

Фосфин в синтезе фосфорорганических соединений

Б.А.Трофимов, С.Н.Арбузова, Н.К.Гусарова

Иркутский институт химии Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1, факс (395) 239–6046

Впервые в полном объеме обобщены, систематизированы и проанализированы литературные данные по синтезу фосфорорганических соединений с использованием фосфина.

Библиография — 211 ссылок.

Оглавление

I. Введение	240
II. Фосфин в реакциях замещения	240
III. Фосфин в реакциях присоединения	243
IV. Другие реакции фосфина с органическими соединениями	250
V. Заключение	250

I. Введение

Фосфин используется в химии органических соединений фосфора для формирования связи С–Р и синтеза органических и элементоорганических фосфинов, в том числе функционализированных, являющихся важными вспомогательными реагентами, строительными блоками, полупродуктами, а также лигандами для металлокомплексных катализаторов, экстрагентами и антипириенами.^{1–11}

Обладая разносторонней реакционной способностью, фосфин реагирует с различными классами органических соединений (окислителями, органигалогенидами, алкенами, алкинами, альдегидами, кетонами, оксиранами, тиранами, аминами, спиртами, эфирами, организованными цианатами и др.) как с переходом в четырехкоординированное состояние, так и по схемам замещения – присоединения в условиях основного и кислотного катализа, а также радикального инициирования.

Интерес к химии фосфина не ослабевает, хотя, по нашему мнению, он заслуживает более пристального внимания. Известные методы получения органических соединений фосфора с применением фосфина продолжают развиваться и совершенствоваться, одновременно разрабатываются новые подходы к его использованию в синтезе фосфорорганических соединений (например, с применением сверхоснов-

ных суспензий типа гидроксид щелочного металла – высокополярный негидроксильный растворитель^{6, 7, 12} или межфазного катализа^{6, 7, 12}).

В последние годы особенно активно исследуются нуклеофильные реакции фосфина с органигалогенидами,^{12, 13} а также с электрофильными арил(гетарил)алкенами^{14–20} и -алкинами^{21–23} в сверхосновных системах,⁷ позволяющие получать первичные, вторичные и третичные фосфины селективно и с высоким выходом. Большинство этих реакций реализуется в мягких условиях при атмосферном давлении фосфина. Этому немало способствует разработка удобного метода генерирования фосфина из красного фосфора и гидроксида щелочного металла в водно-органической среде.¹⁴

Хотя химии органических фосфинов посвящено значительное число не только обзоров,^{10, 11, 24, 25} но и монографий,^{1, 9, 25} реакции фосфина с органическими соединениями представлены в них весьма ограниченно и фрагментарно. Об отдельных реакциях фосфина можно прочитать в монографиях^{1, 2, 9} и учебниках (см., например,²⁵). Наиболее полно (но неисчерпывающе) литературные данные об использовании фосфина в синтезе фосфорорганических соединений, опубликованные до 1961 г., обсуждены в небольшом (13 стр.) обзоре³, библиография которого содержит 70 ссылок. В обзоре¹¹, посвященном α -гидроксиалкилфосфинам и -фосфиноксидам, подробно рассмотрены реакции PH_3 и органических фосфинов с карбонильными соединениями.

Настоящий обзор, в котором впервые систематически и в полном объеме представлены и проанализированы данные о методах синтеза фосфорорганических соединений на основе фосфина, призван помочь читателю не только получить сведения общего характера, но и найти информацию по конкретным реакциям фосфина и его органических производных.

II. Фосфин в реакциях замещения

1. Алкилирование фосфина

а. Алкилирование органическими галогенидами

По патентным данным,^{26–29} парофазное (210–280°C) каталитическое алкилирование фосфина алкилгалогенидами при-

Б.А.Трофимов. Член-корреспондент РАН, директор ИриХ СО РАН. Телефон: (395)246–1411, e-mail: bat@acet.irkutsk.su

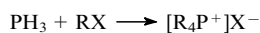
С.Н.Арбузова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории неперехватных гетероатомных соединений того же института. Телефон: (395)246–1931.

Н.К.Гусарова. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (395)246–6436.

Область научных интересов авторов: органический синтез на основе ацетиленов; химия ненасыщенных халькогенидов, фосфорорганических и гетероциклических соединений; механизмы реакций присоединения к тройной и двойной связям, соседствующим с гетероатомами и функциональными группами; прототропные и сигматропные перегруппировки неперехватных гетероатомных систем.

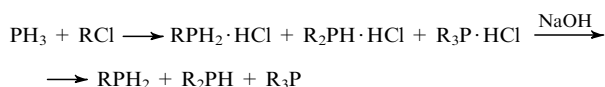
Дата поступления 11 июня 1998 г.

водит к галогенидам алкилфосфония, строение которых зависит от соотношения исходных реагентов. В качестве катализаторов используют активированный уголь, Pt, Pd и Au на носителях (Al_2O_3 , SiO_2). При использовании избытка алкилгалогенида по отношению к фосфину ($210\text{--}280^\circ\text{C}$, 11 атм, 85 ч, активированный уголь) были получены галогениды тетраалкилфосфония (выход до 83%).^{26,27}



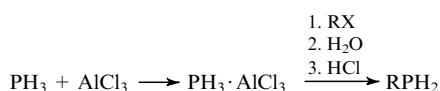
$\text{R} = \text{Alk}(\text{C}_1\text{--C}_4)$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

Взаимодействие фосфина с алкилхлоридами в эквимольном соотношении (280°C , 5 сут, активированный уголь) приводит к смеси хлоридов моно-, ди- и триалкилфосфония (основным продуктом является хлорид моноалкилфосфония), которые действием водного раствора NaOH превращены в соответствующие фосфины.²⁸



$\text{R} = \text{Alk}, \text{cyclo-Alk}, \text{PhCH}_2$.

Фосфин в виде комплекса, образующегося при нагревании ($70\text{--}80^\circ\text{C}$) эквимольных количеств PH_3 и AlCl_3 , взаимодействует с алкилгалогенидами,^{30–31} циклоалкилгалогенидами³⁰ и адамантилбромидом,³² давая в результате последующей обработки реакционной смеси ледяной водой и HCl первичные фосфины с выходами 15–83%. При использовании алкилиодидов фосфорилирование осложняется побочными процессами. Вовлечь в эту реакцию арилгалогениды не удалось.³⁰

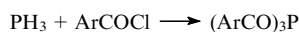


$\text{R} = \text{Alk}(\text{C}_4\text{--C}_6)$ (37–64%), $\text{Alk}(\text{C}_8\text{--C}_{18})$ (62–83%), cyclo-Alk (15–28%); $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

Следует отметить, что даже при избытке алкилгалогенида его взаимодействие с комплексом $\text{PH}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ протекает как моноалкилирование; образование незначительных количеств вторичных фосфинов было зарегистрировано лишь для низших алкилгалогенидов.³⁰

Взаимодействие фосфина с алкилгалогенидами в условиях реакции Фриделя – Крафта протекает, по-видимому, по карбокатионному механизму. Об этом, в частности, свидетельствует образование из додецилбромида и комплекса $\text{PH}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ смеси первичных фосфинов, являющихся, как предполагают,³¹ структурными изомерами додецилфосфина.

