фосфорилидов с хлорфосфинами, -арсинами и -стибинами.

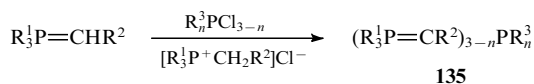


E = P, As, Sb.



Вместо хлорарсинов могут быть использованы триметилсилиловые эфиры арсинистой кислоты.^{79, 80, 154}

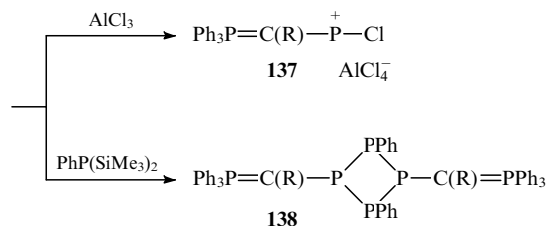
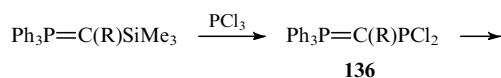
Диарил- и диалкилхлорфосфины, алкил- и арилдихлорфосфины, аминоклорфосфины, треххлористый фосфор реагируют с нестабилизированными фосфорилидами с образованием соединений **135**, содержащих одну, две или три фосфорилидные группы у трехвалентного атома фосфора.^{156, 234–238}



R¹ = Ph, Alk₂N; R² = H, Alk; R³ = Alk, Ar, Alk₂N, Cl;

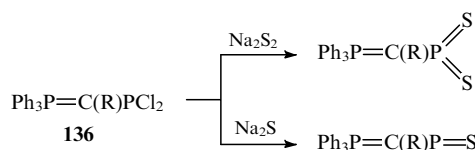
n = 0–2.

Фосфорилиды необычного строения были получены на основе синтезированного Шмидбауэром и сотр.^{239, 240} дихлорфосфиноида **136**, который с хлористым алюминием образует илидил-фосфениевый катион **137**, а с бис(триметилсилил)фенилфосфином дает 1,3-бис(трифенилфосфонийилидил)циклотетрафосфин **138**. Рентгеноструктурный анализ соединения **138** показал *транс*-ориентацию заместителей четырехчленного цикла.²⁴¹

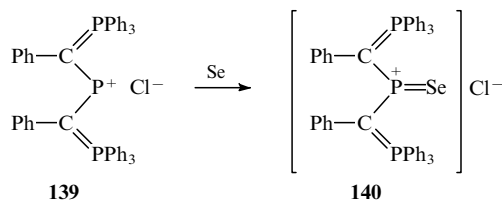


R = Alk, Ar, SiMe₃.

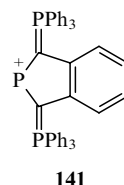
Дихлорфосфиноид **136** был использован Шмидпетером и сотр.^{242–244} для синтеза первых устойчивых фосфорилидов, содержащих фосфорсульфидную и фосфордисульфидную группы у илидного атома углерода.



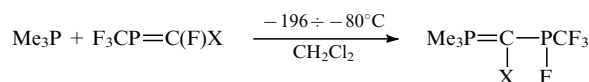
В последние годы уделялось большое внимание синтезу фосфорилидов, содержащих у илидного карбаниона атомы фосфора необычной координации.^{242–248} Синтезированы фосфорилиды, содержащие у илидного атома углерода двухкоординированный трехвалентный^{242, 248} и трехкоординированный пятивалентный атомы фосфора.^{243, 244} Шмидпетер^{244, 245} показал, что бисилидзамещенный монохлорфосфин **139**, имеющий фосфениевую структуру, присоединяет селен с образованием бисилидзамещенного селеноксофосфонийхлорида **140**. Соединение **140** было первым выделенным в индивидуальном состоянии халькогенфосфониевым ионом с тригональным планарным атомом фосфора.^{244, 245}



Дифосфонийизофосфиндол **141**, содержащий двухкоординированный атом фосфора у илидного атома углерода, получен при взаимодействии соответствующего бисфосфорана с треххлористым фосфором в присутствии триэтиламина.^{234, 245, 246} Кристаллическая и молекулярная структура фосфорилида **141** описана в работах^{245, 249}.

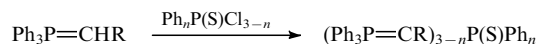


Присоединением триметилфосфина к фторированным фосфаалкенам Гробе с сотр.²⁴⁷ получил фосфорилиды, содержащие трехвалентный атом фосфор у илидного атома углерода. Образование илидов объясняют электрофильным характером двухкоординированного атома фосфора.



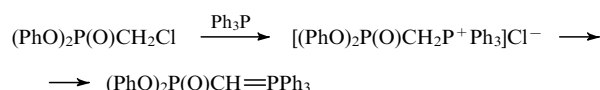
X = F, OMe, OEt.

Тетракоординированный атом фосфора эффективно стабилизирует илльный карбанион, в связи с чем реакция переилидирования является общим методом получения разнообразных C-фосфорзамещенных илидов, содержащих у α -углеродного атома фосфорильную или тиофосфорильную группу.^{117, 209, 250} Этим методом получены илиды, содержащие одну, две или три группы $\text{P}=\text{C}$ у тетракоординированного атома фосфора.^{154, 238, 251}

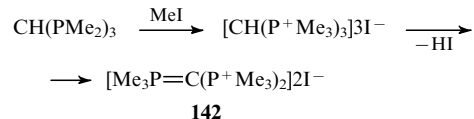


$n = 0-2$.

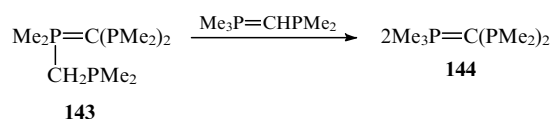
Для получения C-фосфорзамещенных илидов используется также солевой метод, хотя и не столь часто. Так, трифенилфосфонийдифенилфосфонометилдид получают кватернизацией трифенилфосфина дифенилхлорметилфосфонатом при нагревании до 175°C .²⁵²



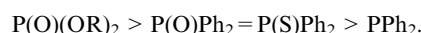
Бис(диорганилфосфино)метаны алкилируются алкилгалогенидами с образованием метиленфосфониевых солей, дегидрогалогенированием которых получены карбодифосфораны,²⁵³ а трис(диорганилфосфино)метаны дают илид-бисфосфониевые соли **142**.²⁵³⁻²⁵⁹



Илид **143** (синтез илида **143** см. в работах²⁵⁵⁻²⁶⁴) легко вступает в рекомбинацию с триметилфосфонийдиметилфосфинометилдом, превращаясь в бисфосфинозамещенный илид **144**.^{74, 151, 254, 255}

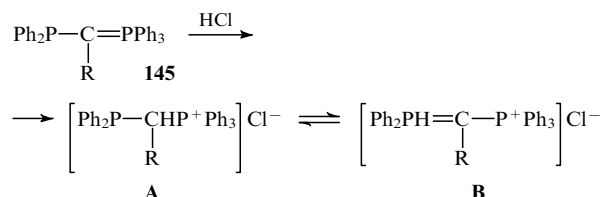


Фосфорилиды, стабилизированные атомами фосфора, мышьяка и сурьмы, отличаются термической устойчивостью. Трех- и пятивалентные атомы фосфора у илидного атома углерода эффективно делокализуют электронную плотность илидного атома углерода, что подтверждают физико-химические исследования.^{251, 265} Так, фосфорсодержащие группировки X по своему влиянию на СН-кислотность илидов $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHX}$ располагаются в ряд:



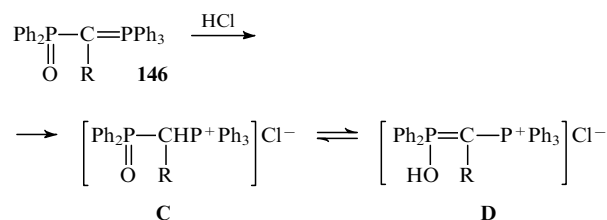
Рентгеноструктурные исследования показывают уменьшение длины связи $\text{P}=\text{C}$ (в Å) в элементзамещенных фосфорилидах $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{R})\text{EPh}_2$: 1.720 (E = P),²⁶⁶ 1.698 (E = As),²⁶⁷ 1.692 (E = Sb).²⁶⁸ Наличие у илидного атома углерода двух или трех фосфониевых группировок еще в большей степени понижает основность соединений.^{269, 270} Например, трис(трифенилфосфоний)метилдид не протонируется даже сильными кислотами. Бис(трифенилфосфоний)дифенилфосфинометилдид **145** ($\text{R} = \text{P}^+\text{Ph}_3$) протонируется по трехвалентному атому фосфора,^{215, 216} тогда как трифенилфосфонийдифенилфосфино(этоксикарбонил)метилдид ($\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$) протони-

руется как по α -углеродному атому, так и по трехвалентному атому фосфора.²⁷¹ Матрюковой и сотр.²⁷² методом спектроскопии ЯМР установлено, что продукт протонирования соединения **145** существует в виде двух таутомерных форм **A** и **B**.

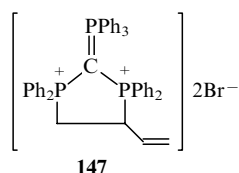


$\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$.

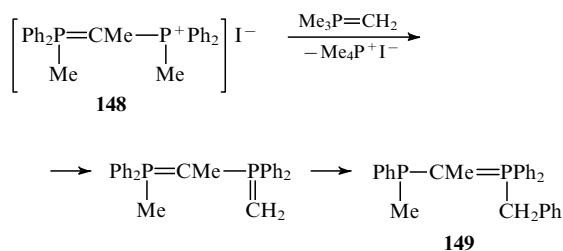
Протонирование фосфинометилда **146** в зависимости от свойств заместителя R протекает или по атому C, или по атому O с образованием СН- (C) или ОН-протонированных (D) форм. Протонирование по атому углерода имеет место при $\text{R} = \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ -4 и PPh_3 . При $\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$ в растворе одновременно присутствуют и ОН-, и СН-протонированные формы.²⁷³



Алкилирование фосфин-фосфониевых илидов протекает по трехвалентному атому фосфора с образованием Р-алкилированных фосфониевых солей, в то время как алкилирование фосфорил- или тиофосфорилзамещенных фосфорилидов дает C-замещенные фосфониевые соли.^{251, 265, 274} Реакция трифенилфосфонийбис(дифенилфосфино)метилда с 1,4-дибромбут-2-еном является удобным способом получения илид-фосфониевых солей **147**, содержащих 1,3-дифосфолановый цикл.^{275, 276}



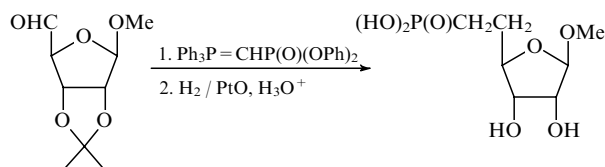
Некоторые C-фосфорсодержащие фосфорилиды вступают в скелетные перегруппировки. Фосфониевая соль **148** под воздействием триметилфосфонийметилда в результате миграции фенильной группы от атома фосфора к илидному атому углерода превращается в фосфорилид **149**.²⁷⁷



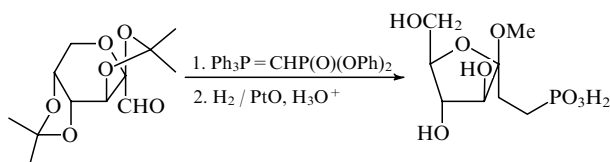
Несмотря на сравнительно невысокую нуклеофильность илидов, стабилизированных тетракоординированным атомом фосфора, они вступают в реакцию Виттига с альдегидами при нагревании, образуя с высокими выходами фосфорсодержащие олефины. Особенно велико значение C-фосфорзамещенных илидов как олефинирующих реаген-

тов в синтезе природных соединений. В частности, с помощью *C*-фосфорзамещенных илидов получают изостерические аналоги фосфатов природного происхождения.^{278–280}

Углеводы, гидроксильные группы которых защищены, легко олефинируются трифенилфосфонийдифеноксифосфорилметилидом. Образующиеся в результате олефинирования винилфосфонаты гидрируют над оксидом платины или палладия и гидролизуют до фосфоновых кислот.²⁸¹

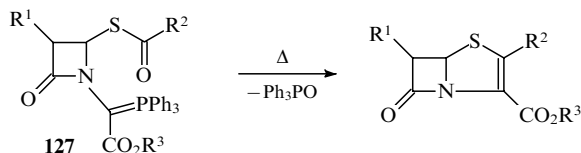


С помощью того же трифенилфосфонийдифеноксифосфорилметилида осуществлен синтез фосфонового аналога фруктозо-1-фосфата, проявившего свойства биорегулятора гексозофосфатных транспортных систем.²⁸²

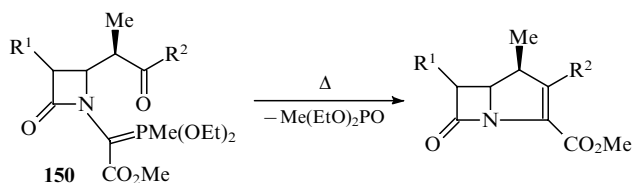


Аналогично были получены изостерические аналоги фосфолипидов и фосфатов углеводов.^{283–285} С помощью *C*-фосфорсодержащих илидов были синтезированы фосфорсодержащие пиретроиды.²⁸⁶

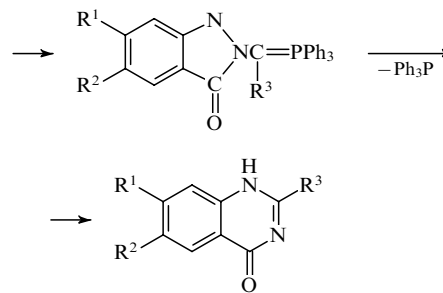
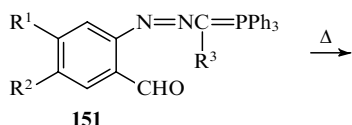
Важное практическое применение в синтезе β -лактамов нашли фосфорилиды **127**, которые при нагревании в результате внутримолекулярной реакции Виттига с хорошими выходами превращаются в пенематы.²⁸⁷ В работах^{287–295} описан синтез ряда других β -лактамов антибиотиков, являющихся производными пенемовой и цефемовой кислот.



Кипячением фосфорилида **150** в ксилоле японскими авторами с очень хорошим выходом были получены карбопеномные производные. Данный процесс предложен для промышленного внедрения.^{218, 219}

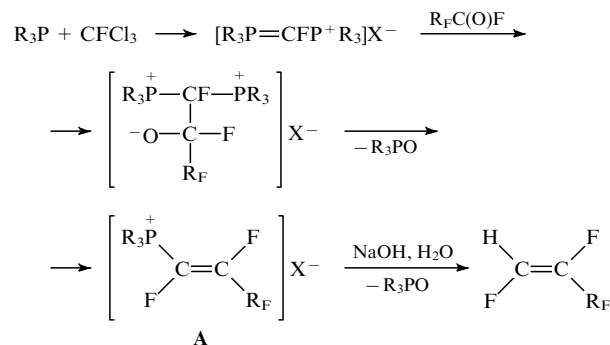


При термоллизе трифенилфосфонийазометилида **151** образуются илиды, которые при дальнейшем нагревании превращаются в 4-оксо-1,4-дигидрохинолины.^{227, 296, 297}

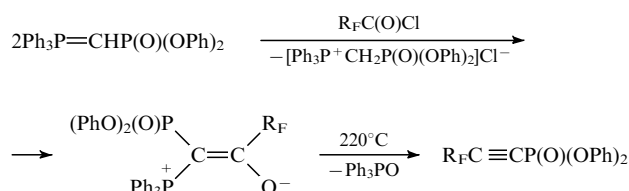


$R^3 = \text{CO}_2\text{Me}, \text{C(O)Me}, \text{SO}_2\text{Ph}, \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}, \text{C(S)SMe}.$

На основе *C*-фосфорзамещенных илидов Бартоном^{298, 299} разработан метод синтеза фторолефинов. По-видимому, реакция протекает по механизму, близкому к реакции Виттига, и включает образование бетаина, который, распадаясь, дает фосфиноксид и винилфосфониевую соль **A**. Фосфониевая соль **A** легко распадается при обработке разбавленной щелочью по связи *C*–*P*. Выходы фторолефинов не превышают 45–62%.



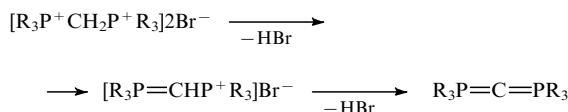
1-Перфторалкинилфосфонаты получают пиролизом 2-гидроксиалкилтрифенилфосфонийилидов, протекающим по типу внутримолекулярной реакции Виттига.³⁰⁰



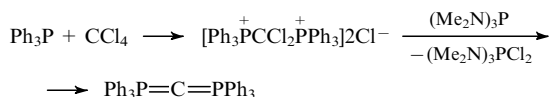
C-Фосфинзамещенные фосфорилиды используются как лиганды в комплексах с переходными металлами.^{226, 260–264} Так, при замещении лигандов в комплексах карбонил хрома $\text{Cr(CO)}_5\text{L}$, где $\text{L} = \text{THF}, \text{C}_7\text{H}_8, \text{Me}_2\text{S(O)CH}_2$, на *C*-фосфинзамещенные фосфорилиды образуются циклические и ациклические фосфорилиды, содержащие связь металл–фосфор(III). Комплексы представляют собой устойчивые на воздухе, диамагнитные вещества, растворимые в органических растворителях.^{184, 301}

Важной в синтетическом отношении разновидностью *C*-фосфорзамещенных илидов являются карбодифосфораны, представляющие собой дикарбанионы стабилизированные двумя фосфониевыми группами.³⁰² Карбодифосфораны получают дегидрогалогенированием илид-фосфониевых солей амидом натрия, бутиллитием, калием

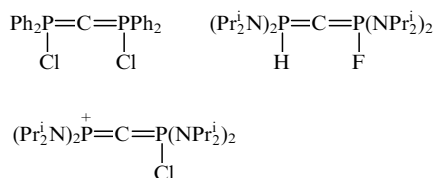
в диметоксиэтаноле, гидридом натрия, триэтилфосфоний-этилидом.^{303–308}



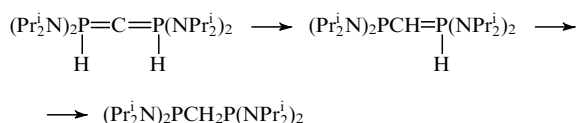
Илид-фосфониевые соли, образующиеся при обработке трифенилфосфина четыреххлористым углеродом, дегидрохлорируются трис(диметиламино)фосфином, давая карбодифосфораны с хорошими выходами.³⁰⁵



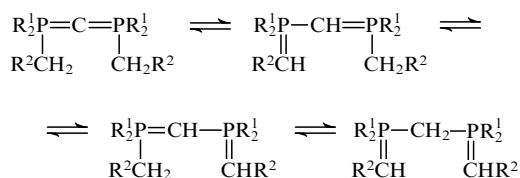
В последние годы получены карбодифосфораны необычного строения, содержащие атомы фтора, хлора и даже атомы водорода у атомов фосфора.^{309–313}



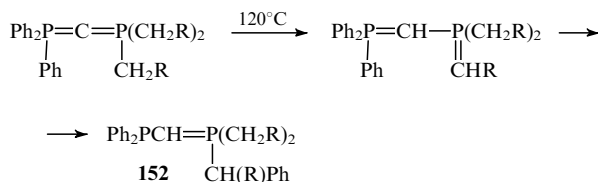
Карбодифосфораны $(Pr_2^iN)_2HP=C=PH(NPr_2^i)_2$ с P–H-связью неустойчивы и в результате прототропного сдвига превращаются в аминифосфины.^{10, 271, 313}



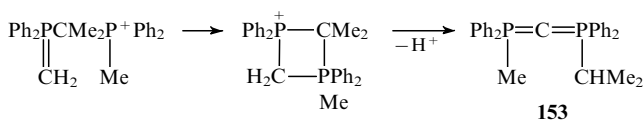
Существует тесная химическая взаимосвязь между карбодифосфоранами и C-фосфорзамещенными илидами. Например, карбодифосфораны, содержащие алкильные группы у атома фосфора, существуют как прототропные таутомеры.^{314, 315} Положение таутомерного равновесия зависит от электронного влияния заместителей. Электроноакцепторные заместители смещают равновесие в сторону бисилидной формы, тогда как электронодонорные — в сторону карбодифосфорановой формы. Предполагают, что прототропный обмен между таутомерами осуществляется внутримолекулярно.^{308, 314–318}



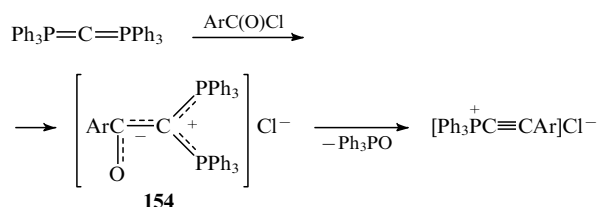
Несимметричные алкилсодержащие карбодифосфораны при нагревании до 120°C превращаются в фосфинозамещенные илиды **152**. Реакция идет через промежуточное образование бисилида в результате миграции фенильной группы от атома фосфора к илидному атому углерода.^{222, 319}



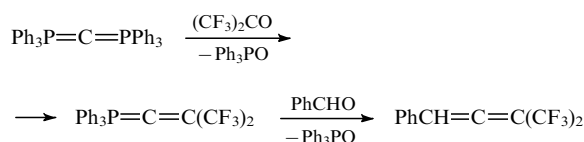
Илид-фосфониевые соли, содержащие в узловом положении диметилметиленовую группу, через четырехчленное переходное состояние изомеризуются в карбодифосфораны **153**.³²⁰



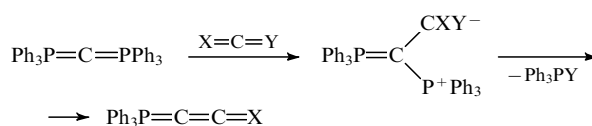
При взаимодействии карбодифосфоранов с электрофилами образуются продукты замещения по центральному атому углерода или в боковой цепи. Например, гексаметилкарбодифосфоран с триметилхлорсиланом дает илид, содержащий триметилсилильную группу у концевой атома углерода. В то же время реакция карбодифосфоранов с алкилгалогенидами, хлорфосфинами и ацилхлоридами обычно протекает по илидному атому углерода с образованием соответствующих илид-фосфониевых солей.²⁵⁹ С ароматическими ацилхлоридами гексафенилкарбодифосфоран дает C-ацилированные илид-фосфониевые соли **154**, которые при нагревании в результате внутримолекулярной реакции Виттига превращаются в (арилэтинил)фосфониевые соли.³²¹



Карбодифосфораны являются важными реагентами в органическом синтезе. Они проявляют высокую нуклеофильность, в связи с чем легко реагируют с альдегидами и кетонами. Образующиеся в результате реакции алленилиды вступают в реакцию Виттига с альдегидами и кетонами, давая аллены.²⁶²

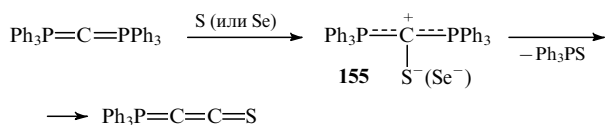


Реакция карбодифосфоранов с гетерокумуленами (диоксидом углерода, сероуглеродом, изоцианатами, кетенами) приводит к устойчивым при комнатной температуре бетаинам, которые при нагревании превращаются в фосфонийкетенилиды, тиокетенилиды, кетениминилиды, алленилиды.^{304, 322–326}

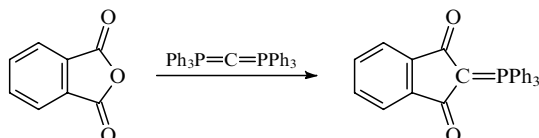


X = O, S, NAr, CPh₂; Y = O, S.

Гексафенилкарбодифосфоран с серой или селеном дает сначала устойчивые при низкой температуре бетаины **155**, которые при комнатной температуре превращаются в трифенилфосфонийкетенилиды.³²⁷



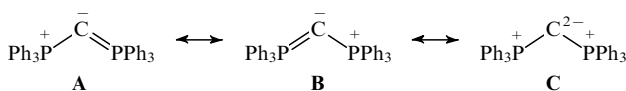
Реакция гексафенилкарбодифосфорана с ангидридом фталевой кислоты протекает с заменой ангидридного атома кислорода на илidianую функцию.^{321, 328}



С салициловым альдегидом гексафенилкарбодифосфоран дает шестичленный циклический оксафосфоран.³²⁹

Карбодифосфораны используются как лиганды при получении илidianых комплексов переходных металлов.^{135, 187, 330–335}

Рентгеноструктурный анализ и электронография показывают, что карбодифосфораны являются дикарбанионами. Центральный атом углерода в карбодифосфоранах имеет гибридизацию, близкую к sp^2 , а основное состояние карбодифосфоранов описывается каноническими структурами **A**, **B** и **C**.^{330–340}

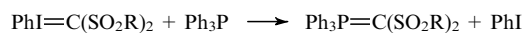
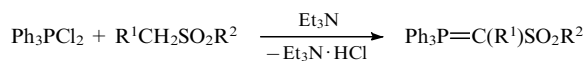


Особенно интересны структурные исследования гексафенилкарбодифосфорана, обладающего триболоминесцентными свойствами, т.е. способностью генерировать свет при механическом воздействии.^{340–343} Гексафенилкарбодифосфоран образует несколько полиморфных кристаллических форм, в частности, ромбические кристаллы, не обладающие триболоминесцентными свойствами, и моноклинные кристаллы, обладающие такими свойствами. Причем моноклинные и ромбические модификации различаются величинами валентных $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ и диэдральных $\text{Ph}-\text{P}\dots\text{P}-\text{Ph}$ углов.^{344, 345} Определен дипольный момент гексафенилкарбодифосфорана в бензоле, который оказался равным 4.69 ± 0.05 Дб.^{337, 338}

2. Илidianы, содержащие элементы VIA группы

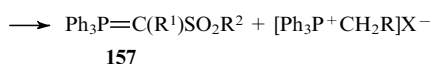
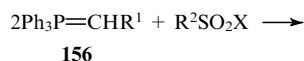
Фосфорилиды, стабилизированные атомами кислорода, серы, селена и теллура, разнообразны по строению и свойствам. Химия этих илidianов интенсивно развивается. Разработаны доступные методы синтеза и изучены химические свойства таких илidianов. Илidianы, стабилизированные элементами VIA группы, используются в синтезе природных соединений и биологически активных веществ.

Среди фосфорилидов данной группы наиболее доступны высокоустойчивые *C*-сульфонилзамещенные илidianы, которые могут быть получены такими простыми способами, как непосредственное фосфорилирование сульфониалканов полигалогенфосфоранами в присутствии триэтиламина,³⁴⁶ солевым методом в присутствии органических оснований, или же реакцией дифенилдиалкиламинофосфинов с бис(сульфонил)метанами и алкилгалогенидами.^{347–349} Нагревание фенилиодониевых илidianов с трифенилфосфином в бензоле в присутствии ацетилацетоната меди в качестве катализатора также приводит к фосфониевым илidianам с высоким выходом.^{350, 351}

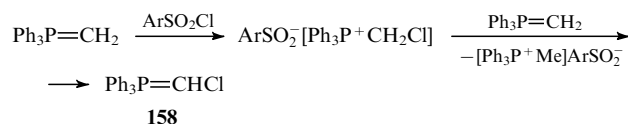


$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Ph}, \text{SO}_2\text{R}^2$.

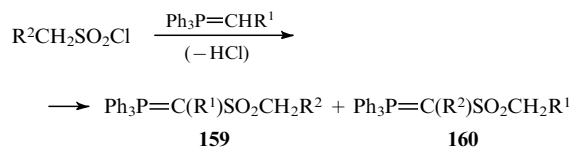
Сульфонилилidianы **157** могут быть получены переилidianированием фосфорилидов **156** с сульфонилфторидами или ангидридами сульфокислот.^{348, 349} В то же время реакция фосфорилидов с арилсульфонилхлоридами дает не сульфонилзамещенные илidianы, а хлорзамещенные фосфорилиды **158**.³⁴⁸



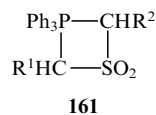
$\text{X} = \text{F}, \text{R}^3\text{SO}_3$;



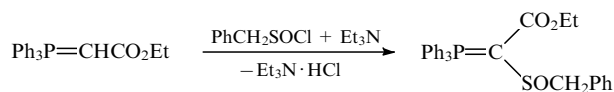
Кроме того, реакции фосфорилидов с алкилсульфонилгалогенидами сопровождаются перегруппировками, в результате которых заместитель R^1 от илidianного атома углерода направляется к атому углерода SO_2CH_2 -группы, а заместитель R^2 переходит к илidianному атому углерода, вследствие чего образуются изомеры *C*-сульфонилзамещенных фосфорилидов **159** и **160**, соотношение которых зависит от природы заместителей R^1 и R^2 (см.^{350, 351}).



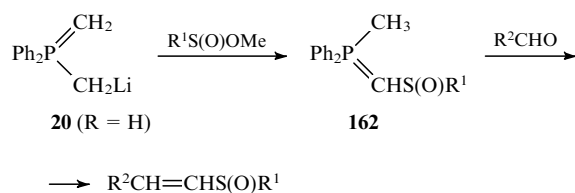
Предполагают, что реакция протекает через образование сульфенов $\text{R}^2\text{CH}=\text{SO}_2$, присоединяющихся к фосфоранам с образованием неустойчивых четырехчленных циклических интермедиатов **161**, превращающихся в изомеры **159** и **160**.



Для введения сульфинильной группы к атому фосфора используют реакцию стабилизированных илidianов с сульфонилахлоридами. Реакцию проводят в присутствии триэтиламина. Вероятно, на промежуточной стадии образуются сульфины.^{352–354}

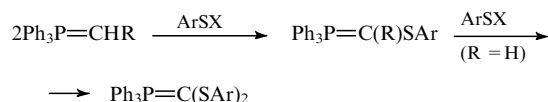


Взаимодействие илidianов **20** ($\text{R} = \text{H}$) с сульфинатами ведет к образованию *C*-сульфинилилidianов **162**. Последние вступают в реакцию Виттига с альдегидами с превосходной стереоселективностью ($E:Z > 91:9$).



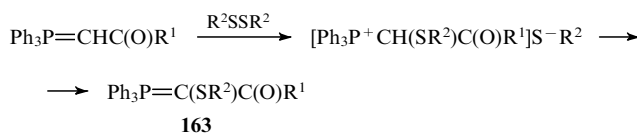
Та же самая реакция с оптически активным сульфитом дает хиральные *E*-винилсульфоксиды (*E*:*Z* > 99:1) с обращением конфигурации при атоме серы > 96%.⁵⁰

Существуют удобные способы получения фосфорилидов, содержащих двухвалентный атом серы у α -углерода. Наиболее часто используются реакции фосфорилидов с сульфенилхлоридами в бензоле или ТГФ при 20°C и соотношении реагентов 2:1 или 3:1. В результате реакции переилидирования образуются илиды с одной или двумя тиогруппами у α -углерода.^{354–358} В качестве тиоарилирующих реагентов используют также толилтио-*n*-толуолсульфонат, *N*-метил-*N*-фенилтиоацетамид,¹⁶² диметилсукцинимидосульфоний-хлорид.^{354, 355, 359}



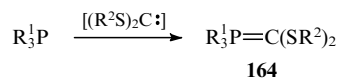
X = Cl, ArSO₂, MeC(O)NMe.

Реакция фосфорилидов с дисульфидами в бензоле дает илиды **163** с выходами ~90%.^{354, 355, 360}



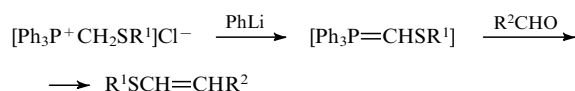
R¹ = Me, MeO; R² = R₂NC(S), EtO₂C.

В работах^{361, 362} сообщалось о синтезе илидов **164** с двумя тиоэфирными группами у атома углерода реакцией третичных фосфинов с бисалкил(арил)тиокарбенами. Последние генерировали действием гидроксида натрия на соответствующий тозилгидразон³⁶¹ или разложением трис(фенилтио)-метиллития.³⁶²

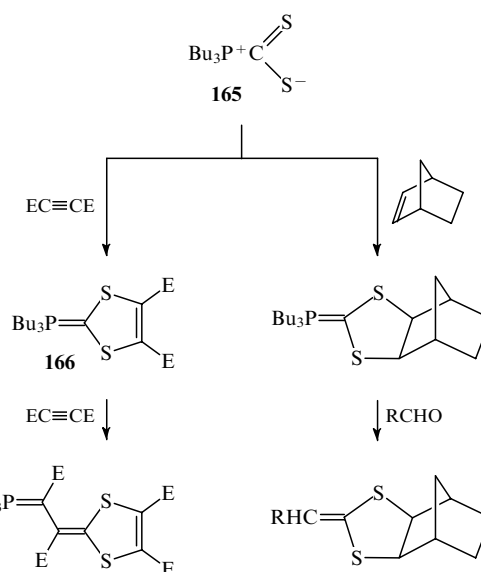


R¹ = Bu, Ph; R² = Et, Ph.

Важнейшим методом синтеза илидов, содержащих алкилтиогруппы у α -углеродного атома, является дегидрогалогенирование фосфониевых солей литийорганическими соединениями. Синтезированные этим методом илиды использовали без выделения из реакционных растворов для проведения реакции Виттига.^{8, 9}

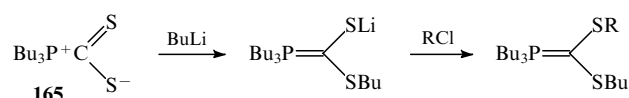


В последние годы большое внимание уделяется аддукту трибутилфосфина с сероуглеродом **165**, полученному более ста лет назад Гофманом.³⁶³ Не последней причиной послужила способность аддукта вступать в реакции циклоприсоединения с образованием фосфорилидов, содержащих дитиоловый цикл.^{364, 365}



E = CO₂Et.

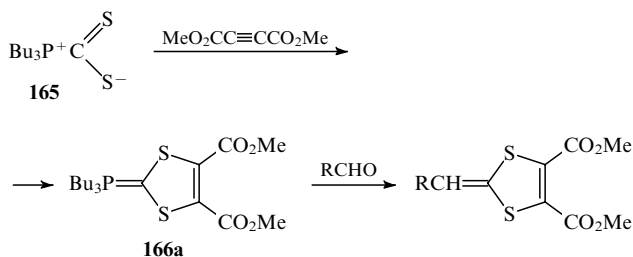
Полежаевой и сотр.³⁶⁶ аддукт **165** был введен в реакцию с различными диполярофилами. В качестве продуктов реакции получены различные *C*-дитиозамещенные фосфорилиды циклического и ациклического строения.