Реакция фосфина с галогенангидридами ароматических карбоновых кислот в сухом пиридине протекает с образованием трис(ароил)фосфинов.^{33–35}



$\text{Ar} = \text{Ph}$,³³ 3- MeC_6H_4 , 4- MeC_6H_4 , $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$, $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$.^{33–35}

б. Алкилирование спиртами, эфирами и аминами

Имеются патентные данные^{36–38} о получении алкилфосфинов высокотемпературным каталитическим алкилированием фосфина спиртами,³⁶ простыми эфирами³⁶ и аминами.^{37,38}

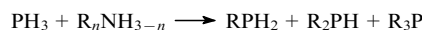
Так, алифатические и циклоалифатические первичные и вторичные фосфины образуются с хорошим выходом при взаимодействии фосфина ($200\text{--}300^\circ\text{C}$, атмосферное давление) со спиртами и эфирами в присутствии дегидратированных природных и синтетических алюмосиликатов металлов или цеолитов разных марок с порами, проницаемыми для

моно- и диорганилфосфинов и непроницаемыми для триорганилфосфинов.³⁶



$\text{R} = \text{Alk}, \text{cyclo-Alk}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{Alk}$.

Предложен способ получения первичных, вторичных и третичных алкилфосфинов нагреванием фосфина ($150\text{--}400^\circ\text{C}$, давление до 2 атм) с аминами в присутствии катализатора (активированный уголь, хромит меди, металлы I или VIII побочных групп).³⁷



$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$; $n = 1\text{--}3$.

Фосфин можно алкилировать в этих условиях также и смесями аминов с галогеноводородами и (или) алкилгалогенидами, т.е. соответствующими солями аммония.³⁸

2. Реакции фосфид-ионов с органическими галогенидами

В присутствии сильных оснований фосфин образует фосфид-ионы, которые реагируют с органилгалогенидами по схеме нуклеофильного замещения, давая первичные и вторичные фосфины. В качестве основания для этих реакций были использованы такие системы и реагенты как щелочной (или щелочноземельный) металл – органический растворитель (или жидкий аммиак), металлоорганические соединения (трифенилметилнатрий, фенил- и бутиллитий), а также сильные основания, генерируемые из гидроксидов щелочных металлов в полярных негидроксильных растворителях или в условиях межфазного катализа.

а. Реакции фосфидов металлов

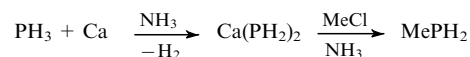
Фосфорилирование органилгалогенидов системой фосфин – щелочной (или щелочноземельный) металл приводит преимущественно к первичным фосфинам.^{1,2,39–45} В реакцию вступают алкилгалогениды,^{39–41} арилгалогениды,^{1,42} аминоалкилгалогениды,⁴³ натриевые соли галогенкарбоновых кислот,^{44,45} дигалогеналканы.^{41,46–49} Процесс проводят в органическом растворителе или жидком аммиаке с использованием стехиометрических количеств реагентов.

Так, алкилфосфины и аллилфосфин получены с хорошим выходом (55–78%) однореакторным методом, включающим взаимодействие натрия, предварительно диспергированного в гексаметилфосфотриамиде (ГМФА), с фосфином с последующим добавлением алкилгалогенидов к раствору образующегося дигидрофосфида натрия.⁴⁰

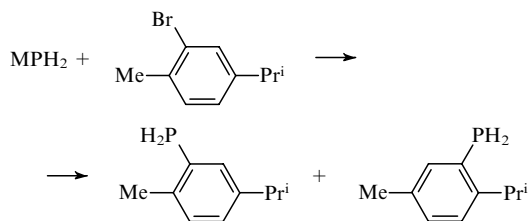


$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

Замена в этом процессе металлического натрия на металлический кальций, а ГМФА на жидкий аммиак позволяет повысить эффективность фосфорилирования и получить из метилхлорида и фосфина метилфосфин с выходом 87%.⁴¹

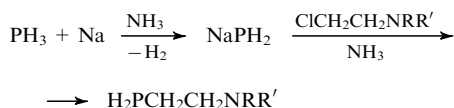


Сообщалось о возможности вовлечения в реакцию с фосфидами щелочных металлов арилгалогенидов.^{1,42} Так, фосфид калия, полученный из фосфина и калия в жидком аммиаке, медленно реагирует с бром- и иодбензолом, давая фенилфосфин.¹ Образование смеси (5-изопропил-2-метилфенил)фосфина и (2-изопропил-5-метилфенил)фосфина наблюдается при взаимодействии 2-бром-4-изопропил-1-метилбензола с фосфидом натрия или лития в кипящем эфире.⁴²



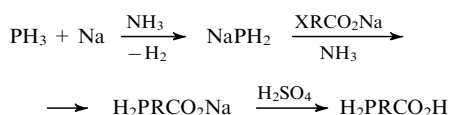
M = Li, Na.

Система фосфин–натрий–жидкий аммиак была успешно использована при фосфорилировании аминоктилгалогенидов⁴³ и галогенкарбоновых кислот^{44,45} с целью синтеза соответствующих функционализированных первичных фосфинов. Так, из (2-*R,R'*-аминоэтил)хлорида и фосфина были получены (2-*R,R'*-аминоэтил)фосфины с выходом 54–70%.⁴³



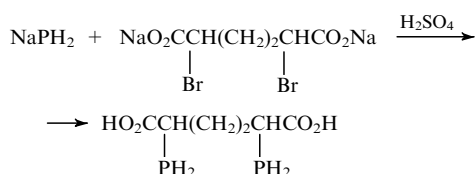
R, R' = H, Et.

При действии фосфина на натриевые соли галогенкарбоновых кислот в системе натрий–жидкий аммиак с последующей обработкой реакционной смеси разбавленной серной кислотой образуются 1- и 2-карбоксиалкилфосфины с выходом 70–85%.^{44,45}

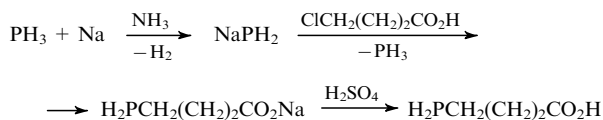


R = CH₂, CHMe, CHEt, CMe₂, CH₂CH₂; X = Cl, Br.

Из 2,5-дибромадипината натрия в этих условиях была получена 2,5-дифосфиноадипиновая кислота в виде смеси рацемической и мезоформы в соотношении 45 : 55.⁴⁴

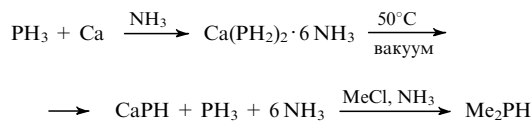


На примере получения 3-карбоксипропилфосфина из 4-хлормасляной кислоты показано, что не только соли, но и сами кислоты могут эффективно взаимодействовать с фосфином и избытком натрия в жидком аммиаке.⁴⁴

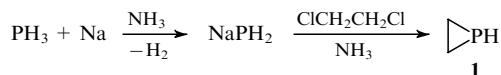


Таким образом, металлизирование фосфина щелочным или щелочноземельным металлом и последующая обработка фосфида органилгалогенидом позволяет получать с высоким выходом первичные фосфины различного строения.^{40,41,43–45} В то же время данный подход практически не используется для синтеза диорганилфосфинов, по-видимому, из-за трудности образования дизамещенных металлопроизводных при металлизировании фосфина.¹ Кратко сообщалось лишь о получении диметилфосфина с невысо-

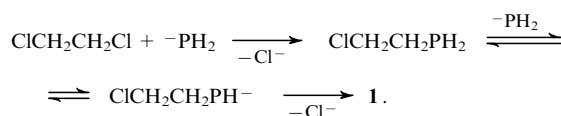
ким выходом (33%) обработкой метилхлоридом гидрофосфида кальция в жидком аммиаке.⁴¹



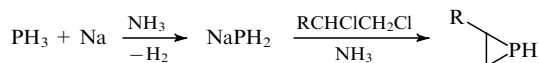
Дигалогеналканы фосфорилируются системой PH₃–щелочной металл–жидкий аммиак, образуя в зависимости от длины алкиленовой цепи либо циклические фосфины, либо их смеси с первичными алкилендифосфинами. Основным продуктом реакции 1,2-дихлорэтана с дигидрофосфидом натрия в жидком аммиаке является фосфиран (1) (выход 74%).^{47–49}



Согласно работе⁴⁷, циклизация идет по схеме:

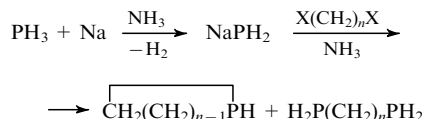


В тех же условиях из соответствующих 1,2-дихлоралканов синтезированы метил- и этилфосфираны (выход 30 и 25% соответственно).⁴⁰



R = Me, Et.

α,ω-Дигалогеналканы с числом метиленовых звеньев *n* ≥ 3 фосфорилируются фосфином в системе натрий–жидкий аммиак с одновременным образованием как циклических вторичных фосфинов, так и алкилендифосфинов.^{48,49}



X = Cl, Br; *n* = 3–7.

Из 1,4-дихлорбутана в этих условиях получена смесь фосфолана и 1,4-дифосфинобутана (выход каждого продукта 47%).⁴⁸

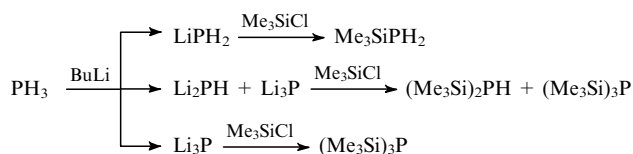
С тем же успехом металлизирование фосфина может быть проведено некоторыми металлоорганическими соединениями, например, трифенилметилнатрием,¹ фенол-^{1,50,51} и бутиллитием.⁵²

Так, при быстром пропускании фосфина через диэтиловый эфир с одновременным добавлением в этот раствор фениллития образуется дигидрофосфид лития, дальнейшая обработка которого органилгалогенидом дает первичные фосфины с выходом 65–75%.⁵⁰



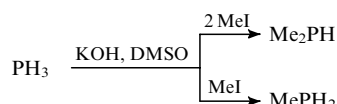
R = Et, Prⁿ, Bu^t, PhCH₂; X = Cl, Br.

Из бутиллития и фосфина в зависимости от соотношения реагентов образуется литийфосфид, трилитийфосфид или его смесь с дилитийфосфидом. Реакции этих фосфидов с триметилхлорсиланом при 0–10°C привели к триметилсиллфосфину (выход 30%), смеси бис- и трис(триметилсилл)фосфинов (выход 35 и 24% соответственно) или трис(триметилсилл)фосфину (выход 45%).⁵²

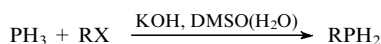


6. Реакции фосфина в присутствии сильного основания

Первым примером алкилирования фосфина органилгалогенидом в присутствии сильного основания^{53, 54} является реакция метилирования. При добавлении метилиодида к суспензии КОН в ДМСО, насыщенной предварительно фосфином, получены в зависимости от соотношения исходных реагентов метил- и диметилфосфины (выход 75%⁵³ и 65%⁵⁴ соответственно).



Позднее в эту реакцию были введены другие органилгалогениды и получены моноорганфосфины с выходами 70–94%.¹² Реакцию проводили в смеси 56–64%-ного водного раствора КОН и ДМСО (температуру и давление в зависимости от природы органилгалогенида варьировали в пределах 0–60°C и 4–7.5 атм).



R = Me, Et, CH₂=CHCH₂, Buⁿ, Bu^t, PhCH₂; X = Br, Cl.

Получить в этой реакции диаллил- и дибутилфосфины (выход 53 и 23% соответственно) удалось, используя соответственно двух- и четырехкратный избыток гидроксида калия по отношению к органилбромиду.¹²



R = Bu, CH₂=CHCH₂.

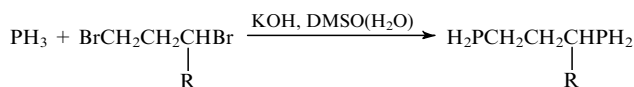
Продуктов возможной прототропной перегруппировки — пропен-1-ил- и ди(пропен-1-ил)фосфинов — в этих условиях не наблюдалось, хотя при фосфорилировании аллилгалогенидов красным фосфором в высокоосновной водноорганической эмульсии в присутствии катализатора межфазного переноса эта перегруппировка происходит.^{5, 55, 56}

Недавно из фосфина и бензилхлорида получен дибензилфосфин с выходом 50%.^{13, 57} Процесс реализуется в мягких условиях (атмосферное давление, 40°C) при медленном добавлении бензилхлорида к суспензии КОН в ДМСО в присутствии небольших количеств воды при одновременном энергичном пропускании фосфино-водородной смеси, генерируемой из красного фосфора и гидроксида щелочного металла.



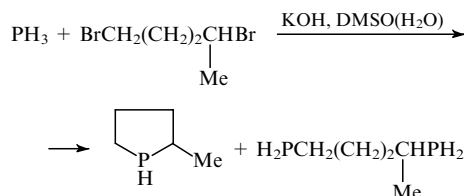
В этой реакции в результате сольволитических превращений бензилхлорида образуются также заметные количества дибензильного эфира (до 20%).¹³

В отличие от реакций фосфидов металлов с дигалогенпропаном, протекающих с образованием фосфорсодержащих гетероциклов^{48, 49} (раздел II.2.а), взаимодействие фосфина с 1,3-дигалогенпропаном или -бутаном в системе КОН–ДМСО–Н₂О приводит только к ациклическим продуктам — 1,3-дифосфинопропану или -бутану (выход 59 и 75% соответственно).¹²

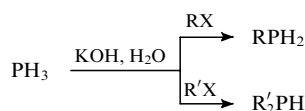


R = H, Me.

В аналогичных условиях фосфорилирование 1,4-дибромпентана приводит к 2-метилфосфану с выходом 80%; ациклический продукт — 1,4-дифосфинопентан — образуется при этом лишь в небольших количествах.¹²



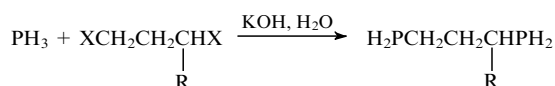
Для алкилирования фосфина органилгалогенидами используют также основания, генерируемые в условиях межфазного катализа: водный раствор гидроксида калия–органический растворитель (толуол, пентан)–соли тетраалкил-аммония или -фосфония.^{12, 58, 59} При этом в зависимости от соотношения реагентов и условий процесса (температура, давление) образуются первичные и вторичные фосфины с выходом 55–92%.