R = Me₃Si, PhCH₂, Ph₂P.

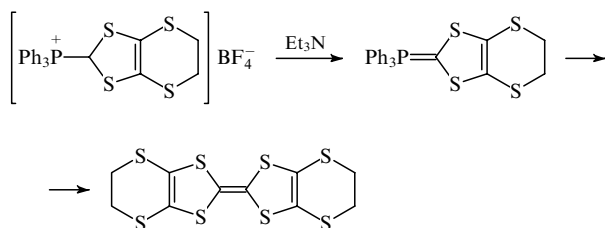
Способность производных дитиа- и тетратиафульвенов генерировать электропроводящие соли стимулировала огромный интерес к илидам фосфора, содержащим тиафульвеновые группы.^{367–371} Так, 2-тиоксо- и 2-оксо-1,3-дитиол-4-илметилитиды предложены в качестве реагентов для получения 1,3-дитиа- и тетратиафульвенов.³⁷²

Присоединением диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты к аддукту **165** получен высокоактивный циклический илид **166a**, который вступает в реакцию Виттига с образованием дитиафульвенов, обладающих π -донорными свойствами.³⁷⁰

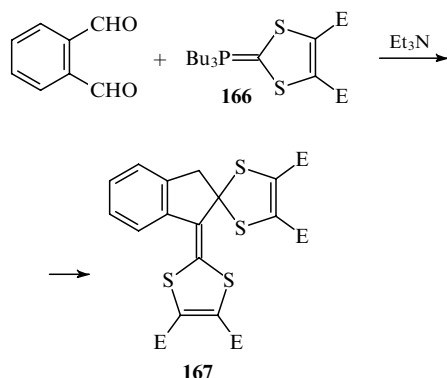


Генерирование 1,3-дитиол-2-илидов из соответствующих фосфониевых солей, содержащих дитиоловый цикл, осуществляется даже под воздействием триэтиламина или диизопропиламина.³⁶⁷

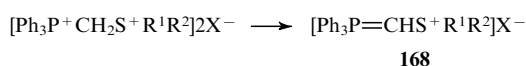
Илиды, содержащие 1,3-дитиол-2-илидный фрагмент, использовались для получения соответствующих полиформилтетратиафульвенов, обладающих мощной π -донорной способностью.^{330, 369}



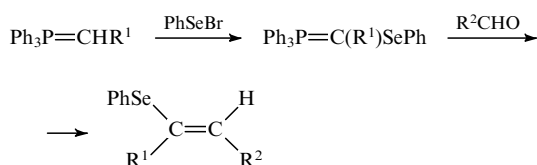
Производные тетраафульвена **167** получены конденсацией илида **166** с фталевым альдегидом.³⁶⁸



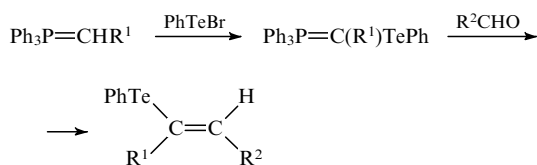
Реакция трифенилфосфонийметоксикарбонилметилида с диороданом приводит с выходом 65% к трифенилфосфоний-2-оксо-1-тиоцианопропилу $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SCN})\text{C}(\text{O})\text{Me}$ (см.²⁹⁵). Алкилированием алкилтиометилтрифенилфосфониевой соли получена фосфонийсульфониевая соль, которая в результате дегидрогалогенирования превращена в илид-сульфониевую соль **168**.³⁷³



C-Селензамещенные илиды предложено получать реакцией фосфорилидов с фенилселененилбромидом.³⁷⁴ Синтезированные таким образом C-селензамещенные фосфорилиды вступают в реакцию Виттига с альдегидами с образованием различных фенилселеноалкенов.^{374–378}



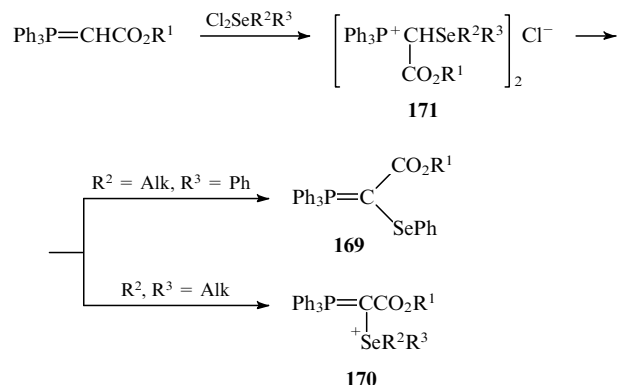
Аналогично были получены C-теллурзамещенные фосфорилиды, которые использовались для синтеза теллурзамещенных алкенов.³⁷⁹



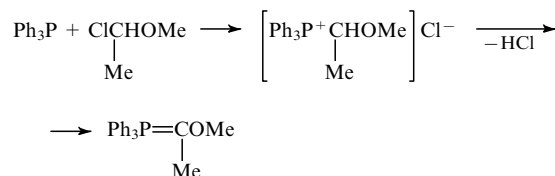
$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk}, \text{Ar}$.

Реакция дихлорселенидов с трифенилфосфонийалкоксикарбонилметилидами приводит к C-селензамещенным илидам **169** или фосфонийселеноониевым илидам **170**. Если промежуточно образующиеся соли **171** содержат две алкильные группы, то избытком фосфорилида они дегидрохлори-

руются до илид-селеноониевых солей **170**. Если же у атома селена находятся фенильная и алкильная группы, то образуется илид **169**.^{380, 381}



Илиды фосфора с алкоксильными или арилоксильными группами у α -атома углерода, как правило, получают солевым методом.^{383, 384} Так, при обработке суспензии тонкоизмельченной фосфониевой соли фениллитием в эфире образуется ярко-красный раствор C-алкоксиметилида, который при взаимодействии с альдегидами и кетонами легко превращается в винилалкиловые эфиры.^{365, 383} Трифенилфосфоний- α -метоксиэтилид получают реакцией трифенилфосфина с α -хлорэтилметилловым эфиром в бензоле и обработкой полученной фосфониевой соли *tert*-бутилатом калия в диметоксиэтаноле при -40°C в течение нескольких минут.

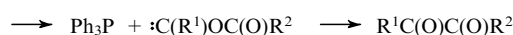


Образуется красный раствор высокоактивного илида, который легко олефинирует альдегиды и кетоны.³⁸⁵

Илиды с атомами кислорода или двухвалентной серы у α -углерода нестабильны. Их обычно используют для химических превращений без выделения из реакционных растворов. Расчеты *ab initio* показывают, что хотя наличие атома кислорода при отрицательно заряженном атоме углерода должно стабилизировать карбанион, однако в случае фосфорилидов происходит наоборот. C-Кислородзамещенные фосфорилиды имеют повышенную тенденцию к диссоциации на карбены и третичный фосфин, в связи с чем предлагается рассматривать их как карбеновые комплексы третичных фосфинов. Образование карбенов на промежуточной стадии реакции подтверждается с помощью расчетов расширенным методом Хьюкеля (6-31G метод).¹⁶

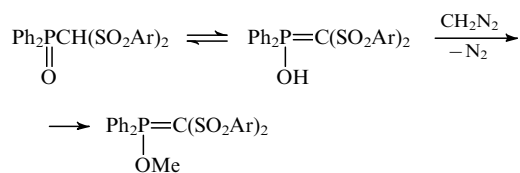


Илиды **172** также легко распадаются с образованием карбенов, внутримолекулярная перегруппировка которых дает 1,2-дикетоны.³⁸⁶

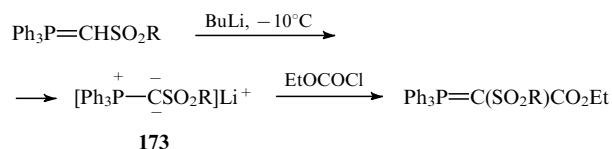


C-Сульфонилзамещенные илиды отличаются высокой термической устойчивостью вследствие эффективной делокализации шестивалентной серой отрицательного заряда

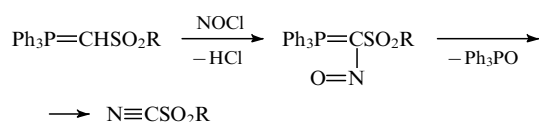
илидного атома углерода, что подтверждают физико-химические исследования,^{387–392} в частности, рентгеноструктурный анализ.^{348, 393} ИК-Спектры илидов, содержащих сульфонильные или сулфинильные группы при углеродном атоме, обнаруживают значительное смещение S=O и SO₂ частот в длинноволновую область вследствие эффективной делокализации этими группами отрицательного заряда карбаниона.^{349, 387–390} Для бис(арилсульфонил)метилфосфиноксидов характерна триадная прототропная таутомерия. В кристаллическом состоянии они существуют в СН-фосфиноксидной форме, а в растворах представляют собой таутомерные смеси ОН-илидной и СН-фосфиноксидной форм, легко регистрируемых спектроскопическими методами.³⁹¹ Дифенилбис(арилсульфонил)метилфосфиноксиды по химическим свойствам напоминают ОН-кислоты тетракоординированного фосфора, например, подвергаются О-метилированию диазометаном.^{391, 392}



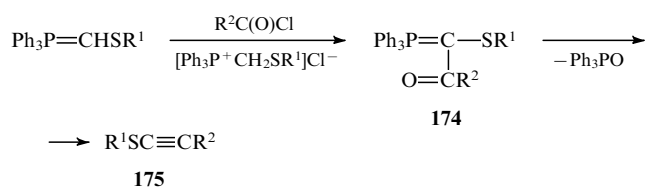
Атом водорода у α-углерода С-сульфонилзамещенных илидов подвижен и легко замещается на различные группы. Обработка илидов бутиллитием ведет к замещению атома водорода на литий с образованием дикарбаниона **173**, вступающего в реакции с хлорсодержащими электрофилами.³⁴⁸



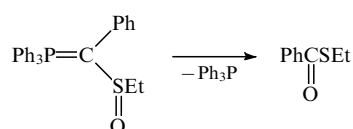
При взаимодействии С-сульфонилзамещенных илидов с нитрозилхлоридом в пиридине атом водорода при α-углероде замещается на нитрозогруппу. Образующийся при этом илид по типу внутримолекулярной реакции Виттига превращается в сульфонилианид.^{348, 394}



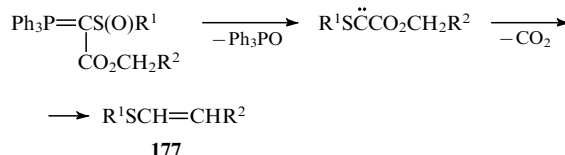
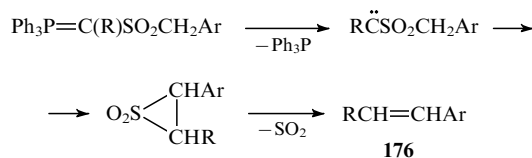
В результате флеш-вакуум пиролиза ацилметилидов **174**, полученных реакцией С-алкилтиозамещенных илидов с ацилхлоридами, с хорошими выходами образуются алкил(арил)тиоацетилены **175**.^{348, 358, 394, 395}



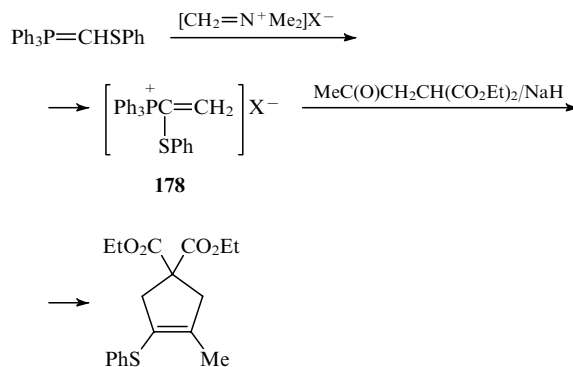
Флеш-вакуум пиролиз сулфинилстабилизированных илидов с удовлетворительным выходом приводит к тиоэфирам.³⁹⁷



Флеш-вакуум пиролиз сулфонил- и сулфинилстабилизированных илидов фосфора сопровождается отщеплением фосфина или фосфиноксида и образованием тио-, сулфинил- или сульфонилакарбенов, которые в результате перегруппировок и процессов внедрения образуют алкены **176** и **177**.^{396, 397}

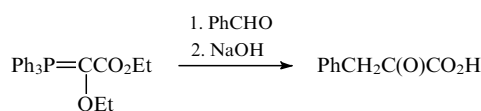


Замещенные винилфосфониевые соли **178** получают реакцией фенолтиометилда с иминиевыми солями и используют в синтезе цикlopentadiенов.³⁹⁸

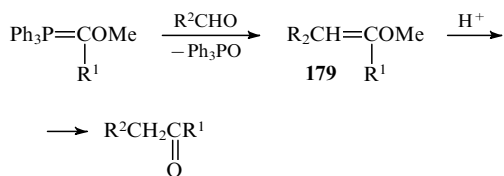


Основность и нуклеофильность С-сульфонилзамещенных илидов невысока, поэтому они проявляют низкую активность в реакции Виттига. Монозамещенные илиды реагируют только с альдегидами и не реагируют с кетонами. Трифенилфосфонийбис(сульфонил)метилиды также не вступают в реакцию с карбонильными соединениями. Фосфорилиды с алкилтио-, алкоксильными и арилоксильными группами у α-углерода, напротив, активно вступают в реакцию Виттига с различными карбонильными соединениями.^{399–410}

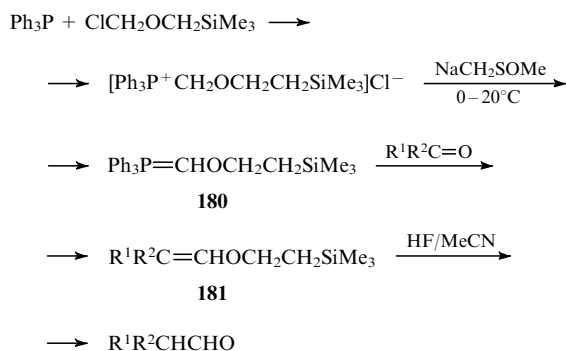
Реакция этокси(этоксикарбонил)метилидов с альдегидами и последующий гидролиз образующихся эфиров представляет собой удобный способ получения оксокарбоновых кислот.⁴⁰³



Илиды с алкоксильными группами у илидного атома углерода олефинируют как альдегиды, так и кетоны, давая с высокими выходами эфиры **179**, гидролиз которых приводит соответственно к альдегидам (R¹ = H) или кетонам (R¹ = Me), которые можно снова вводить в реакцию Виттига с трифенилфосфонийметоксиметилидом, наращивая углеродную цепь.^{399–401}

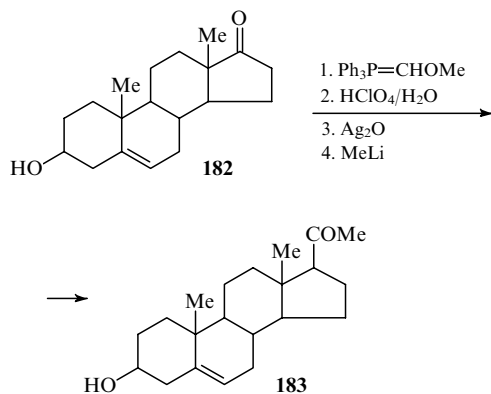


Особенно удобны для этой цели кремнийсодержащие α -алкоксиметилиты **180**. Эфиры **181**, образующиеся при взаимодействии илида **180** с альдегидами и кетонами, превращают в альдегиды обработкой 5%-ным раствором фтористого водорода в ацетонитриле или при взаимодействии с хлорной кислотой.

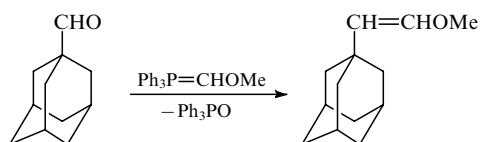


С помощью этого метода были получены разнообразные альдегиды.⁴⁰¹⁻⁴¹⁰

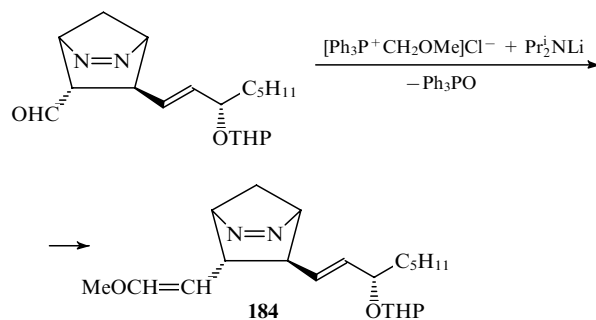
Разработан простой способ получения прегненолона **183** реакцией андростенолона **182** с C -кислородсодержащим илидом, который получали дегидрогалогенированием метоксиметилтрифенилфосфониевой соли гидридом натрия в диметилсульфоксиде.^{411,412}



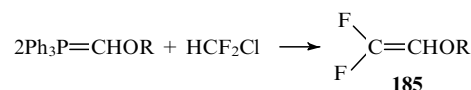
Трифенилфосфонийметоксиметилит вступает в реакцию Виттига со стерически затрудненными карбонильными соединениями. Например, он легко олефинирует адамантан-1-карбальдегид в эфире при -40°C .⁴¹³



Дегидрохлорирование α -метоксикалфосфониевых солей, как показано Кори и сотр.,⁴¹⁵ гладко протекает под действием диизопропиламида лития. Полученные таким образом илиды применяли для синтеза 9,11-азааналогов простагландинэндопероксида PGH2 **184**.⁴¹⁵

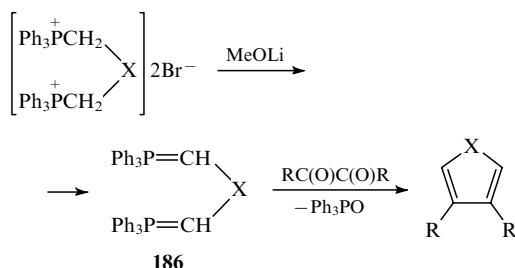


Реакции трифенилфосфонийалкоксиметилитов с дифторхлорметаном, протекающие по типу реакции Виттига, используются для синтеза *gem*-дифторолефинов **185**.⁴¹⁴



R = Me, Bu^t.