R = Alk(C₁–C₂₄), CH₂=CHCH₂,^{12, 58} PhCH₂,⁵⁸

-CH₂CH₂,¹² Ph₂PCH₂,⁵⁹ R' = Me,¹² Ph₂PCH₂,⁵⁹ X = Cl, Br.

1,3-Дигалогеналканы при взаимодействии с фосфином в условиях межфазного катализа, так же как и в системе КОН–ДМСО,¹² образуют 1,3-дифосфиноалканы с выходами до 89%.^{12, 58}



R = H, Alk; X = Cl, Br.

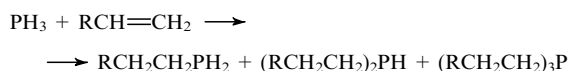
III. Фосфин в реакциях присоединения

1. Присоединение к связи C=C

Реакция фосфина с алкенами является одним из удобных методов синтеза органических фосфинов. Фосфин может присоединяться к C=C-связи как по ионному, так и по радикальному механизму. Направление реакции определяется ее условиями и природой используемого алкена.

а. Нуклеофильное присоединение

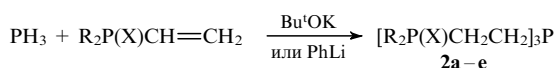
Реакции нуклеофильного присоединения фосфина к связи C=C впервые были описаны Роухотом с соавт.^{60, 61} на примере алкенов, содержащих сильные электроноакцепторные заместители при *sp*²-углеродном атоме. В присутствии оснований (10 М водный раствор КОН, гептаметилбигуанид, концентрированный раствор аммиака, твердый гидроксид натрия) фосфин реагирует с акрилонитрилом,^{60, 62} акриламидом, нитроэтиленом, мезитилоксидом и лауриллакрилатом,⁶¹ образуя смеси первичных, вторичных и третичных фосфинов.



R = CN, CONH₂, NO₂ и др.

Селективность процесса можно повысить, варьируя его условия (мольное соотношение и скорость смешения реагентов, температуру и продолжительность нагрева, давление).^{60,61} Например, при пропускании фосфина через нагретую до 30–35°C систему водный раствор КОН–ацетонитрил с одновременным добавлением в нее акрилонитрила с такой скоростью, чтобы реакционная смесь содержала небольшой его избыток по отношению к фосфину, был получен трис(2-цианоэтил)фосфин с 80%-ным выходом. Уменьшение в этих условиях концентрации и скорости подачи акрилонитрила приводит преимущественно к бис(2-цианоэтил)фосфину (выход 63%). Первичный фосфин образуется с выходом 52% при фосфорилировании акрилонитрила в автоклаве под давлением фосфина (28–32 атм).⁶⁰

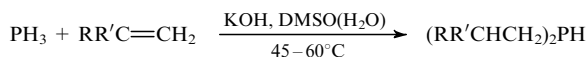
В 1970-х годах появилась серия работ по нуклеофильному присоединению фосфина к диалкилвинилфосфонатам,^{63,64} винилдиалкилфосфинсульфидам,^{65,66} и даже к сравнительно слабым электрофилам — винилдифенилфосфину^{67–70} и диамидам винилфосфонистой кислоты.⁷¹ Реакция проходит в кипящем ТГФ в присутствии Bu^tOK^{63–66,70} или в бензоле в присутствии PhLi при 100°C (автоклав),^{67–69} а также в системе металлический калий–жидкий аммиак⁷¹ и приводит к функционализированным третичным фосфинам **2a–e** с выходами от 24% (для **2a**) до 95% (для **2e**).



R = Ph (**a**), Me₂N (**b**), X — отсутствует; R = Me₂CHO (**c**), X = O; R = Me (**d**), Me₃CCH₂ (**e**), X = S.

Недавно^{14–21} обнаружена способность фосфина присоединяться к слабоэлектрофильной связи C=C арил- и гетарилэтиленов в системе КОН–ДМСО, и разработаны препаративные способы получения бис- и трис(2-арилэтил)- и -(2-гетарилэтил)фосфинов. В отсутствие КОН при прочих равных условиях фосфорилирование не происходит, что подтверждает нуклеофильный характер реакции. Фосфин в этом процессе генерируют в смеси с водородом при добавлении водного раствора КОН (или NaOH) к нагретой до 70–80°C суспензии красного фосфора в диоксане.¹⁴

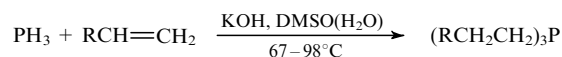
Бис(2-арилэтил)- и -(2-гетарилэтил)фосфины синтезированы селективно с выходом 60–80% при медленном добавлении алкена к нагретой до 45–60°C суспензии КОН в ДМСО и одновременном энергичном пропускании фосфина.^{14–20}



R = H, R' = Ph, 4-FC₆H₄, , , , Me-; R = Me, R' = Ph.

Вовлечь в реакцию с фосфином 1-метил-2-винилпиррол не удалось, вероятно, из-за пониженной электрофильности двойной связи этого алкена (за счет электронодонорного мезомерного эффекта 1-метил-2-пиррольной группы).¹⁴

Исчерпывающее и селективное арил(гетарил)этирование фосфина стиролом и винилпиридинами происходит при 95–98°C и 65–67°C соответственно в системе КОН–ДМСО и приводит к трис(2-фенилэтил)-, трис[2-(4-пиридил)этил]- и трис[2-(2-метил-5-пиридил)этил]фосфинам (выходы 65–76%).^{18,19}



R = Ph, , Me-.

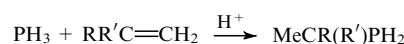
Проведение этой реакции при более низкой температуре (30–40°C) позволяет также получать соответствующие первичные фосфины с выходом 20–24%. Однако основными продуктами в этих условиях являются бис(2-фенилэтил)- и бис(2-пиридилэтил)фосфины.^{19,20}

Отмечалось, что основание, генерируемое в условиях межфазного катализа (60%-ный водный раствор КОН–диоксан–хлорид бензилтриметиламмония), является недостаточно сильным для осуществления фосфорилирования фосфином арилалкенов и винилпиридинов.¹⁹

Сообщалось о неудачной попытке проведения реакции фосфина с дибензилэтином и фумаронитрилом в присутствии основания.⁷²

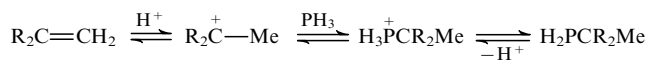
6. Электрофильное присоединение

О катализируемом кислотами присоединении фосфина к непредельным соединениям известно сравнительно мало. Согласно работам^{73,74}, алкены различного строения (линейные и разветвленные, циклоалкены, полипропены и полибутены, стирол, лимонен и др.) реагируют с фосфином в сравнительно жестких условиях (60–90°C, 30–47 атм, кислотный катализатор) по правилу Марковникова, образуя в основном первичные фосфины.



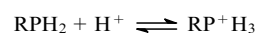
R, R' = H, Alk(C₁–C₆₃), Ph и др.

Лучшие результаты в этой реакции дают 1,1-дизамещенные алкены, образующие наиболее устойчивый промежуточный третичный карбокатион и в то же время менее склонные к катионной полимеризации.



Так, самый высокий выход (90%) первичного фосфина зафиксирован при взаимодействии фосфина с C₁₂-полипропеном.⁷³ Менее эффективно протекает реакция фосфина с 2-метилпроп-1-еном, 2-этилгекс-1-еном и 1-метилциклопентеном (выход соответствующих первичных фосфинов 41–75%), что связано, по-видимому, с повышенной по сравнению с C₁₂-полипропеном склонностью этих алкенов к полимеризации. Еще ниже выход первичных фосфинов (14–20%) при фосфорилировании линейных алкенов: этена, пропена и додец-1-ена.