Бис(трифенилфосфинометил)оксид и -сульфид под действием метилата лития превращаются в бисилиды. Последние вводят в реакцию Виттига с диальдегидами или дикетонами для получения разнообразных гетероциклов, в том числе макроциклов.⁴¹⁶ Например, реакцией илидов **186** с 2-дикетонами получены производные фурана и тиофена



X = O, S,

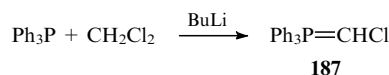
с циклогептатриен-1,6-дикарбальдегидом — 4,9-метано-окса[22]-аннулены,⁴¹⁷ с бифенил-2,2'-дикарбальдегидом — девятичленные циклы.^{418,419} Получены также [13]-аннулены, содержащие сопряженные двойные и тройные связи.⁴²⁰

3. С-галогензамещенные фосфорилиды

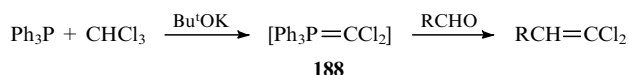
Интерес к C -галогензамещенным фосфорилидам вызван возможностью их применения для получения галогенолефинов, имеющих важное синтетическое значение.⁴²¹

C -Галогензамещенные фосфорилиды образуются при взаимодействии третичных фосфинов с каким-либо источником моно- или дигалогенметиленового фрагмента.

Одним из наиболее распространенных методов синтеза фосфорилидов с одним или двумя атомами галогена у α -углеродного атома является присоединение к третичным фосфинам галогенкарбенов и карбеноидов. Для получения последних чаще используют обработку полигалогенметанов сильными основаниями в присутствии третичного фосфина.⁴²²⁻⁴²⁷ Этим методом из хлористого метилена, бутиллития и трифенилфосфина был получен трифенилфосфонийхлорметилит (**187**).^{425,426}



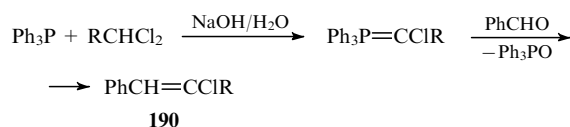
Дихлоркарбен, генерированный из хлороформа и *трет*-бутилата калия, в присутствии трифенилфосфина превращается в желтую суспензию трифенилфосфонийдихлорметилда (188), который используется в реакции Виттига без выделения из реакционной смеси.



Аналогично получен ирид $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CFCl}$ (189), содержащий у α -углерода атомы хлора и фтора.⁴²²

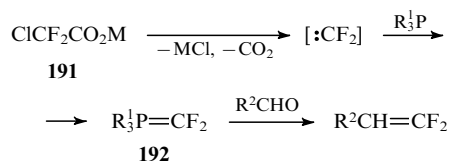
Трифенилфосфонийдихлорметилда (188) получают также в гетерогенной среде в результате генерирования дихлоркарбена из хлороформа и 50%-ной щелочи в присутствии катализатора межфазного перехода (ТЭБАХ) и трифенилфосфина.⁴²⁸

Энергичное перемешивание бензольного раствора хлороформа (или дихлорметилтиоэфира), трифенилфосфина, бензальдегида и каталитического количества ТЭБА при комнатной температуре в бензоле в течение 1.5 ч с 40%-ным водным раствором гидроксида натрия дает β -хлорстиролы 190 с выходами ~40–50%. Данную реакцию использовали для получения пиретроидов.^{429, 430}



R = Cl, R'S.

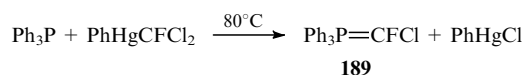
Декарбоксилирование солей тригалогенуксусных кислот 191 сопровождается образованием дигалогенкарбенов, которые в присутствии третичных фосфинов дают фосфорилиды 192, вступающие в реакцию Виттига с карбонильными соединениями.^{431–435} Усовершенствованным вариантом данной реакции является реакция трифенилфосфина с метиловым эфиром дифторхлоруксусной кислоты. Реакцию проводят в присутствии хлорида лития. По-видимому, промежуточной стадией является образование дифторкарбена.^{436–439}



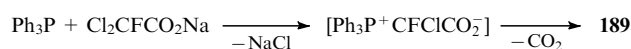
M = Li, Na, K, SnMe₃, R² = Bu, Ph;



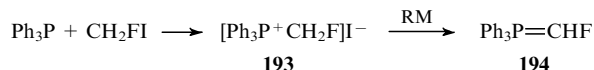
Нагревание трифенилфосфина с фтордихлорметил(фенил)ртутью, являющейся источником хлорфторкарбена, дает трифенилфосфонийфторхлорметилда 189.⁴⁴⁰



В некоторых случаях реакция протекает без образования дигалогенкарбена. Например, дихлорфторацетат натрия с трифенилфосфином дает бетаин, который, декарбоксилируясь, превращается в трифенилфосфонийфторхлорметилда 189.^{424, 425, 432}



C-Фторзамещенные фосфорилиды 194 получают дегидроидированием фторметилтрифенилфосфониевых солей 193 бутил- и фениллитием, диизопропиламидом лития, *трет*-бутилалом калия.^{399, 441–452}

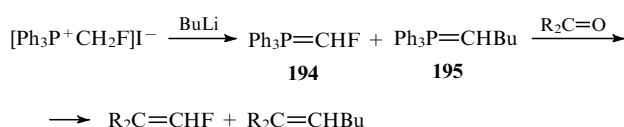


R = Bu, Ph, Pr₂N, Bu^t; M = Li, K.

Бутил- и фениллитий способны не только депротонировать фосфониевую соль, но и обменивать атом галогена у α -углерода на литий^{441–452} или бутильную группу,¹⁴² вследствие чего получаются смеси илидов 194 и 195, а после реакции с карбонильным соединением — смеси олефинов.

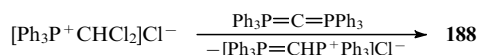
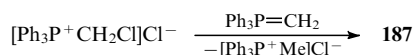


X = Br, Cl, I;

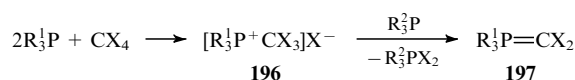


Способность трифенилфосфонийгалогенметилдов взаимодействовать с литийорганическими соединениями увеличивается в ряду Cl < Br < I.^{449–452}

Замена бутил- и фениллития на стерически затрудненный бис(триметилсилил)амид натрия позволяет устранить побочные процессы.^{443, 444} Дегидрохлорирование хлорметилтрифенилфосфонийхлорида при помощи нестабилизированных фосфорилидов (например, трифенилфосфонийметилда) протекает чрезвычайно гладко без побочных процессов и дает с высоким выходом чистый трифенилфосфонийхлорметилда (187) в виде оранжевого кристаллического вещества,⁴⁴³ а дегидрохлорирование дихлорметилтрифенилфосфонийхлорида гексафенилкарбодифосфораном в апротонных растворителях приводит исключительно к дихлорметилду 188.^{443, 445}



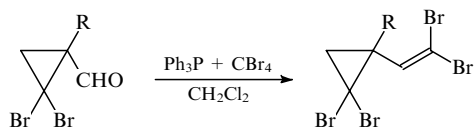
Важным методом синтеза C-галогензамещенных фосфорилидов является дегидрогалогенирование тригалогенметилфосфониевых солей 196,^{446, 453–467} которые получают реакцией третичных фосфинов с тетрагалогенметанами.^{449–451, 453} Полигалогенметилфосфониевые соли



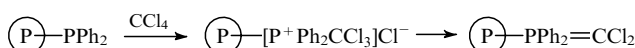
CX₄ = CCl₄, CBr₄, CBr₂Cl₂, CCl₂F₂, CBrCl₃; R² = Ph, Me₂N.

дегалогенируют третичными фосфинами, такими как трифенилфосфин и трис(диметиламино)фосфин.^{458–461}

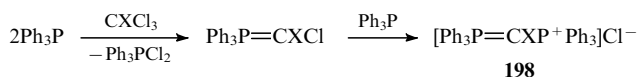
Данный метод с успехом используется в синтезе природных и биологически активных соединений, в частности, для получения дибромвинилзамещенных дибромциклопропанов.^{446, 461}



Этим способом были получены также фосфонийдихлорметилы, иммобилизованные на полимерном носителе.⁴⁶⁸

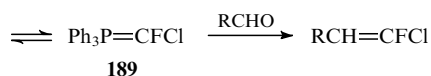
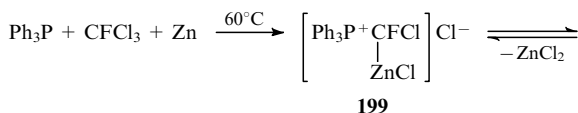


Реакция трифенилфосфина с тетрагалогенидами метана может сопровождаться образованием илйд-фосфониевых солей **198**, которые используют при получении галогенкетонов.^{462–465}

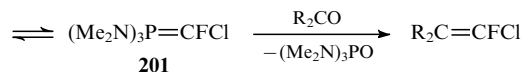
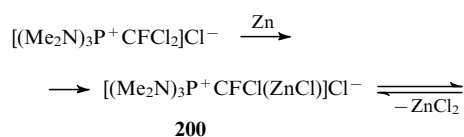


X = Cl, F.

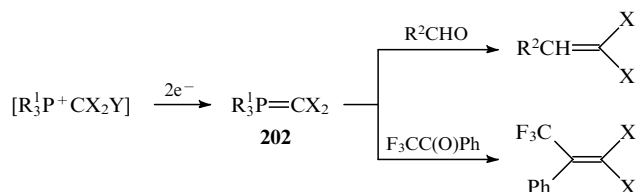
Бартоном и Ван Хамме⁴⁵⁶ предложено дегалогенировать полигалогенметилфосфониевые соли при помощи металлов второй группы (цинка, кадмия, ртути). Образующаяся в результате реакции металлоорганическая соль фосфония **199** диссоциирует на хлорид металла и фосфорилид **189**, легко вступающий в реакцию Виттига.⁴⁵¹ Нагревание трифенилфосфина с трифторхлорметаном в присутствии цинка ведет к образованию квазикомплексных металлоорганических соединений, которые были выделены в индивидуальном состоянии. С диодфторметаном трифенилфосфин дает устойчивый иодид иодфторметилтрифенилфосфония, превращающийся при обработке цинк-медной парой в трифенилфосфонийфторметилид **194**.^{142, 447}



Методом ЯМР установлено, что при взаимодействии тригалогенметилфосфониевой соли с цинком образуется цинкоорганический комплекс **200**, диссоциирующий на ZnCl_2 и фосфорилид **201**.³⁸³ Равновесие сильно смещено в сторону комплекса **200**. Однако в присутствии карбонильного соединения протекает реакция Виттига, что служит доказательством образования илйда **201**.^{414, 446}

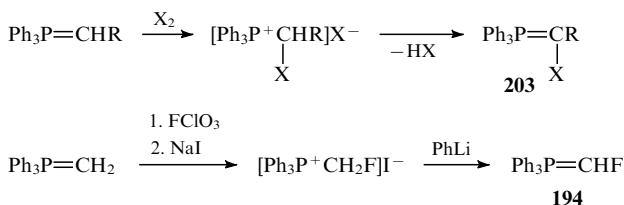


Колинсон и сотр.⁴⁶³ для получения C-галогензамещенных фосфорилидов применили электрохимический метод. Двух-электронное электрохимическое восстановление дигалоген- и тригалогенметилфосфониевых солей в ацетонитриле приводит к фосфорилидам **202**, которые в апротонной среде (ДМФА или ацетонитрил) вступают в реакцию Виттига с альдегидами и активированными кетонами с образованием соответствующих галогенолефинов.⁴⁶³

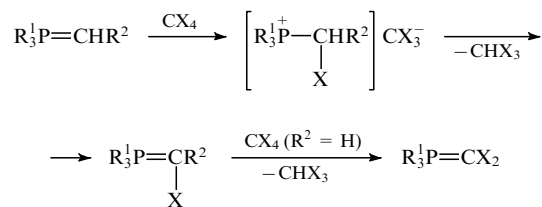


X = Y = Cl; X = F, Y = Br.

C-Галогензамещенные фосфорилиды **203** получают галогенированием фосфорилидов, имеющих атомы водорода у илйдного атома углерода. В случае илйдов, содержащих сильные акцепторы электронов у α-углеродного атома (R = CO₂Alk, C(O)Alk, C(O)Ar), дегидрохлорирование промежуточной галогенфосфониевой соли проводят в присутствии триэтиламина.⁴⁶⁷ В качестве галогенирующих средств использовали хлор, бром,⁴⁶⁷ фенилиоддихлорид,⁴⁶⁸ хлорамин Т.^{469, 470} Нестабилизированные фосфорилиды галогенируются пергалогенфторалканами. Реакция протекает региоселективно, выходы α-галогеналкилфосфониевых солей — высокие.⁴⁷¹ Фторирование трифенилфосфонийметилида FClO₃ и последующая обработка NaI приводят к фторметилфосфониевой соли, дегидроиодированием которой с хорошим выходом получен трифенилфосфонийфторметилид **194**, вступающий в реакцию Виттига с альдегидами с образованием винилфторидов.⁴⁷²

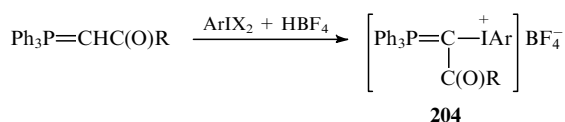


При взаимодействии фосфорилидов с четыреххлористым или четырехбромистым углеродом имеет место обмен атомов водорода у илйдного атома углерода на атомы хлора или брома.^{473, 474}



X = Br, Cl.

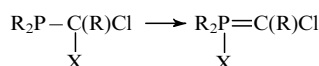
Фосфоний-иодониевые илйды **204** были получены реакцией стабилизированных фосфорилидов с производными трехвалентного иода.⁴⁷⁵



X = F, OAc, X₂ = O; Ar = Ph, 2-MeC₆H₄;

R = EtO, Ph, 4-MeC₆H₄.

Атом галогена у α-углеродного атома третичных алкилфосфинов отличается высокой подвижностью, вследствие чего возможна его миграция к атому фосфора — 1,2(C→P)-галогенотропный сдвиг.

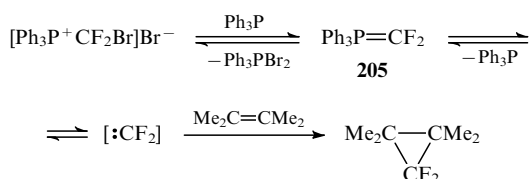


α-Галогеналкилфосфины, содержащие электроноакцепторные заместители у α-углеродного атома, сравнительно легко перегруппировываются в фосфорилиды, у которых подвижный атом галогена замещается на различные заместители. Описаны многочисленные примеры получения фосфорилидов этим способом.^{12, 476–483}

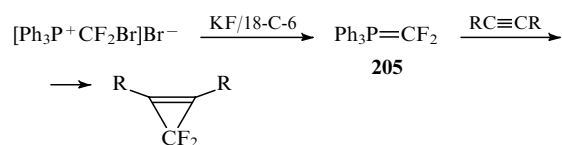
C-Галогензамещенные фосфорилиды детально исследовались расчетными и физико-химическими методами. Квантово-химические расчеты *ab initio*, выполненные Диксоном⁴⁸⁴ и Бестманом,¹⁶ показали, что C-фторсодержащий илид H₃P=CHF имеет непланарную P=CHF группу с инверсионным барьером ~2.8 ккал·моль⁻¹. Франкл и сотр.⁴⁸⁵ в соответствии с результатами Диксона⁴⁸⁴ предположили, что цвиттер-ионный характер связи P=C в молекуле H₃P=CF₂ минимален. На основании зависимости разностей плотностей зарядов был сделан вывод, что введение атомов фтора к α-атому углерода увеличивает π-характер связи P=C.