Среди изученных катализаторов реакции фосфина с алкенами (минеральные и органические кислоты, сульфокислоты, кислоты Льюиса) наиболее активной является метансульфокислота.⁷³ Следует отметить, что для полноты протекания процесса используют почти стехиометрические количества кислотного катализатора, так как образующиеся моноалкилфосфины, являясь более сильными основаниями, чем PH₃, реагируют обратимо с кислотой, давая фосфониевые ионы.



Реакция фосфина с некоторыми олефинами (стирол, лимонен) в кислой среде сопровождается полимеризацией, приводящей к теломерным фосфинам.⁷⁴

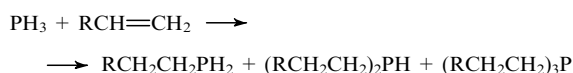
Поскольку электрофильное присоединение фосфина к алкенам протекает по карбокатионному механизму, при взаимодействии с фосфином линейных алкенов в этих условиях возможна изомеризация углеводородной цепи (как это было показано на примере взаимодействия фосфина с алкил-

галогенидами в присутствии AlCl_3).³¹ Однако этот вопрос в работе⁷³ не обсуждается.

в. Радикальное присоединение

Присоединение фосфина к алкенам в условиях радикального инициирования (органические пероксиды, азобисизобутиронитрил (АИБН), УФ-облучение) изучено достаточно подробно. Этот метод применяется для синтеза органических фосфинов различного строения, поскольку в реакцию был вовлечен широкий ряд ненасыщенных органических соединений, в том числе функционализированных: линейные незамещенные алкены с концевой^{74–88} и (реже) внутренней^{80, 81, 93, 94} двойными связями, циклоалкены,^{75, 76, 78, 80, 81, 85, 90} арилалкены,^{75, 78, 80, 81, 90} диены,^{78, 79, 90, 113–118} триены,¹¹⁹ фторированные алкены,^{103–109} простые виниловые^{75, 80, 81} и дивиниловые^{111, 112} эфиры и тиоэфиры,^{80, 81} спирты,^{76, 80, 81, 85, 95} амины,^{76, 80, 81} кетоны,^{80, 81} производные акриловой кислоты,^{75, 80, 81, 96–98} аллиловые^{80, 81} и виниловые^{99, 100} эфиры карбоновой и фосфоновой^{80, 81, 85} кислот.

Радикальное присоединение фосфина к алкенам обычно приводит к смеси первичных, вторичных и третичных фосфинов, соотношение которых зависит в первую очередь от соотношения исходных реагентов.^{75, 77}



$\text{R} = \text{Alk}, \text{Ph}, \text{H}_2\text{NCH}_2, \text{HOCH}_2, \text{MeO}, \text{BuO}, \text{MeS}, \text{MeO}_2\text{C}, \text{EtO}_2\text{C}, \text{Me}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{Et})\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}$ и др.

Первичные фосфины являются основными продуктами при значительном избытке фосфина по отношению к алкену.^{75, 78, 79} Октилфосфин образуется с выходом 65% при нагревании (78–89°C, АИБН) смеси фосфина с окт-1-еном (мольное соотношение = 3.6:1) под давлением ~33 атм. Выходы диоктил- и триоктилфосфинов составляют при этом 18 и 4% соответственно.⁷⁵ С еще более высоким выходом (80%) октилфосфин был получен при проведении этой реакции под давлением фосфина 120–180 атм,⁷⁸ поскольку повышение давления фосфина увеличивает его растворимость в жидкой фазе и повышает выход первичного фосфина.⁷⁵

Аналогичное влияние повышения давления фосфина на выход продукта реакции наблюдали в работе⁷⁵ на примере 2-метилпроп-1-ена.

Третичные фосфины получают с высоким выходом (70–96%), используя избыток алкена по отношению к фосфину.^{75, 76, 80–85} Например, триоктилфосфин образуется с выходом 83% при фосфорилировании окт-1-ена фосфином при их мольном соотношении 3:1 (80–100°C, давление 3.3 атм, АИБН).⁷⁵ О синтезе трибутилфосфина практически с количественным выходом (96%) из фосфина и бут-1-ена в условиях радикального инициирования сообщается в патенте⁸³.

В то же время выход вторичных фосфинов при радикальном присоединении фосфина к алкенам, как правило, относительно невысок (20–30%).⁷⁵

На соотношение первичных, вторичных и третичных фосфинов при алкилировании фосфина алкенами влияет и строение последних. Пространственно затрудненные алкены (2-метилпропен, бут-2-ен,^{80, 81, 93, 94} циклогексен^{75, 76, 78, 80, 81, 85, 90}) реагируют менее энергично, чем, например, окт-1-ен, и дают в основном первичные и вторичные фосфины даже при использовании избытка алкена по отношению к PH_3 .

Облучение УФ-светом эквимольной смеси фосфина и стирола приводит к фенетилфосфину.⁸¹ Последний вместе с бис(фенетил)фосфином (выходы 36 и 29% соответственно) образуется также при фосфорилировании стирола полутора-

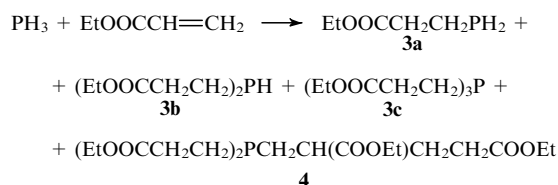
кратным мольным избытком фосфина в присутствии АИБН (80°C, ~28 атм).⁷⁵

Реакцию фосфорилирования фторзамещенных алкенов фосфином активируют нагреванием (150–160°C)^{103–105} или УФ-облучением.^{106–109} Она приводит в основном к первичным фосфинам, выход которых выше при УФ-иницировании и достигает 74–91%.

Реакция фосфина с алкилвиниловыми эфирами,^{75, 80, 81} алкилвинилсульфидами,^{80, 81} аллиламинами^{76, 80, 81} и аллиловым спиртом^{76, 80, 81} (использовали, как правило, двукратный мольный избыток этих алкенов по отношению к фосфину) при УФ-облучении^{76, 80, 81} или в присутствии АИБН (80°C, 31 атм)⁷⁵ приводит преимущественно к первичным и вторичным фосфинам (суммарный выход 50–75%); выход третичных фосфинов при этом не превышает 10%.

Из эквимольной смеси фосфина и винилметилкетона при УФ-облучении получен преимущественно (2-ацетил-этил)фосфин.^{80, 81}

Сложная смесь фосфинов образуется при взаимодействии этилакрилата с фосфином (70–100°C, АИБН, 28 атм).⁷⁵ В продуктах реакции присутствуют не только ожидаемые первичный, вторичный и третичный фосфины **3a–c** (выход 21, 20 и 23% соответственно), но и бис(2-этоксикарбонилэтил)-2,4-диэтоксикарбонилбутилфосфин (**4**) (выход 19%).

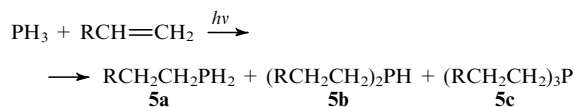


Фосфин **4** в этой реакции образуется, по-видимому, в результате присоединения бисфосфина **3b** к диэтил- α -метил-ленглутарату — димеру исходного этилакрилата.



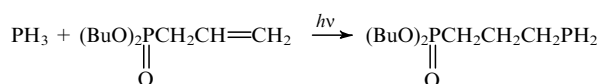
Селективно протекает радикальное присоединение фосфина (АИБН, 90–120°C, 15 атм) к акрилонитрилу при мольном соотношении реагентов 2.9–3.2:1; трис(2-циано-этил)фосфин образуется с выходом 93%.^{97, 98} В то же время метод получения этого третичного фосфина из акрилонитрила и фосфина в условиях основного катализа (раздел III.1.a) является, несомненно, более удобным и технологичным, поскольку легко реализуется при атмосферном давлении и незначительном нагревании (25–30°C).⁶⁰

Смесь первичных, вторичных и третичных фосфинов **5a–c** образуется при фотохимическом присоединении фосфина к аллиловым^{80, 81} и виниловым^{99, 100} эфирам карбоновых кислот (чаще всего, к винилацетату).



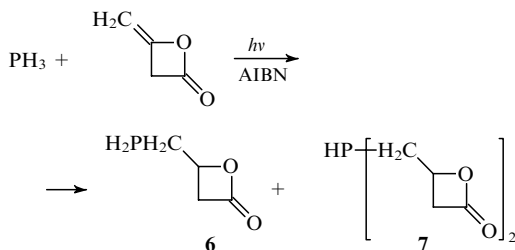
$\text{R} = \text{MeCO}_2, \text{MeCO}_2\text{CH}_2.$

Описано фотоиницируемое присоединение фосфина к винил-^{80, 85} и аллилфосфонатам.⁸¹ Например, при УФ-облучении эквимольной смеси фосфина и *O,O'*-дибутилаллилфосфоната был получен 3-(дибутоксифосфорил)пропилфосфин.⁸¹



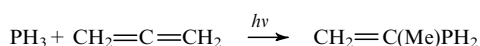
В реакционной смеси, полученной при УФ-облучении фосфина и diketена в присутствии АИБН, методом ЯМР были идентифицированы 2-оксо-4-оксетанилметил- (**6**) и

бис(2-оксо-4-оксетанилметил)фосфины (7), выделить которые не удалось из-за их нестабильности.¹⁰¹

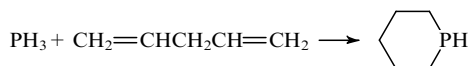


Имеются патентные данные¹⁰² о присоединении фосфина к терпенам и их производным в присутствии АИБН.

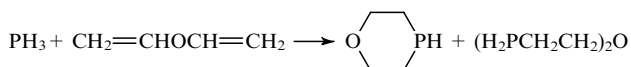
При УФ-облучении смеси аллена и фосфина получен с выходом 3% первый представитель первичных винилфосфинов — пропен-2-илфосфин.¹¹⁰



В условиях радикального иницирования (АИБН, 50–70°C, 10–20 атм) фосфин реагирует с 1,4-пентадиеном, образуя фосфоринан.⁷⁹

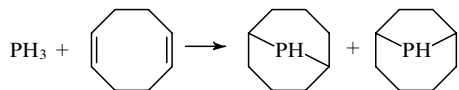


Радикальное присоединение фосфина к дивиниловому эфиру (АИБН или УФ-облучение, 75–80°C, 10 атм) приводит к образованию как циклического фосфина — 4-окса-фосфоринана, так и линейного первичного дифосфина (выход каждого продукта 7–10%).^{111,112}

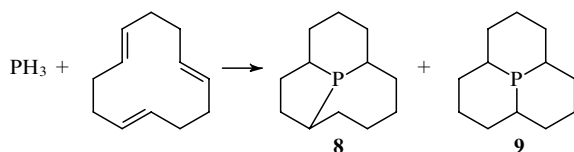


По патентным данным,¹¹³ из фосфина и дициклопентадиена в условиях радикального иницирования (АИБН или органические пероксиды, 90°C, 3–20 атм) получают смесь изомерных вторичных фосфинов общей формулы $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{P}$. Эту смесь предложено использовать в качестве лиганда для получения металлокомплексных катализаторов, а также как флотореагент.¹¹³

Бициклические вторичные фосфины образуются в результате гомолитического присоединения фосфина к 4-винилциклогекс-1-ену,¹¹⁴ а также к циклическим диенам.^{78,90,115–118} Так, нагревание (70–180°C) циклоокта-1,5-диена с фосфином под давлением 30–40 атм в присутствии АИБН или органических пероксидов приводит к смеси 9-фосфабицикло[3.3.1]нонана и 9-фосфабицикло[4.2.1]нона (суммарный выход до 96%, соотношение 1:0.8).¹¹⁵



В результате длительного (79 ч) γ-облучения (⁶⁰Co) смеси фосфина и циклододека-1,5,9-триена получены изомерные трициклические фосфины 8 и 9 (суммарный выход 20%).¹¹⁹



г. Присоединение в присутствии гетерогенных и металлокомплексных катализаторов

Имеются сведения о взаимодействии фосфина с разветвленными и циклическими алкенами, а также диенами в присутствии гетерогенных твердых катализаторов (цеолитов, фосфатов или оксидов металлов) при повышенном давлении (8–190 атм) и при температуре 100–200°C.¹²⁰ Так, при нагревании фосфина и 2-метилпропена в автоклаве (200°C, 190 атм) в присутствии борсиликатного цеолита получен *трет*-бутилфосфин с выходом 70%.¹²⁰

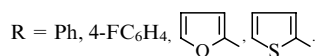
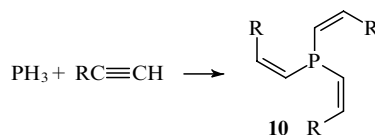


Как указывалось выше (раздел III.1.6), в присутствии метансульфокислоты эту реакцию можно проводить в более мягких условиях (60°C, 33 атм) и получить *трет*-бутилфосфин с сопоставимым выходом (61%).⁷³

Присоединение фосфина к акрилонитрилу реализовано в присутствии металлокомплексных катализаторов (смесь $\text{P}[\text{CHR}(\text{OH})]_3$, где $\text{R} = \text{H}$,^{121,122} $\text{Alk}(\text{C}_1-\text{C}_6)$,¹²² и восстановленного железа¹²¹ или платинохлористоводородной кислоты¹²²). Реакция протекает в среде низшего алифатического спирта при комнатной температуре и приводит к трис(2-цианозтил)фосфину.^{121,122} Однако последний легко получается без использования дорогостоящих металлокомплексных катализаторов цианоэтированием фосфина избытком акрилонитрила в присутствии водного раствора КОН⁶⁰ (раздел III.1.а).

2. Присоединение к связи C≡C

Присоединение фосфина к тройной углерод-углеродной связи ограничивается фосфорилированием арил- и гетарилалкинов.^{21–23} Взаимодействие осуществляется в мягких условиях (55–60°C, атмосферное давление) при пропускании через суспензию алкин–КОН–ГМФТ (H_2O) фосфино-водородной смеси, генерируемой из красного фосфора и гидроксида калия в водно-диоксановой среде. Реакция проходит стереоселективно с образованием трис(Z-2-органилвинил)фосфинов 10 с выходом 60–80%.²²



Кинетический контроль реакции подтвержден на примере термического (160–165°C, 7 ч) превращения трис(Z-стирил)фосфина в его полный E-изомер через промежуточное образование соответствующих смешанных E,Z,Z- и E,E,Z-изомеров.¹²³ В отсутствие КОН при прочих равных условиях фосфин не реагирует с алкинами, что свидетельствует о нуклеофильном характере этого процесса.