Алкоксикарбонил- и ацилфторметилиды вследствие затрудненного вращения вокруг связи P=C, вызванного частичной енолизацией соединений и значительным смещением отрицательного заряда на карбонильный атом кислорода, существуют в виде смеси двух геометрических изомеров.⁴⁴¹

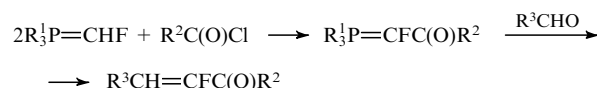
Стабильность C-галогенсодержащих илидов фосфора зависит от электроноакцепторных свойств второго заместителя у илидного атома углерода. C-Галогенилиды, стабилизированные сильными электроноакцепторными заместителями, могут быть выделены и очищены, в то время как нестабилизированные илиды, содержащие один или два атома галогена у α-углеродного атома, малоустойчивы, поэтому они используются, как правило, в дальнейших реакциях без выделения и очистки.^{443, 445} Лишь трифенилфосфонийхлорметилид⁴⁴³ и -дихлорметилид⁴⁴⁶ были выделены в индивидуальном состоянии. Трифенилфосфонийдифторметилид **205**, полученный в результате реакции бромдифторметилтрифенилфосфонийбромида с третичными фосфинами или обработкой фторидом калия и 18-краун-6 очень легко диссоциирует на дифторкарбен и трифенилфосфин. Дифторкарбен улавливали 2,3-диметилбут-2-еном и об образовании дифторкарбена судили по присутствию в растворе 2,2,3,3-тетраметил-1,1-дифторциклопропана.⁴⁸⁶



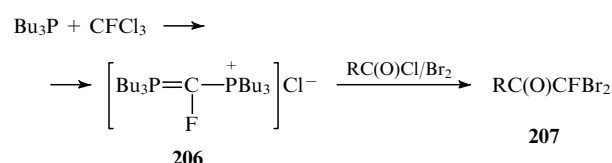
Шлоссер и сотр.⁴⁸⁷ недавно показали, что дифторметилид **205** присоединяется к терминальным и внутренним ацетиленам, давая с хорошим выходом дифторциклопропены.



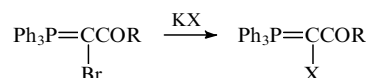
Алкилирование, ацилирование и арилирование простых фторметилидов в результате переилидирования непосредственно ведет к C-замещенным фторметилидам. Это удобный путь к разнообразным фторолефинам.⁴⁶⁷



Ацилирование и последующее бромирование C-фторзамещенных фосфонийилидов **206**, полученных реакцией трибутилфосфина с фтортрихлорметаном, является удобным способом получения галогенкетонов **207**.⁴⁶⁵

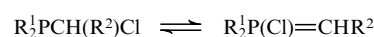


Реакции C-бромзамещенных илидов с иодистым калием или тиоцианатом калия ведут к замещению атома брома у илидного атома углерода на иод или тиоцианогруппу.^{467, 489}



X = I, SCN.

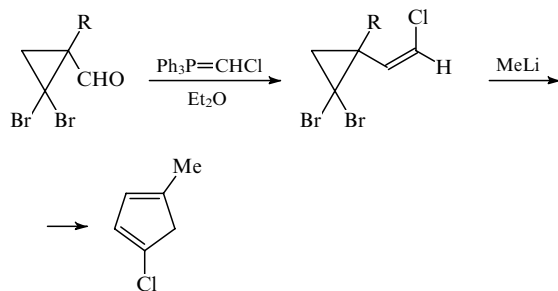
α-Галогеналкилфосфины существуют в таутомерном равновесии с илидами, содержащими атом галогена у фосфора, вследствие чего они проявляют химические свойства, характерные как для соединений трехвалентного фосфора, так и для илидов. Соотношение таутомеров зависит от электроноакцепторных свойств заместителей у α-углеродного атома: электроноакцепторные заместители смещают равновесие в сторону илидов, электронодонорные, наоборот, — в сторону α-галогеналкилфосфинов.^{489–492}



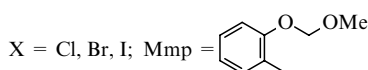
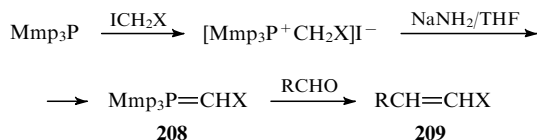
R² = Cl, Br, Alk, Ar.

C-Галогензамещенные фосфорилиды являются важными реагентами в синтезе галогенолефинов. Наличие электроноакцепторных атомов галогенов у илидного атома углерода понижает нуклеофильность фосфорилидов. Поэтому трифенилфосфонийгалогенилиды легко олефинируют альдегиды и активированные кетоны, но не олефинируют неактивированные кетоны и эфиры карбоновых кислот. Повысить активность галогенилидов удастся за счет введения к атому фосфора электронодонорных заместителей, в частности, диметиламиногрупп, понижающих электрофильность фосфониевой группировки. Как галогенолефинирующие реагенты трис(диалкиламино)фосфониевые илиды имеют несомненное преимущество перед трифенилфосфониевыми илидами. Например, трис(диметиламино)фосфонийдихлорметилид превращает с высоким выходом этил-*цис-транс*-карональдегид в хризантемовую кислоту,⁴⁵⁸ чего не удалось достичь с помощью трифенилфосфониевого илида **187**.^{453, 457–459}

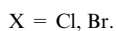
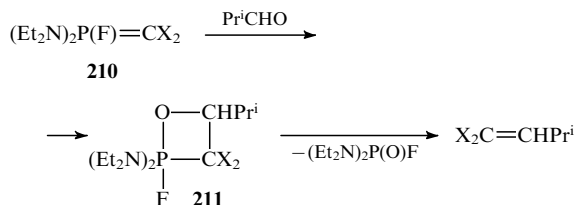
С помощью трифенилфосфонийхлорметилида получены галогенвинилзамещенные дибромциклопропаны — исходные соединения для синтеза цикlopentadiенов.⁴⁶¹



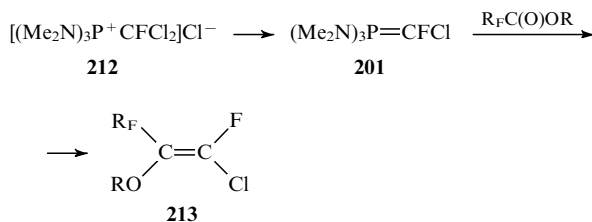
Шлоссер⁴²⁷ предложил высокостереоселективный метод синтеза галогенолефинов с использованием 2-метоксиметоксифенилфосфониевых илидов **208** вместо трифенилфосфониевых. В этом случае соотношение изомеров (*цис*:*транс*) oleфинов **209** составляет от 98:2 до 99:1.⁴²⁷



При взаимодействии альдегидов с илидом **210**, содержащим у атома фосфора атом фтора, удалось выделить четырехчленные циклоаддукты **211**, строение которых исследовали методом ЯМР. При нагревании до 60–80°C аддукты **211** с хорошими выходами распадались на 1,1-дигалогеналкены и бис(диэтиламино)фосфорилфторид.⁴⁹³

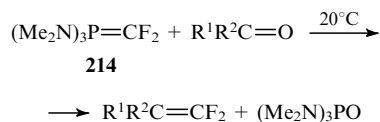


Взаимодействие трис(диметиламино)фосфонийфторхлорметилида **201** с эфирами фторалканкарбоновых кислот является стереоселективным и протекает с преимущественным образованием *Z*-изомеров алкилполифторалкениловых эфиров **213**.

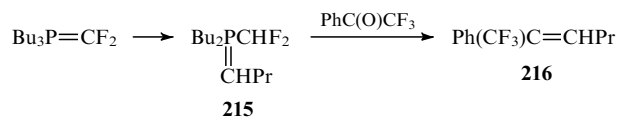


В то же время монофтор-, фторхлор- и бромфторметилиды с альдегидами и несимметричными кетонами, как правило, дают смеси *Z*- и *E*-олефинов.^{383, 384} Выходы и стереохимия продуктов реакции Виттига в случае трис(диметиламино)фосфонийгалогенидов зависят от метода дехлорирования фосфониевой соли. *Z*-1-Хлор-2-пропокси-перфторпропен получен с хорошим выходом при дехлорировании соли **212** трис(диметиламино)фосфином в присутствии изопропилтрифторацетата.^{446, 453–456} Цинк-медная пара экзотермично дегалогенирует фосфониевые соли **212** в присутствии карбонильных соединений R¹R²C=O (R¹ = Ph, C₆H₁₃, CF₃; R² = H, Ph, CF₃, Me, AlkO) с образованием 1-хлор-1-фторалкенов. С альдегидами и активированными кетонами выходы oleфинов почти количественные, с кетонами типа ацетофенона выходы составляют ~70%.

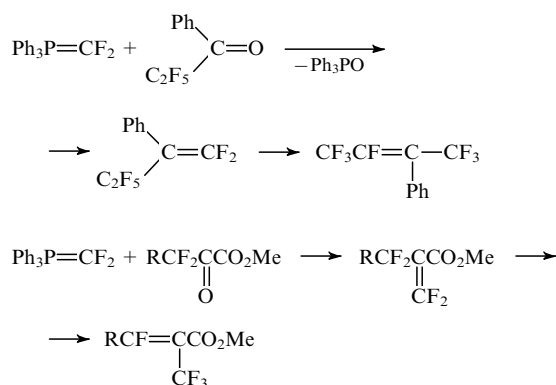
Удобным источником дифторметиловой группы является генерируемый из трис(диметиламино)фосфина и дибромфторметана дифторметилид **214**, который вступает в реакцию Виттига с циклогексаном, ацетофеноном и пропифеноном.^{453, 455, 456}



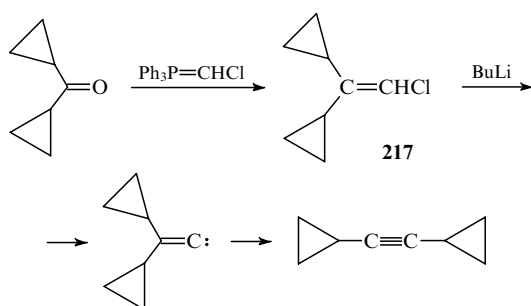
Трифенилфосфонийфторметилид **194** oleфинирует алифатические и ароматические альдегиды, активированные и неактивированные кетоны.^{142, 448} Трифенилфосфонийфторхлорметилид **189**, генерируемый при взаимодействии трифенилфосфина с натриевой солью дихлорфторуксусной кислоты, вступает в реакцию Виттига с альдегидами и активированными кетонами, давая смеси *Z*- и *E*-олефинов в отношении 1:1.^{142, 448} а также oleфинирует эфиры ароматических α-оксокарбоновых кислот с образованием α-арилфторхлоракриловых кислот.^{423, 424, 436, 437, 494–496} Трифенилфосфонийдифторметилид **205** превращает альдегиды и активированные кетоны в α,α-дифторолефины с хорошими выходами, однако не oleфинирует циклогексанон и ацетофенон вследствие их недостаточной электрофильности. Высокой активностью благодаря электронодонорному эффекту бутильных групп обладает трибутилфосфонийдифторметилид. Этот илид, генерируемый с помощью галогенацетатного метода, oleфинирует *in situ* такие неактивированные кетоны как бензофенон, циклогексанон, метилкетоны RC(O)Me (R = C₅H₁₁, Ph, 2-фурил, 2-тиенил и др.).^{436, 437} Известны примеры отклонения от нормального течения реакции Виттига с участием трибутилфосфонийдифторметилида. Например, при взаимодействии с трифторацетофеноном в результате прототропной перегруппировки дифторметилида в бутилид **215** образуется oleфин **216**.^{431, 436}



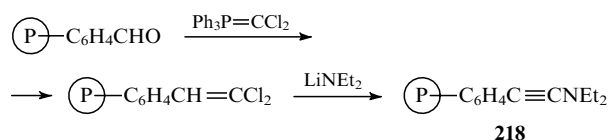
Реакция Виттига *C*-фторзамещенных илидов с кетонами, содержащими перфторалкильные группы, иногда сопровождается изомеризацией, связанной с переходом атома фтора от перфторалкильной группы к дифторметиловой.⁴³² Проведение реакции в отсутствие сильных оснований и дегалогенирующих реагентов подавляет изомеризацию фторолефинов.⁴³¹



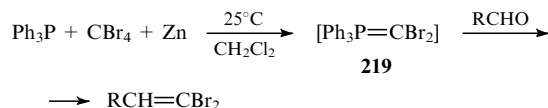
Реакция трифенилфосфонийхлорметилида с дициклопропилкетонем с выходом 81% дает хлоролефин **217**, который через образование карбеноида превращается в дициклопропилацетилен.⁴⁹⁷



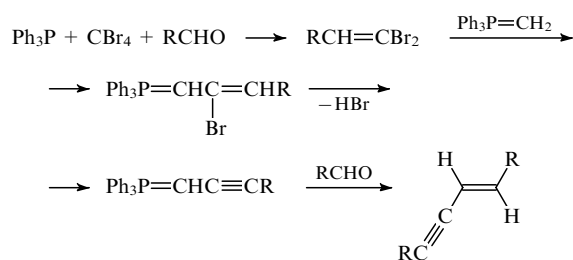
Трифенилфосфонийдихлорметилид используется для модификации полимерных реагентов, в частности, для получения полимерных инаминов **218**.⁴⁹⁸



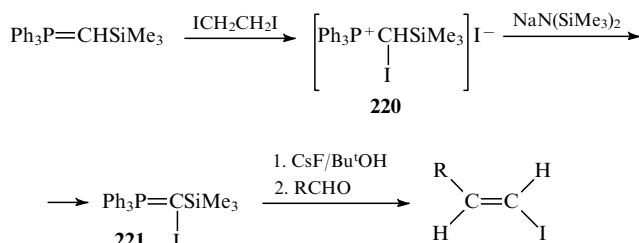
Кори⁴⁹⁷ предложил удобный метод синтеза галогенолефинов реакцией трифенилфосфина с четырехбромистым углеродом в присутствии цинковой пыли. Дибромметилид **219** взаимодействует *in situ* с альдегидами, превращаясь в дибромолефины,⁴⁹⁴ которые используются в синтезе ретиноидов,⁴⁹⁴ алкинов⁴⁹⁷ и алкинкарбоновых кислот.^{359, 446}



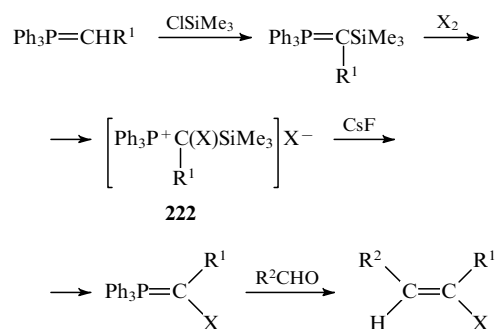
Бестманом⁴⁹⁹ на основе *C*-галогензамещенных илидов получены синтоны феромонов.



Разработаны способы получения α -галогенолефинов на основе *C*-кремнийзамещенных илидов. Мягкое иодирование трифенилфосфонийтриметилсилилметилда 1,2-диодэтаном дает с высоким выходом иодакилфосфониевую соль **220**. Дегидриодирование соли **220** бис(триметилсилил)амидом натрия приводит к триметилсилилиодметилу **221**, который при обработке фторидом цезия в *tert*-бутиловом спирте в присутствии карбонильного соединения стереоселективно превращается в α -иодолефин.⁵⁰⁰



Последовательная обработка нестабилизированных фосфорилидов триметилхлорсиланом и галогеном дает α -триметилсилил- α -галогеналкилтрифенилфосфониевые соли **222**, десилилирование которых фторидом цезия в присутствии альдегида ведет к образованию галогенолефинов.⁵⁰¹



V. Заключение

Таким образом, гетероатомы, присоединенные к илидному атому углерода оказывают значительное влияние на химические свойства и реакционную способность илидов фосфора. Одни гетероатомы, например, атомы первой и второй основных групп, атомы азота, олова, свинца, увеличивают электронную плотность на атоме углерода и активность илидов, тогда как другие гетероатомы, например, атомы кремния и германия, атомы V–VII групп, переходные металлы, наоборот, стабилизируют илидный карбанион, уменьшая нуклеофильность илида. В результате этого *C*-замещенные фосфорилиды приобретают новые интересные химические свойства и новые синтетические возможности. Это определяет большой интерес химиков к *C*-гетерозамещенным фосфорилидам как чрезвычайно перспективным реагентам органического синтеза.⁵⁰² Так, после написания настоящего обзора были опубликованы новые работы, посвященные химии *C*-замещенных фосфорилидов, особенно илидов, содержащих у α -углеродного атома элементы главной подгруппы V группы периодической системы. В работе Патерсона и сотр.⁵⁰³ осуществлен синтез *N*-метилформамидо-замещенного фосфорилида действием бис(триметилсилил)амида лития на фосфониевую соль и показано, что этот илид является эффективным реагентом для превращения альдегидов в соответствующие *N*-алкенил-*N*-метилформамиды.

42. H.J.Cristau, Y.Ribeill, L.Chiche, F.Plenat. *J. Organomet. Chem.*, **352**, C47 (1988)
43. H.J.Cristau, C.Garcia. *Synthesis*, 315 (1990)
44. H.J.Cristau, C.Garcia, J.Cadoura, E.Torreilles. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **49–50**, 151 (1990)
45. E.G.McKenna, B.J.Walker. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 485 (1988)
46. E.G.McKenna, B.J.Walker. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 568 (1989)
47. E.G.McKenna, B.J.Walker. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **32**, 445 (1991)
48. B.Boudia, C.Mioskowski. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 5263 (1989)
49. H.J.Cristau, Y.Ribeill, F.Plenat, L.Chiche. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **30**, 135 (1987)
50. H.J.Cristau, E.Manginot, E.Torreilles. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 347 (1991)
51. H.J.Cristau, A.Perraud, E.Manginot, E.Torreilles. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **75**, 7(1993)
52. H.J.Cristau, E.Manginot, E.Torreilles. *Synthesis*, 382 (1991)
53. H.J.Cristau, Y.Ribeill. *J. Organomet. Chem.*, **352**, C51 (1988)
54. H.Schmidbaur. *J. Organomet. Chem.*, **200**, 287 (1980)
55. H.J.Bestmann, K.Suhn, T.Roder. *Angew. Chem.*, **93**, 1098 (1981)
56. K.Itoh, H.Hayashi, M.Fukui, Y.Ishii. *J. Organomet. Chem.*, **78**, 339 (1974)
57. H.J.Bestmann, T.Roeder, K.Suehs. *Chem. Ber.*, **121**, 1597 (1988)
58. H.J.Bestmann, T.Arenz. *Angew. Chem.*, **96**, 363 (1984)
59. H.J.Bestmann, T.Arenz. *Angew. Chem.*, **98**, 571 (1986)
60. T.Arenz. ThD, Universität, Erlangen-Nürnberg, 1985
61. G.Alcaras, R.Reed, A.Baceiredo, G.Bertrand. *Chem. Ber.*, **126**, 1354 (1993)
62. H.J.Bestmann, O.Vostrowsky. *Pestycydy*, **1**, 1 (1990)
63. H.H.Dreihaupe, K.Angermaier, J.Riede, H.Schmidbaur. *Chem. Ber.*, **127**, 1599 (1994)
64. H.Schmidbaur, W.Trönich. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6**, 448 (1967)
65. H.Schmidbaur, H.J.Fuller. *Chem. Ber.*, **107**, 3674 (1974)
66. H.Schmidbaur, W.Trönich. *Chem. Ber.*, **100**, 1032 (1967)
67. H.Schmidbaur, W.Vomberger. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **9**, 737 (1970)
68. H.Schmidbaur, W.Wolf. *Chem. Ber.*, **105**, 2842 (1973)
69. О.И.Колодяжный, Д.Б. Голохов. *Журн. общ. химии*, **59**, 293 (1989)
70. H.Schmidbaur, W.Richter, W.Wolf, F.H.Kohler. *Chem. Ber.*, **108**, 2651 (1975)
71. H.J.Bestmann, A.Bomhard, R.Dostalek. *Synthesis*, 787 (1992)
72. О.И.Колодяжный. *Журн. общ. химии*, **51**, 2466 (1981)
73. О.И.Колодяжный. *Журн. общ. химии*, **52**, 1086 (1982)
74. H.Schmidbaur, J.Eberlein, W.Richter. *Chem. Ber.*, **110**, 677 (1977)
75. H.Schmidbaur, W.Vormberger. *Chem. Ber.*, **105**, 3173 (1972)
76. H.H.Schmidbaur, W.Malisch. *Chem. Ber.*, **102**, 83 (1969)
77. H.H.Schmidbaur, W.Malisch. *Chem. Ber.*, **103**, 3448 (1970)
78. H.Schmidbaur, W.Malisch. *Chem. Ber.*, **103**, 3007 (1970)
79. H.Schmidbaur, W.Trönich. *Chem. Ber.*, **101**, 3545 (1968)
80. H.H.Schmidbaur, W.Richter, W.Wolf, F.H.Kohler. *Chem. Ber.*, **108**, 2642 (1975)
81. H.Schmidbaur, W.Wolf. *Chem. Ber.*, **108**, 2834 (1975)
82. W.Malisch, H.Schmidbaur. *Angew. Chem.*, **86**, 554 (1974)
83. H.Grutzmacher, W.Deck, H.Pritzkow, M.Sander. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 456 (1994)
84. H.Schmidbaur, W.Malisch. *Chem. Ber.*, **104**, 150 (1971)
85. H.Schmidbaur, W.Walf. *Chem. Ber.*, **108**, 2851 (1975)
86. W.W.Schoeller, J.Niemann. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 22 (1986)
87. E.A.V.Ebsworth, D.W.H.Rankin, Z.Gasser, H.Schmidbaur. *Chem. Ber.*, **113**, 1637 (1980)
88. K.A.O. Starzewski, H.Tom Dieck, H.Bock. *J. Organomet. Chem.*, **65**, 311 (1974)
89. H.Bock. *Pure Appl. Chem.*, **44**, 341 (1975)
90. G.Fritz, W.Schick, W.Z.Honle, H.G.v.Schnering. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **511**, 95 (1984)
91. G.Fritz, U.Braun, W.Schick, W.Z.Honle, H.G.v.Schnering. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **472**, 45 (1982)
92. P.v.Raque Schleyer, A.J.Kos. *Tetrahedron*, **39**, 1141 (1983)
93. K.Issleib, R.Lindner. *Liebigs Ann. Chem.*, **699**, 40 (1966)
94. W.Malisch. *J. Organomet. Chem.*, **61**, C15 (1973)
95. H.J. Bestmann, A.Bomhard. *Angew. Chem.*, **94**, 562 (1982)
96. H. Schmidbaur, H.Stuhler. *Angew. Chem.*, **85**, 345 (1973)
97. H. Gilman, R.A.Tomasi. *J. Org. Chem.*, **27**, 3647 (1962)
98. F. Plenat. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4705 (1981)
99. H.J. Bestmann, R.Dostalek, R.Zimmermann. *Chem. Ber.*, **125**, 2081 (1992)
100. H.J.Bestmann. *Natural Product Chemistry*. (Ed. Atta-ur-Rahman). Springer-Verlag, Berlin, 1986. P.46
101. H.J.Bestmann, R.Dostalek, B.Bauroth. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 1064 (1992)
102. H.J.Bestmann, W.Haas, K.Witzhall, A.Ricci, D.Lazzari, A.Degl'Innocenti. *Liebigs Ann. Chem.*, 415 (1995)
103. A.Ricci, M.Fiorencia, A.Degl'Innocenti, G.Seconi, P.Dembech, K.Witzhall, H.J.Bestmann. *Angew. Chem.*, **97**, 1068 (1985)
104. H.J.Bestmann, K.Kumar. *Angew. Chem.*, **95**, 154 (1983)
105. H.J.Bestmann, A.B.Atygalle, J.Glasbrenner, R.Riemer, O.Vostrowsky, M.G.Constantino, G.Melikian, E.D.Morgan. *Liebigs Ann. Chem.*, 55 (1988)
106. H.J.Bestmann, R. Pichl, R.Zimmermann. *Chem. Ber.*, **126**, 725 (1993)
107. H.J.Bestmann, J.Suss, O.Vostrowsky. *Liebigs Ann. Chem.*, 2117 (1981)
108. H.J.Bestmann, T.Brosche, K.H.Koschitzky, K.Michaelis, H.Platz, K.Both, J.Suss, O.Vostrowsky, W.Knauf. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4007 (1982)
109. H.J.Bestmann, R.Dotzev, J.Manero-Alvares. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2769 (1985)
110. H.J.Bestmann, O.Vostrowsky. *Naturwissenschaften*, **669**, 457 (1982)
111. J.P.Wolf, H. Pfander. *Helv. Chim. Acta*, **69**, 1498 (1986)
112. R.H.Green, P.F.Lambeth. *Tetrahedron*, **39**, 1687 (1985)
113. H.J.Bestmann. *Proc. Symp. Karachi (Pakistan)*, **4**, 553 (1988)
114. H.Schmidbaur. *Angew. Chem.*, **95**, 980 (1983)
115. H.Schmidbaur, R.Franke. *Chem. Ber.*, **108**, 1321 (1975)
116. H.Schmidbaur, R.Franke. *Angew. Chem.*, **85**, 449 (1973)
117. W.Malisch, H.Blau, S.Voran. *Angew. Chem.*, **90**, 827 (1978)
118. W.Scharf, D.Neugebauer, U.Schubert, H.Schmidbaur. *Angew. Chem.*, **90**, 628 (1978)
119. H.Schmidbaur, W.Scharf, H.J.Fuller. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **32**, 853 (1977)
120. H.Blau, W.Malisch, S.Voran, K.Blank, K.Kruger. *J. Organomet. Chem.*, **202**, C33 (1980)
121. M.R.Churchill, F.J.Rotella, E.W.Abel, S.A.Mucklejohn. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5820 (1977)
122. M.R.Churchill, F.J.Rotella. *J. Inorg. Chem.*, **17**, 2614 (1978)
123. Y.Yamamoto, H.Schmidbaur. *J. Organomet. Chem.*, **96**, 133 (1975)
124. Y.Yamamoto, H.Schmidbaur. *J. Organomet. Chem.*, **97**, 479 (1975)
125. Y.Yamamoto. *Chem. Lett.*, 311 (1980)
126. H.A.Несмеянов, А.В.Калинин, О.А.Реутов. *Докл. АН СССР*, **195**, 98 (1970)
127. A.N.Nesmeianov, V.M.Novikov, O.A.Reutov. *J. Organomet. Chem.*, **4**, 202 (1965)
128. H.Schmidbaur, R.H.Rothlein. *Chem. Ber.*, **107**, 102 (1974)
129. M.Steiner, H.Pritzkow, H.Grutzmacher. *Chem. Ber.*, **127**, 1177 (1994)
130. D.J.Burton, R.Takei, Seyji Shin-Ya. *J. Fluorine Chem.*, **18**, 197 (1981)
131. H.Schmidbaur, G.Muller. *Monatsch. Chem.*, **111**, 1233 (1980)
132. Y.Yamamoto, H.Sugimoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 3176 (1980)
133. H.Schmidbaur, O.Gasser, T.E.Fraser, E.A.V.Ebsworth. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 334 (1977)
134. R.Sanehi, R.K.Bansal, R.C.Mehrotra. *Indian J. Chem.*, **24a**, 1031 (1985)
135. H.Schmidbaur, O.Gasser, C.Kruger, J.C.Sekutowski. *Chem. Ber.*, **110**, 517 (1977)
136. H.Schmidbaur, H.J.Fuller. *Angew. Chem.*, **88**, 541 (1976)
137. H.Schmidbaur, H.J.Fuller. *Chem. Ber.*, **110**, 3528 (1977)
138. H.Schmidbaur, G.Muller, U.Schubert, O.Orama. *Angew. Chem.*, **90**, 126 (1978)
139. G.Muller, U.Schubert. *Chem. Ber.*, **112**, 3302 (1979)
140. H.Schmidbaur, H.J.Fuller, V.Byenke, A.Franck, G.Guttner. *Chem. Ber.*, **110**, 3536 (1977)
141. M.J.Van Hamme, D.J.Burton. *J. Fluorine Chem.*, **10**, 131 (1977)
142. D.J.Burton, P.E.Greenlimb. *J. Org. Chem.*, **40**, 2796 (1975)
143. M.J.Van Hamme, D.J.Burton. *J. Organomet. Chem.*, **169**, 123 (1979)

144. R.E.Cramer, R.B.Maynard, J.C.Paw, J.W.Gilje. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3589 (1981)
145. R.E.Cramer, M.A.Bruck, F.Edelmann, D.Afzal, J.W.Gilje, H.Schmidbaur. *Chem. Ber.*, **121**, 417 (1988)
146. R.E.Cramer, J.H.Jeong, P.N.Richmann, J.W.Gilje. *Organometallics*, **9**, 1141 (1990)
147. R.C.Stevens, R.Bau, R.E.Cramer, D. Afzal, J.W.Gilje, T. Koetzle. *Organometallics*, **9**, 694 (1990)
148. R.E.Cramer, K.Panchanatheswaran, J.W.Gilje. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23**, 912 (1984)
149. R.E.Cramer, U.Engelhardt, K.T.Higa, J.W.Gilje. *Organometallics*, **6**, 41 (1987)
150. R.E.Cramer, R.B.Maynard, J.W.Gilje. *Inorg. Chem.*, **20**, 2466 (1981)
151. K.H.Dreihaupt, K.Angermaier, J.Riedl, H.Schmidbaur. *Chem. Ber.*, **127**, 1599 (1994)
152. H.Schmidbaur, R.Pichl, G.Muller. *Chem. Ber.*, **120**, 789 (1987)
153. K.A.Hughes, P.G. Dopico, M.Sabat, M.G.Finn. *Angew. Chem.*, **105**, 603 (1993)
154. W.Rice, G.B.Ansell, M.A.Modrock, S.Zentz. *Organometallics*, **2**, 154 (1983)
155. H.Schmidbaur, R.Pichl. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **40b**, 352 (1985)
156. H.Schmidbaur, R.Pichl, G.Muller. *Angew. Chem.*, **98**, 572 (1986)
157. J.Sundermeyer, K.Weber, O.Nurnberger. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1631 (1992)
158. H.Schmidbaur, R.Pichl, G.Muller. *Chem. Ber.*, **120**, 39 (1987)
159. K.I.Gell, J.Schwartz. *Inorg. Chem.*, **19**, 3207 (1980)
160. J.C.Baldwin, N.L.Keder, C.E.Strouse, W.C.Kaska. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **35**, 1289 (1980)
161. G.Erker, P.Czisch, R.Mynott. *J. Organomet. Chem.*, **334**, 91 (1987)
162. G.Erker, P.Czisch, R.Benn. *J. Organomet. Chem.*, **328**, 101 (1987)
163. G.Erker, U.Korek, L.L.Peterson. *J. Organomet. Chem.*, **355**, 121 (1988)
164. G.Erker, U.Korek, R.Schlund, C.Kruger. *J. Organomet. Chem.*, **364**, 133 (1989)
165. G.Erker, P.Czisch, C.Kruger, J.M.Wallis. *Organometallics*, **4**, 2059 (1985)
166. G.L.Crocco, J.A.Gladysz. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1154 (1986)
167. W.C.Kaska, D.K.Mitchell, R.F.Reichelderfer. *J. Organomet. Chem.*, **47**, 391 (1973)
168. H.Arzuomanian, A.Baldy, R.Lai, G.Metzger, M.L.N.Pen, M.Pierrot. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1151 (1985)
169. R.Lai. *NATO ASI. Ser. C*. **269**, 171 (1989); *Chem. Abstr.*, **112**, 98732 (1990)
170. J.Sundermeyer, K.Weber, H.Pritzkow. *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **32**, 731 (1993)
171. E.O.Fisher, A.Ruhr, F.R.Kreissl. *Chem. Ber.*, **110**, 805 (1977)
172. W.Uedelhoven, D.Neugebauer, F.R.Kreissl. *J. Organomet. Chem.*, **217**, 183 (1981)
173. W.Tam, G.Y.Lin, W.K.Wong, W.A.Kiel, J.A.Gladysz. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 141 (1982)
174. F.R.Kreissl, A.Frank, U.Schubert, T.L.Lindner, G.Huttner. *Angew. Chem.*, **88**, 649 (1976)
175. F.R.Kreissl, K.Eberl, P.Stuckler. *Angew. Chem.*, **89**, 657 (1977)
176. N.E.Kolobova, L.L.Ivanov, O.S.Zhvanko. *J. Organomet. Chem.*, **238**, 223 (1982)
177. Н.Е.Колобова, Л.Л.Иванов, О.С.Жванко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2393 (1979)
178. L.Knoll. *J. Organomet. Chem.*, **238**, 223 (1982)
179. F.R.Kreissl, P.Friedrich. *Angew. Chem.*, **89**, 553 (1977)
180. H.Blau, W.Malisch. *Angew. Chem.*, **92**, 1063 (1980)
181. W.Malisch, H.Blau, U.Schubert. *Angew. Chem.*, **92**, 1065 (1980)
182. W.Malisch, H.Blau, U.Schubert. *Chem. Ber.*, **116**, 690 (1983)
183. R.Korswagen, R.Alt, D.Spath, M.L.Ziegler. *Angew. Chem.*, **93**, 1073 (1981)
184. L.Knoll. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **33b**, 396 (1978)
185. A.Stasunik, W.Malisch. *J. Organomet. Chem.*, **247**, C47 (1983)
186. H.Blau, W.Malisch. *J. Organomet. Chem.*, **235**, C1 (1982)
187. W.C.Kaska, K.A.Ostojza Starzewski. In *Ylides and Imines of Phosphorus*. (Ed. A.W.Johnson). Wiley, New York, 1993. P.485
188. K.A.Ostojza Starzewski, H.Tom Dieck, K.D.Franz, F.Hohmann. *J. Organomet. Chem.*, **42**, C35 (1972)
189. A.Greco. *J. Organomet. Chem.*, **43**, 351 (1972)
190. L.W.Bassi, R.Scordamaglia. *J. Organomet. Chem.*, **51**, 273 (1973)
191. E.Lindner, H.Berke. *Chem. Ber.*, **107**, 1360 (1974)
192. L.Knoll. *Chem. Ber.*, **111**, 814 (1978)
193. L.Knoll. *J. Organomet. Chem.*, **152**, 311 (1978)
194. B.J. Walker. *Organophosphorus Chem.*, **23**, 277 (1992)
195. W.Malisch, H.Blau, P.Weickert, K.H.Griessmann. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **38b**, 711 (1983)
196. C.W.Creaser, C.Kaska. *Transition Met. Chem.*, **3**, 360 (1978)
197. S.Voran, H.Blau, W.Malisch, U.Schubert. *J. Organomet. Chem.*, **232**, C32 (1982)
198. K.Itoh, M.Fukui, Y.Ishii. *J. Organomet. Chem.*, **129**, 259 (1977)
199. W.C.Kaska, D.K.Mitchell, R.F.Reichelderfer, W.D.Korte. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2847 (1974)
200. S.Z.Goldberg, E.N.Duesler, K.Raymond. *Inorg. Chem.*, **11**, 1397 (1972)
201. P.Lennon, A.M.Rosan, M.Rosenblum. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8426 (1977)
202. D.L.Reger, E.C.Culbertson. *J. Organomet. Chem.*, **131**, 297 (1977)
203. P.Lennon, M.Malhavarao, A.Rosan, M.Rosenblum. *J. Organomet. Chem.*, **108**, 93 (1976)
204. B.E.Boland-Lussier, M.L.Churchill, R.P.Hughes, A.L.Rheingold. *Organometallics*, **1**, 628 (1982)
205. W.Malisch, H.Blau, S.Voran. *Angew. Chem.*, **90**, 827 (1978)
206. W.R.Fehlhammer, G.Zinner, G.Beck, J.Fuchs. *J. Organomet. Chem.*, **379**, 277 (1989)
207. L.Knoll. *J. Organomet. Chem.*, **155**, C63 (1978)
208. W.P.Fehlhammer, G.Zinner, H. Bakola-Christianopoulos. *J. Organomet. Chem.*, **331**, 193 (1987)
209. R.A. Grey, L.R. Anderson. *Inorg. Chem.*, **16**, 3187 (1977)
210. H.Schmidbaur, G.Blaschke, H.J.Fuller, H.P.Scherm. *J. Organomet. Chem.*, **160**, 41 (1978)
211. T.Costa, H.Schmidbaur. *Chem. Ber.*, **115**, 1367 (1982)
212. R.L.Lapinski, H.Yue, R.A.Grey. *J. Organomet. Chem.*, **174**, 213 (1979)
213. J.C.Baldwin, W.C.Kaska. *Inorg. Chem.*, **18**, 686 (1979)
214. W.Keyn, F.H.Kowaldt, R. Goddard, C.Kruger. *Angew. Chem.*, **90**, 493 (1978)
215. D.S.Bohle, D.Heineke, A.Tiripicchio, M.Tiripicchio, H.Vahrenkamp. *Angew. Chem.*, **102**, 938 (1990)
216. H.Schmidbaur, J.R.Mandl, A.Wohlleben-Hammer, A.Fugner. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **33b**, 1325 (1978)
217. A.Maerker. In *Organic Reaction. Vol.14*. Wiley, New York, 1965
218. Пат. 0702857 Япония; *Chem. Abstr.*, **122**, 290582f (1995)
219. Пат. 04368386 Япония; *Chem. Abstr.*, **119**, 138974 (1993)
220. N.Hussain, D.O.Morgan. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 4487 (1995)
221. D.Aparicio, J.Barlunga, I.Merino. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **77**, 186 (1993)
222. M.Lang, K.Prasad, W.Holick, J.Gosteli, I.Ernest, R.B.Woodward. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6296 (1979)
223. J.Grobe, D. Le Van, U.Althoff, G.Lange. *Chem. Ber.*, **125**, 567 (1992)
224. A.H.Cowley, F.P.Gabbai, C.J.Carrano, L.M.Mokry, M.R.Bond, G.Bertrand. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 578 (1994)
225. F.R.Kreissl, K.Eberl, W.Kleine. *Chem. Ber.*, **111**, 2451 (1978)
226. A.Alemagna, P.Del Buttero, E.Licandro, S.Majorana, A.Papagni. *Tetrahedron*, **41**, 3321 (1985)
227. A.Alemagna, P.Del Buttero, E.Licandro, A.Papagni, M.Ballabio. *Tetrahedron*, **41**, 2503 (1985)
228. H.J.Bestmann, R.Zimmermann. *Fortshr. Chem. Forsch.*, **20**, 103 (1971)
229. P.D.Croce, P.D.Buttero, E.Licandro, S.Majorana. *Synthesis*, 299 (1979)
230. P.D.Croce, A.Zamboni. *Synthesis*, 352 (1977)
231. С.Н.Конотопова, Н.Чистоклетов, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **43**, 987 (1973)
232. G.Markle. *Tetrahedron Lett.*, 807 (1961)
233. H.J.Bestmann. *Angew. Chem.*, **89**, 361 (1977)
234. A.Schmidpeter, M.Thiele. *Angew. Chem.*, **103**, 333 (1991)
235. H.Schmidbaur, W.Trönich. *Chem. Ber.*, **101**, 604 (1968)
236. K.Issleib, M.Lischewski. *J. Prakt. Chem.*, **311**, 857 (1969)
237. O.Gasser, H.Schmidbaur. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6281 (1975)
238. H.Schmidbaur, O.Gasser, M.S.Hussain. *Chem. Ber.*, **110**, 3501 (1977)