В отличие от фосфорилирования фосфином арил- и гетарилалкенов (раздел III.1.а), присоединение фосфина к алкинам в высокоосновных суспензиях (КОН–ГМФТ) не удается остановить на стадии образования моно- или диаддуктов,²² что объясняют⁷ большей кислотностью винилфосфинов по сравнению с алкилфосфинами.

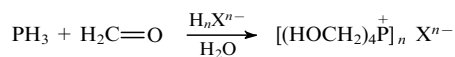
3. Присоединение к связи C=O

а. Реакции фосфина с альдегидами

Хотя первые сведения о взаимодействии фосфина с алифатическими альдегидами в присутствии галогеноводородов с

образованием галогенидов тетракис(1-гидроксиалкил)-фосфония появились еще в 1888¹²⁴ и в 1921 годах,¹²⁵ долгое время эта реакция не привлекала внимания исследователей.

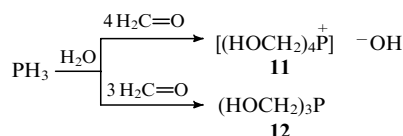
Только через 35 лет была опубликована серия работ^{126–134} о получении с количественным выходом тетракис(гидроксиетил)фосфониевых солей пропусканием фосфина через водный или водно-органический раствор формальдегида (–10–40°C, атмосферное давление) в присутствии кислот.



X = Cl[–], F[–], SO₄^{2–}, MeCOO[–], –OOC–COO[–]; n = 1, 2.

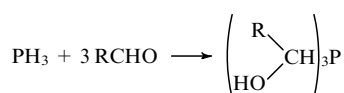
В эту реакцию, которая, по мнению авторов работы², проходит через образование промежуточного карбокатиона H₂C⁺OH, были вовлечены также неразветвленные алифатические альдегиды.^{128, 135, 136}

В присутствии тяжелых металлов (Fe, Pt, Pd, Hg, Ag) или их солей (PtCl₄, HgCl₂ и др.) фосфин реагирует с водным раствором формальдегида, образуя, в зависимости от соотношения исходных реагентов,^{137–139} природы¹⁴⁰ и количества¹³⁰ катализатора, либо гидроксид тетракис(гидрокси-метил)фосфония (**11**),^{128, 130, 134, 137, 138, 140} либо трис(гидрокси-метил)фосфин (**12**),^{130, 139–142} который не был зафиксирован в процессе, катализируемом кислотами.^{126–134}



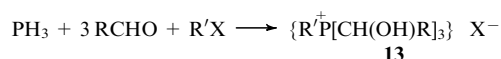
Поскольку фосфин **12** получен также обработкой гидроксида фосфония **11** фосфином в присутствии тяжелых металлов или их солей,^{11, 139} можно предположить, что образование фосфина **12** происходит через первоначальное образование соединения **11**.

Гидроксиалкилирование фосфина имеет общий характер и описано для широкого ряда алифатических, непредельных, ароматических и гетероароматических альдегидов, включая акролеин, глиоксаль, коричный альдегид, фурфурол. Эта реакция позволяет легко получать трис(1-гидроксиалкил)фосфины с высоким выходом (до 92%).¹⁴³



R = Me, Et, CH=CH₂, Ph, 2-FC₆H₄, Cl₃C и др.

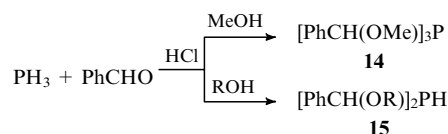
Если при фосфорилировании альдегидов фосфином использовать сореагент, например, органилгалогенид или спирт, и проводить реакцию в присутствии тяжелых металлов или их солей, то можно получить несимметричные фосфониевые соединения **13**.^{144–146}



R = H, Alk, Ar; R' = Alk, CH₂=CHCH₂, PhCH₂, HOCH₂CH₂,

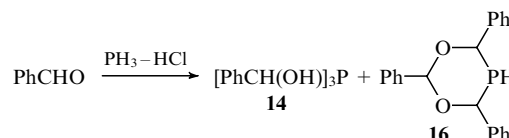
CH₂I, , ; X = Hal, OH.

Бензальдегид реагирует с фосфином в среде метанола, насыщенного HCl,^{131, 147} образуя трис[метокси(фенил)-метил]фосфин (**14**) с выходом 85%. В среде спиртов C₂–C₄ основными продуктами фосфорилирования бензальдегида фосфином являются соответствующие вторичные фосфины **15** (выход 80–90%).¹⁴⁷

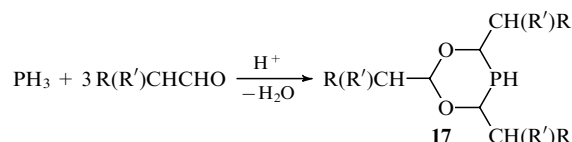


R = Et, Prⁿ, Prⁱ, Buⁿ.

В отсутствие спирта бензальдегид взаимодействует с системой PH₃–HCl, образуя наряду с трис[гидрокси(фенил)-метил]фосфином 2,4,6-трифенил-1,3,5-диоксафосфоринан (**16**) (выход до 40%).¹⁴⁷



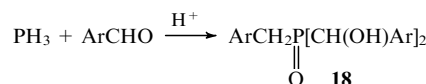
1,3,5-Диоксафосфоринаны **17** являются основными продуктами реакции фосфина в кислой среде с алифатическими альдегидами, имеющими заместитель у α-атома углерода.^{135, 148–151}



R = R' = Me (78%); R = Et, R' = Bu (90%).

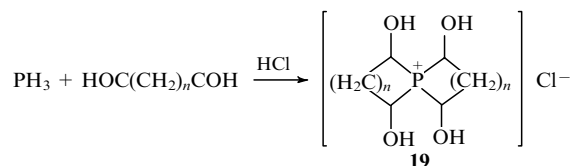
По-видимому, первоначально образующиеся в этой реакции вторичные фосфины [R(R')CHCH(OH)]₂PH присоединяются к третьей молекуле альдегида с участием гидроксильной, а не PH-группы, образуя ацетальный фрагмент.¹⁵¹

В отличие от гидроксиалкилирования фосфина альдегидами в разбавленных кислотах, приводящего к фосфинам,^{3, 131, 147} взаимодействие PH₃ с ароматическими альдегидами в среде концентрированных водных растворов HCl, HBr и H₂SO₄ дает третичные фосфиноксиды **18** (выход 35–65%),^{152, 153} по-видимому, за счет переноса альдегидного атома кислорода к фосфору (механизм см. в разделе III.3.6).



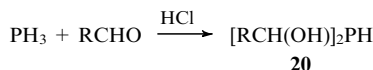
Ar = X--; X = H, Alk(C₁–C₄), Cl; X' = H, Cl.

Диальдегиды (глутаровый, янтарный,^{135, 151, 154} фталевый¹⁵⁴ и др.) фосфорилируются фосфином обычно в присутствии концентрированного водного раствора HCl, образуя спирофосфониевые соли **19** с выходом до 65%.



n = 2, 3.