239. H.Schmidbaur, H. Noeth, G.Jochem, H.P.Schroedel, K.Karaghiosoff. *Chem. Ber.*, **128**, 179 (1995)
240. H.Schmidbaur, H. Noeth, G.Jochem, H.P.Schroedel, K.Karaghiosoff. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 931 (1995)
241. U.Kruger, H.Pritzkow, H.Grutzmacher. *Chem. Ber.*, **124**, 329 (1991)
242. A.Schmidpeter, G.Jochem. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 471 (1992)
243. A.Schmidpeter, G.Jochem, K. Karaghiosoff, C. Robl. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 1350 (1992)
244. G.Jochem, K.Karaghiosoff, C.Robl, A.Schmidpeter. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **76**, 233 (1993)
245. A.Schmidpeter, G.Jochem, M.Thiele. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **76**, 13 (1993)
246. G.Jochem, A.Schmidpeter, M. Thomann, H. Noth. *Angew. Chem.*, **106**, 708 (1994)
247. G.Grobe, de v.Duc, U.Althoff, G.Lange. *Chem. Ber.*, **125**, 567 (1992)
248. A.-M.Caminade, C.Roques, N.Dufour, D.Colombo, F.Gance, J.P.Majoral. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 6869 (1989)
249. R.Benn, R.Mynott, W.J.Richter, G. Schroth. *Tetrahedron*, **40**, 3273 (1984)
250. G.H.Jones, B.K.Hamamura, J.G.Moffatt. *Tetrahedron Lett.*, 5731 (1968)
251. K.Issleib, R.Lindner. *Liebigs Ann. Chem.*, **707**, 112 (1967)
252. M.Fieser, L.Fieser. *Reagents for Organic Synthesis. Vol.2*. Wiley, New York, 1969. P.181
253. M.S.Hussain, H.Schmidbaur. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **31**, 721 (1976)
254. H.H.Karsch. *Chem. Ber.*, **115**, 1956 (1982)
255. H.H.Karsch. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **34**, 1171 (1979)
256. H.H.Karsch. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **34**, 1178 (1979)
257. H.H.Karsch, U.Schubert, D.Neugebauer. *Angew. Chem.*, **91**, 518 (1979)
258. H.H.Karsch, B.Zimmer-Gasser, D.Neugebauer, U.Schubert. *Angew. Chem.*, **91**, 519 (1979)
259. H.Schmidbaur, S.Strunk, C.E. Zybill. *Chem. Ber.*, **116**, 3559 (1983)
260. H.Schmidbaur, H.Deshler. *Chem. Ber.*, **116**, 1386 (1983)
261. H.Schmidbaur, H.Deshler. *Chem. Ber.*, **116**, 677 (1983)
262. H.Schmidbaur, H.Deshler, B. Milewski-Mahrla. *Chem. Ber.*, **116**, 1395 (1983)
263. H.Schmidbaur, R.Herr, J.Riede. *Chem. Ber.*, **117**, 2322 (1984)
264. B.J. Walker. *Organophosphorus Chem.*, **25**, 274 (1994)
265. K. Issleib, R.Lindner. *Liebigs Ann Chem.*, **707**, 120 (1967)
266. H.Schmidbaur, U.Deschler, B.Milewski-Mahrla. *Chem. Ber.*, **116**, 1393 (1983)
267. H.Schmidbaur, P.Nusstein, G.Z.Muller. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **39**, 1456 (1984)
268. H.Schmidbaur, B.Milewski-Mahrla, G.Muller, C.Kruger. *Organometallics*, **3**, 38 (1984)
269. T.A.Mastryukova, I.M.Aladzeva, I.V.Leont'eva. *Pure Appl. Chem.*, **52**, 945 (1980)
270. T.A.Мастрюкова, И.М.Аладжева, И.В.Леонтьева, В.А.Сворень, П.В.Петровский, М.И.Кабачник. *Журн. общ. химии*, **47**, 2454 (1977)
271. T.A.Mastryukova, I.M.Aladzeva, I.V.Leont'eva, P.V.Petrovskii, E.I.Fedin, M.I.Kabachnik. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2931 (1980)
272. T.A.Мастрюкова, И.В.Леонтьева, И.М.Аладжева, П.В.Петровский, Е.И.Федин, М.И.Кабачник. *Докл. АН СССР*, **247**, 866 (1979)
273. И.М.Аладжева, И.В.Леонтьева, П.В. Петровский, Т.А.Мастрюкова. *Журн. общ. химии*, **52**, 2358 (1982)
274. H.H.Karsch. *Chem. Ber.*, **115**, 1956 (1982)
275. A.Schmidpeter, J.Stocker, K.Karaghiosoff. *Chem. Ber.*, **125**, 67 (1992)
276. A.Schmidpeter, P.Mayer, J.Stocker, K.A.Roberts, P.J.Stang. *Heteroatom. Chem.*, **2**, 569 (1991)
277. H.Schmidbaur, A.Wohlleben-Hommer. *Chem. Ber.*, **112**, 510 (1979)
278. R.W.McClard, S.A.Jackson. *Phosphorus Sulfur*, **39**, 27 (1988)
279. R.W.McClard. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2631 (1983)
280. R.Engel. *Chem. Rev.*, **77**, 349 (1977)
281. Пат. 2583974 США; *Chem. Abstr.*, **75**, 130091q (1971)
282. J.C.Tang, B.E.Tropp, R.Engel. *Tetrahedron Lett.*, 723 (1978)
283. G.H.Jones, J.G.Moffatt. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5337 (1968)
284. H.Poulen, W.Bartsch, J.Thiem. *Chem. Ber.*, **104**, 2545 (1971)
285. S.Corgano, G.Strappagnetti, E.Castagnino. *Arch. Pharm.*, **320**, 1118 (1987)
286. R.Huang, S.Deng, S.Yang. *Acta Chim. Sin.*, **1**, 64 (1989)
287. I.Ernest, J.Gostely, C.W. Greengrass, N.Holick, D.E.Jackman, H.R.Pfaendle, R.B.Woodward. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 8214 (1978)
288. I.Ernest, A.J.Main, R.B.Woodward. *Helv. Chim. Acta*, **64**, 1303 (1981)
289. R.J.Ponsford, P.M.Roberts, R.South Gate. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 847 (1979)
290. T.Hayashi, Y.Tajima, N.Takeda, S.Oida. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 2793 (1984)
291. H.L. Greenlee, F.P.Di Ninno, T.N.Salzmann. *Heterocycles*, **28**, 195 (1989)
292. P.Lombardi, G.Franceschi, F.Arcamore. *Tetrahedron Lett.*, **20**, 3777 (1979)
293. H.Onoue, M.Narisada, S.Uyeo, H.Matsumura, R.Okada, T.Yano, W.Nugata. *Tetrahedron Lett.*, **20**, 3867 (1979)
294. A.J.G.Baxter, K.H.Dickinson, P.H. Roberts, T.C.Smale, K.SouthGate. *J. Chem Soc., Chem. Commun.*, 236 (1979)
295. W.Nagata. In *Current Trends in Organic Synthesis*. (Ed. H.Nozaaki). Pergamon Press, Oxford, 1993. P.1
296. A.Alemagna, P.Del Buttero, E.Licandro, S.Maiorana. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 894 (1981)
297. A.Alemagna, P.Del Buttero, E.Licandro, S.Maiorana, R.Trave. *Tetrahedron*, **40**, 971 (1984)
298. D.J.Burton, D.G.Cox. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 650 (1983)
299. I.H. Jeong, D.J.Burton, D.J. Cox. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 3709 (1986)
300. Y.Shen, Y.Lin, Y.Xin. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 5137 (1985)
301. L.Weber, E.Lucke, U.Kolle. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **42b**, 892 (1987)
302. L.Weber, D.Wewers. *Chem. Ber.*, **118**, 541 (1985)
303. F.Ramires, I.F.Pilot, N.B. Desai, C.P.Smith, B. Hansen, N.McKelvie. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6273 (1967)
304. F.Ramires, N.B.Desai, B.Hansen, N.McKelvie. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3539 (1961)
305. R.Appel, G.Erbelding. *Tetrahedron Lett.*, **19**, 2689 (1978)
306. O.Gasser, H.Schmidbaur. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6281 (1975)
307. G.A.Bowmaker, R.Herr, H.Schmidbaur. *Chem. Ber.*, **116**, 3567 (1983)
308. H.Schmidbaur, O.Gasser. *Angew. Chem.*, **88**, 542 (1976)
309. R.Appel, R.Waid. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, 169 (1979)
310. R.Appel, U.Baumeister, F.Knoch. *Chem. Ber.*, **116**, 2275 (1983)
311. P.Dyer, O.Guerret, F.Dahan, A.Baceiredo, G.Bertrand. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2339 (1995)
312. M.Soleilhavoup, A.Baceiredo, G.Bertrand. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 1167 (1993)
313. M.Soleilhavoup, A.Baceiredo, O.Treuffer, N.Ahlrichs, M.Nieger, G.Bertrand. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10959 (1992)
314. H.Schmidbaur, U.Deschler. *Chem. Ber.*, **114**, 2491 (1981)
315. H.Schmidbaur, T.Costa, B.Milewski-Mahrla. *Chem. Ber.*, **114**, 1428 (1981)
316. H.Schmidbaur, T.Costa. *Chem. Ber.*, **114**, 3063 (1981)
317. H.Schmidbaur, T.Costa. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **37b**, 677 (1982)
318. A.Wohleban, H.Schmidbaur. *Angew. Chem.*, **89**, 428 (1977)
319. R.Appel, F.Knoll, H.Sholer, H.D.Wihler. *Angew. Chem.*, **88**, 769 (1976)
320. H.Schmidbaur, R.Herr, C.E.Zybill. *Chem. Ber.*, **117**, 3374 (1984)
321. H.J.Bestmann, W.Kloeters. *Angew. Chem.*, **89**, 55 (1977)
322. F.Ramirez, N.McKelvie. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5829 (1957)
323. C.N.Matthews, G.H.Birum. *Tetrahedron Lett.*, 5707 (1966)
324. C.N.Matthews, G.H.Birum. *Acc. Chem. Res.*, **2**, 373 (1969)
325. G.H.Birum, C.N.Matthews. *Chem. Ind.*, **120**, 653 (1968)
326. K.W.Ratts, D.B.Partos. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6112 (1969)
327. H.Schmidbaur, C.E.Zybill, D.Neugebauer. *Angew. Chem.*, **94**, 321 (1982)
328. H.J.Bestmann, W.Kloeters. *Tetrahedron Lett.*, **19**, 3343 (1978)
329. H.J.Bestmann, W.Kloeters. *Tetrahedron Lett.*, **18**, 79 (1977)
330. H.Schmidbaur, O.Gasser, C.Kruger, J.C.Sekutowski. *Chem. Ber.*, **110**, 3517 (1977)
331. H.Schmidbaur, O.Gasser, H.S.Hussain. *Chem. Ber.*, **110**, 3501 (1977)
332. A.Schier, H.Schmidbaur. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **37**, 1518 (1982)

333. H.Schmidbaur, C.E.Zybill, G.Muller, C.Kruger. *Angew. Chem.*, **95**, 753 (1983)
334. C. Glidewell. *J. Organomet. Chem.*, **159**, 23 (1978)
335. W.C.Kaska, R.F.Reichelderfer. *J. Organomet. Chem.*, **78**, 47 (1974)
336. E.A.Ebsworth, T.E.Fraser, D.W.H.Rankin, O.Gasser, H.Schmidbaur. *Chem. Ber.*, **110**, 3508 (1977)
337. H.Schmidbaur, G.Hasslberger, U.Deschler. *Angew. Chem.*, **91**, 437 (1979)
338. H.Lumbroso, J.Cure, H.J.Bestmann. *J. Organomet. Chem.*, **161**, 347 (1978)
339. U.Schubert, C.Kappenstein, B.Milewski-Mahrle, H.Schmidbaur. *Chem. Ber.*, **114**, 3070 (1981)
340. H.Schmidbaur, T.Costa, B.Milewski-Mahrle, U.Schubert. *Angew. Chem.*, **92**, 557 (1980)
341. J.I.Zink, W.Kaska. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7510 (1973)
342. J.I.Zink. *Acc. Chem. Res.*, **11**, 289 (1978)
343. G.E.Hardy, J.C.Baldwin, J.I.Zink, W.C.Kaska, P.H.Liu, L.Dubois. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3552 (1977)
344. A.T.Vincent, P.J.Wheatley. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 617 (1972)
345. G.E.Hardy, J.I.Zink, W.C.Kaska, J.C.Baldwin. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 8001 (1978)
346. L.Horner, H.Oediger. *Chem. Ber.*, **91**, 437 (1958)
347. О.И.Колодяжный, Л.И.Шевчук, В.П.Кухарь. *Журн. общ. химии*, **47**, 723 (1977)
348. A.M.Van Lensen, B.A.Reith, A.J.W.Jedema, J.Strating. *Rec. Trav. Chim.*, **91**, 37 (1972)
349. О.И.Колодяжный. *Журн. общ. химии*, **47**, 2390 (1977)
350. L.Hadjiaroglous, A.Varuoglis. *Synthesis*, 913 (1988)
351. B.A.J.Strating, A.M.Van Lensen. *J. Org. Chem.*, **39**, 2728 (1974)
352. Н.А.Несмеянов, С.Т.Жутликова, О.А.Реутов. *Докл. АН СССР*, **151**, 856 (1963)
353. A.M.Hamid, Trippett. *J. Chem. Soc., C*, 1612 (1968)
354. R.Galli. *J. Org. Chem.*, **52**, 5349 (1987)
355. H.Saikashi, S.Nakamura. *Yakugaku Zasshi*, **88**, 1039 (1968); *Chem. Abstr.*, **70**, 11435 (1969)
356. T.Mukaijama, S.Fukuyama, T.Kumamoto. *Tetrahedron Lett.*, 3787 (1968)
357. H.Saikashi, S.Nakamura. *Yakugaku Zasshi*, **88**, 715 (1968); *Chem. Abstr.*, **69**, 106824 (1968)
358. A.L.Braga, J.V.Comassetto, N.Petragnani. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 1111 (1984)
359. E.Zbiral, H.Hengstenberger. *Liebigs Ann. Chem.*, **721**, 121 (1969)
360. E.Vilsmaier, W.Sprugel, W.Boehm. *Synthesis*, 431 (1971)
361. D.M.Lemal, E.M.Banitt. *Tetrahedron Lett.*, 245 (1964)
362. M.Nitsche, D.Seebach, A.Beck. *Chem. Ber.*, **111**, 3644 (1978)
363. A.W.Hoffmann. *Liebigs Ann. Chem. Suppl.*, 1 (1861)
364. R.A.Aitken, S.V.Raut, O.Ferguson. *Tetrahedron*, **48**, 450 (1992)
365. R.A.Aitken, L.Hill, T.Massil. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **109**, 593 (1996)
366. N.I.Tyrshkin, A.I.Konovalov, V.V.Gavrilov, N.A.Polezhaeva. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **109**, 553 (1996)
367. T.K.Hansen, M.R.Bryce, J.A.R.Havard, D.S.Mutit. *J. Org. Chem.*, **59**, 5324 (1994)
368. A.S.Benahmed-Gasmi. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 2131 (1993)
369. M.Salle, P.Prere, A.Gorgues, M.Jubault. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **74**, 473 (1993)
370. M.Sato, N.C.Gonnella, M.P.Cava. *J. Org. Chem.*, **44**, 930 (1979)
371. M.R. Bryce, A.J.Moore, D.J.Ando. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 320 (1991)
372. T.Nozdryn, H.Schenk, H.Ahlbrecht. *Angew. Chem.*, **79**, 242 (1967)
373. J.Gosselck, H.Schenk, H.Ahlbrecht. *Angew. Chem.*, **79**, 242 (1967)
374. N.Petragnani, R.Rodriguez, J.V.Comassetto. *J. Organomet. Chem.*, **114**, 281 (1976)
375. N.Petragnani, J.V.Comassetto, R.Rodriguez, T.J.Brockson. *J. Organomet. Chem.*, **124**, 1 (1977)
376. G.Saleh, T.Minami, Y.Ohshiro, T.Agawa. *Chem. Ber.*, **112**, 355 (1979)
377. T.Minami, Y.Umez, S.Shikita. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3724 (1989)
378. T.Minami, H.Sako, T.Ikehira. *J. Org. Chem.*, **48**, 2569 (1983)
379. T.Minami, S.Shikita, S.So. *J. Org. Chem.*, **53**, 2937 (1988)
380. Н.Н.Мадресьева, Р.А.Канджециан. *Журн. общ. химии*, **44**, 1708 (1974)
381. Y.Yamamoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3053 (1986)
382. G.Wittig, W.Boll, K.H.Kruck. *Chem. Ber.*, **95**, 2514 (1962)
383. E.J.Corey, M.A.Tius. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 3535 (1980)
384. H.Iio, T.Mizobuchi, T.Tokoroyama. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 2379 (1987)
385. D.R.Coulson. *Tetrahedron Lett.*, 3323 (1964)
386. E.Anders., T.Clark, T.Gassner. *Chem. Ber.*, **119**, 1350 (1986)
387. О.И.Колодяжный, В.П.Кухарь. *Журн. орг. химии*, **13**, 275 (1977)
388. О.И.Колодяжный. *Журн. общ. химии*, **49**, 104 (1979)
389. О.И.Колодяжный. *Журн. общ. химии*, **49**, 2458 (1979)
390. О.И.Колодяжный. *Журн. общ. химии*, **46**, 2386 (1976)
391. O.I.Kolodiaznyi. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 499 (1982)
392. О.И.Колодяжный. *Журн. общ. химии*, **52**, 1538 (1982)
393. A.I.Speziale, K.W.Ratts. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5603 (1965)
394. A.M.Van Lensen, A.J.W.Jedema, J.Strating. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 440 (1968)
395. A.L.Braga, J.V.Comassetto, N.Petragnani. *Synthesis*, 240 (1984)
396. R.A.Aitken, M.J.Drysdale, A.Ford. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **75**, 31 (1993)
397. R.A.Aitken. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1699 (1993)
398. R.A.Aitken, M.J.Drysdale. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 31 (1991)
399. S.Miyamo, Y.Izumi, K.Fujii. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 1197 (1979)
400. M.Yamagiya, K.Kaneko, T.Kaji. *Tetrahedron Lett.*, **20**, 1761 (1979)
401. S.Hibino, A.Tyonari, T.Ghoshi, E.Sugino. *Heterocycles*, **35**, 441 (1993)
402. K.Schonauer, E.Zbiral. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 573 (1983)
403. H.B.Nielsen, J.Thomsen, K.S.G.Torsel. *Tetrahedron*, **50**, 7543 (1994)
404. D.Seyferth, K.R.Wurtkhorn, T.F.O.Lim, D.J.Sepelak. *J. Organomet. Chem.*, **181**, 293 (1979)
405. I.Flemming, I.Paterson. *Synthesis*, 446 (1979)
406. H.Iio, T.Mizobuchi, M.Tsukamoto, T.Tokoroyama. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 6373 (1986)
407. H.Iio, M.Ishii, M.Tsukamoto, T.Tokoroyama. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 5965 (1988)
408. M.Tsukamoto, H.Iio, T.Tokoroyama. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 4471 (1985)
409. M.Tsukamoto, H.Iio, T.Tokoroyama. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4561 (1987)
410. M.Tsukamoto, H.Iio, T.Tokoroyama. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 880 (1986)
411. S.Danishefski, K.Nagasawa, N.Wang. *J. Org. Chem.*, **40**, 1989 (1975)
412. S.Danishefski, M.P.DeNinno, G.B.Phillips, R.E.Zelle, P.A.Lartey. *Tetrahedron*, **42**, 2809 (1986)
413. C.Reichard, E.U.Wurtheim. *Synthesis*, 604 (1973)
414. G.A.Wheaton, D.J.Burton. *J. Org. Chem.*, **48**, 917 (1983)
415. E.J.Corey, K.Navasaka, M.Shibasaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6417 (1976)
416. K.B.Becker. *Tetrahedron*, **36**, 1717 (1980)
417. E.Vogel, R.Feldmann, H.Duwel. *Angew. Chem.*, **84**, 207 (1972)
418. M.Rabinovitz, A.Gazit, E.D.Bergman. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1430 (1970)
419. M.Rabinovitz, I.Wilner, A.Gamliel. *Tetrahedron*, **35**, 667 (1979)
420. P.J.Garatt, A.B.Holmes, F.Sondheimer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 947 (1971)
421. В.В.Тюленева, Е.М.Рохлин, И.Л.Кнуляц. *Успехи химии*, **50**, 522 (1981)
422. A.J.Speziale, K.W.Ratts. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 854 (1962)
423. D.J.Burton, H.C.Krutzsch. *J. Org. Chem.*, **35**, 2125 (1970)
424. D.J.Burton, H.C.Krutzsch. *Tetrahedron Lett.*, 71 (1968)
425. D.Seyferth, S.O.Grim, T.O.Read. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1617 (1961)
426. G.Wittig, M.Schlosser. *Chem. Ber.*, **94**, 1373 (1961)
427. Z.X.Phang, M.Schlosser. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 1925 (1993)
428. M.Makosza, M.Wawrzyniewicz. *Tetrahedron Lett.*, 4659 (1969)
429. R.Galli, L.Scaglioni, O.Palla. *Tetrahedron*, **40**, 1523 (1984)
430. R.A.Moss, P.G.Pielkiewicz. *Synthesis*, 209 (1973)
431. F.E.Herkes, D.J.Burton. *J. Org. Chem.*, **32**, 311 (1967)
432. D.J.Burton, F.E.Herkes. *J. Org. Chem.*, **33**, 1854 (1968)
433. D.J.Burton, E.A.Zawistowski. *J. Fluorine Chem.*, 247 (1971)
434. K.J.Klabunde, D.J.Burton. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 820 (1972)
435. H.Yamanaka, T.Ando, W.Funasaka. *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, **41**, 756 (1968)

436. S.A.Fuqua, W.G.Duncan, R.M.Silverstein. *J. Org. Chem.*, **30**, 2543 (1965)
437. S.A.Fuqua, W.G.Duncan, R.M.Silverstein. *Tetrahedron Lett.*, 521 (1965)
438. S.A.Fuqua, W.G.Duncan, R.M.Silverstein. *Tetrahedron Lett.*, 1461 (1964)
439. D.J.Burton, J.L.Hahnfeld. *Fluorine Chem. Rev.*, **8**, 119 (1977)
440. J.M.J.Tronchet, D.Schwartzbach, F.Bardalat-Ray. *Carbohydr. Res.*, **46**, 9 (1976)
441. A.Thenappan, D.J.Burton. *J. Org. Chem.*, **56**, 273 (1991)
442. G.M.Pilling, F.Sondheimer. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1970 (1971)
443. R.Appel, W.Morbach. *Angew. Chem.*, **89**, 203 (1977)
444. G.Stark, K.Zhao. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 2173 (1989)
445. B.A.Clement, R.L.Soulen. *J. Org. Chem.*, **41**, 556 (1976)
446. R.Appel, H.Veltmann. *Tetrahedron Lett.*, 399 (1977)
447. D.J.Burton, P.E.Greenlimb. *J. Fluorine Chem.*, **3**, 447 (1973)
448. M.Schlosser. *Tetrahedron*, **34**, 3 (1978)
449. D.Seyferth, J.S.Fogel, J.K.Heeren. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 307 (1964)
450. D.J.Burton, D.G.Naay. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8467 (1973)
451. D.Seyferth, J.K.Heeren, S.O.Grim. *J. Org. Chem.*, **26**, 4783 (1961)
452. M.J.Van Hamme, D.J.Burton. *J. Fluorine Chem.*, **10**, 131 (1977)
453. M.J.Van Hamme, D.J.Burton. *J. Fluorine Chem.*, **13**, 407 (1979)
454. M.Meisel. In *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*. (Eds M.Regitz, O.J.Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990
455. R.Appel, H.D.Wihler. *Chem. Ber.*, **111**, 2054 (1978)
456. M.J.Van Hamme, D.J.Burton. *J. Organomet. Chem.*, **169**, 123 (1979)
457. W.G.Salmond. *Tetrahedron Lett.*, 1239 (1977)
458. W.G.Taylor. *Synthesis*, 554 (1980)
459. T.N.Wheeler. *J. Org. Chem.*, **49**, 706 (1984)
460. P.Vinczer, S.Struhar, L.Novak, C.Czantay. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 683 (1992)
461. K.H.Holm, E.A.Mohamed, C.Skatteboel. *Acta Chem. Scand.*, **47**, 500 (1993)
462. F.Camps, J.Coll, G.Fabrias. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 3387 (1983)
463. M.Auguste, P.Jubault, C.Feasson, N.Collignon. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **77**, 176 (1993)
464. D.G.Cox, D.J.Burton. *J. Org. Chem.*, **53**, 366 (1988)
465. D.J.Burton, H. Ju Jeong. *J. Fluorine Chem.*, **62**, 259 (1993)
466. W.B.Motherwell, M.J.Tozer, B.C.Ross. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1437 (1989)
467. A.J.Speciale, K.W.Ratts. *J. Org. Chem.*, **28**, 465 (1963)
468. R.Amos. *J. Org. Chem.*, **50**, 1311 (1985)
469. H.J.Bestmann, R.Armsen. *Synthesis*, 590 (1970)
470. K.Yomagata, M.Takaki, M.Yamazaki. *Liebigs Ann. Chem.*, 1109 (1992)
471. X.Y.Li, J.S.Hu. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 6317 (1987)
472. M.Shlosser, M.Zimmermann. *Synthesis*, 75 (1969)
473. О.И.Колодяжный, Д.Б.Голохов. *Журн. общ. химии*, **59**, 2454 (1989)
474. О.И.Колодяжный. *Журн. общ. химии*, **59**, 330 (1989)
475. R.M.Moriarty, I.Prakash, O.Prakash, W.Freeman. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6082 (1984)
476. O.I.Kolodiazhnyi, D.B.Golokhov, S.N.Ustenko. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **51/52**, 734 (1990)
477. O.I.Kolodiazhnyi. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **49**, 239 (1990)
478. О.И.Колодяжный, Л.И.Шевчук, В.П.Кухарь. *Журн. общ. химии*, **47**, 723 (1977)
479. I.F.Lucenko. *Z. Chem.*, **24**, 345 (1984)
480. R.Appel, M.Huppertz, A.Westerhaus. *Chem. Ber.*, **116**, 114 (1983)
481. G.Fritz, U.Braun, W.Schick. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **472**, 45 (1981)
482. G.Fritz, W.Schick. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **511**, 95 (1984)
483. G.Fritz, W.Schick. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **511**, 108 (1984)
484. D.A.Dixon, B.E.Smart. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7172 (1986)
485. H.H.Francel, R.C.Pellow, L.C.Allen. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3723 (1988)
486. D.J.Burton, D.Naay, R.M.Flynn, B.E.Smart, D.R.Britelli. *J. Org. Chem.*, **48**, 3616 (1983)
487. Y.Bessard, M.Schlosser. *Tetrahedron*, **47**, 7323 (1991)
488. А.А.Григоренко, М.И.Шевчук, А.В.Домбровский. *Журн. общ. химии*, **36**, 1121 (1966)
489. O.I.Kolodiazhnyi, D.B.Golokhov, I.E.Boldeskul. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 2445 (1989)
490. Г.Н.Койдан, В.А.Олейник, А.П.Марченко, А.М.Пинчук. *Журн. общ. химии*, **57**, 2794 (1987)
491. О.И.Колодяжный, Д.Б.Голохов. *Журн. общ. химии*, **58**, 2801 (1988)
492. О.И.Колодяжный, Д.Б.Голохов. *Журн. общ. химии*, **58**, 2454 (1988)
493. О.И.Колодяжный, Д.Б.Голохов. *Журн. общ. химии*, **58**, 491 (1988)
494. L.J.P. Van Amsterdam, J.Lugtenburg. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 946 (1982)
495. K.J.Klabunde, D.J.Burton. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 820 (1972)
496. G.Kobrich, D.Merkel, K.W.Thiem. *Chem. Ber.*, **105**, 1683 (1972)
497. E.J.Corey, P.L.Fuche. *Tetrahedron Lett.*, 3769 (1972)
498. L.F.Czabo, P.Tetenyl. *React. Polym. Ion. Exch. Sorbents.*, **8**, 193 (1988)
499. E.Zbiral, H.Hengstenberger. *Liebigs Ann. Chem.*, **721**, 121 (1969)
500. H.J.Bestmann, H.C.Rippel, R.Dostalek. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 5261 (1989)
501. H.J.Bestmann, A.Bomhard. *Angew. Chem.*, **94**, 562 (1982)
502. O.I.Kolodiazhnyi. *Tetrahedron*, **52**, 1855 (1996)
503. I.Paterson, C.Cowden, C.Watson. *Synlett*, 209 (1996)
504. M.Seki, K.Kondo, T.Iwasaki. *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1*, 3 (1996)
505. G.Jochem, A.Schmidpeter, H.Nothe. *Chem. Eur. J.*, **2**, 221 (1996)
506. H.Pucknat, J.Grobe, D.Le Van, B.Brosch, M.Hegemann, B.Krebs, M.Lage. *Chem. Eur. J.*, 208 (1996)
507. H.J.Cristau, M.Taillefer, J.P.Urbani, A.Fruchier. *Tetrahedron*, **52**, 2005 (1996)
508. R.P.Clausen, J.Becker. *Tetrahedron*, **52**, 3171 (1996)

METHODS OF PREPARATION AND APPLICATION IN ORGANIC SYNTHESIS OF C-SUBSTITUTED PHOSPHORUS YLIDES

O.I.Kolodiazhnyi

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrol Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
1, Ul.Murmanskaya, 253094 Kiev, Ukraine, Fax +0038(044)543-5152*

Published data on the methods of preparations and application in organic synthesis of phosphorus ylides containing atoms of various elements at the carbon atom of the P=C group are systematised and generalised.

Bibliography — 508 references.

Received 28th February 1996