α-Галогеносодержащие альдегиды, например хлораль,^{135, 155, 156} дихлор-^{135, 156} и трифторуксусный, 2,2-дихлор- и 2,2,3-трихлормасляный¹⁵⁶ альдегиды реагируют с фосфином в присутствии кислот^{135, 155, 156} или в их отсутствие в органическом растворителе (эфире),¹⁵⁵ образуя вторичные фосфины **20** с высоким выходом (80–90%).



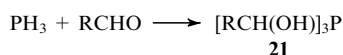
R = CCl₃, CHCl₂, CF₃, EtCCl₂, MeCHClCCl₂.

В то же время сообщалось¹⁵⁷ о получении трис(1-гидрокси-2,2,2-трихлорэтил)фосфина с выходом 75% из хлораля и PH₃ в присутствии водного раствора HCl. Позднее было показано,¹⁵⁸ что при пропускании фосфина через систему хлоральгидрат – HCl – H₂O сначала образуется трис(1-гидрокси-2,2,2-трихлорэтил)фосфин, который далее вступает с фосфином в реакцию диспропорционирования, давая вторичный фосфин — бис(1-гидрокси-2,2,2-трихлорэтил)фосфин.



При взаимодействии фосфина с хлоралем в присутствии концентрированной HCl получен только трис(1-гидрокси-2,2,2-трихлорэтил)фосфин с выходом 92%.¹⁵⁸

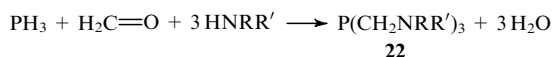
Фосфорилирование фторированных альдегидов фосфином протекает в мягких условиях (например, в случае фторала — при охлаждении до –70°C), не требует использования катализатора и приводит к третичным фосфинам **21** с выходом 50–94%.¹⁵⁹



R = F₃C, CF₂CHF₂, (CF₂)₄H.

Следует отметить, что в отсутствие катализатора фосфин реагирует с формальдегидом только при повышенной температуре (80–150°C) и давлении 4–40 атм,^{160–168} образуя в зависимости от соотношения реагентов трис(гидроксиметил)фосфин^{160–164} или гидроксид тетракис(гидроксиметил)фосфония.^{165, 166}

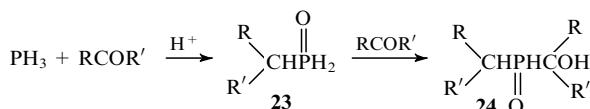
Фосфорилирование формальдегида фосфином в присутствии вторичных аминов протекает по типу реакции Манниха и приводит к третичным аминометилфосфинам **22**.^{169–171}



R = Alk, cyclo-Alk, Ar; R' = H, Alk.

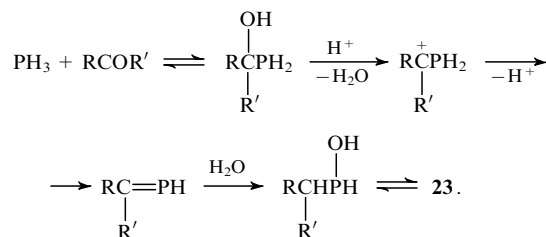
6. Реакции с кетонами

Являясь более слабыми электрофильными реагентами, чем альдегиды, незамещенные алифатические кетоны не реагируют с фосфином в отсутствие кислот и катализаторов даже в сравнительно жестких условиях (100°C, повышенное давление),¹⁷² а также в присутствии галогеноводородов в безводных растворителях^{2, 11, 124} или в разбавленных водных растворах кислот.^{173–175} Однако в присутствии концентрированных минеральных кислот фосфин присоединяется к кетонам при 60°C и давлении 2–3 атм, образуя смесь первичных алкилфосфиноксидов **23** и вторичных алкил(1-гидроксиалкил)фосфиноксидов **24**.^{173–175}



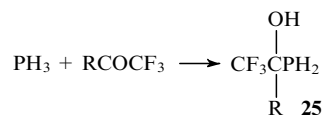
R = R' = Me, Et; R = Me: R' = Pr, Ph; R – R' = (CH₂)₄, (CH₂)₅.

Первичные фосфиноксиды **23**, полученные впервые этим методом, образуются, по мнению авторов работы¹⁷³, путем переноса атома кислорода от углерода к фосфору по следующей схеме:



Вторая стадия процесса, приводящая к вторичным фосфиноксидам **24**, протекает как обычное присоединение Р–Н-связи к карбонильной группе.¹⁷³ Соотношение соединений **23**:**24** зависит от строения исходных кетонов и увеличивается в ряду: циклогексанон < цикlopentanон < ацетон < пентан-2-он < гептан-2-он < пентан-3-он < ацетофенон < гептан-4-он от 1:9 (для циклогексанона) до 9:1 (для гептан-4-она).^{173, 174}

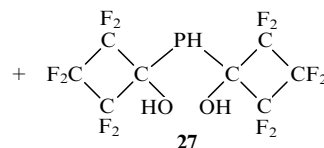
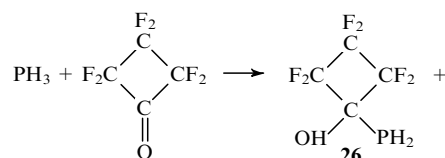
Трифтор-^{176, 177} и гексафторацетон^{172, 177} реагируют с фосфином в некаталитических условиях при повышенной температуре (60–100°C) и давлении 10–30 атм, образуя первичные фосфины **25** с выходом 85 и 62% соответственно.



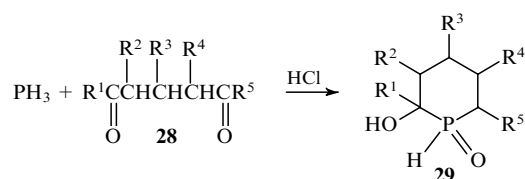
R = Me, CF₃.

Считают,^{172, 176, 177} что реакция останавливается на стадии образования первичных фосфинов **25** по причине их меньшей нуклеофильности по сравнению с PH₃. Однако недавно появилось сообщение о получении из трифторацетона и фосфина вторичного фосфина — бис[(1-гидрокси-1-трифторметил)этил]фосфина.¹⁷⁸

Из фосфина и гексафторциклобутанона легко (при комнатной температуре) образуются первичный **26** и вторичный **27** фосфины. При избытке кетона выход фосфина **27** составляет 91%.¹⁷⁹

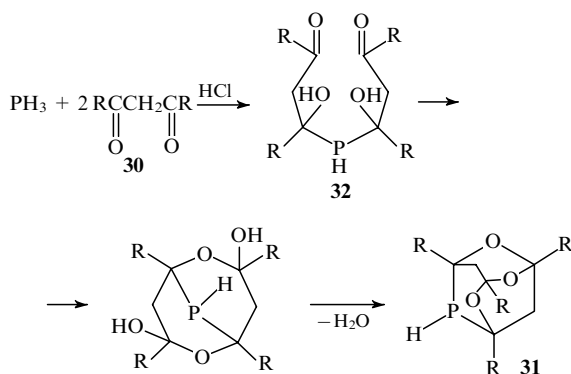


Взаимодействие 1,5-дикетонов **28** с фосфином протекает в присутствии HCl как присоединение – циклизация с одновременным переносом атома кислорода на атом фосфора и приводит к 2-гидроксифосфоринан-1-оксидам **29** (выход 30–80%).^{180–182}



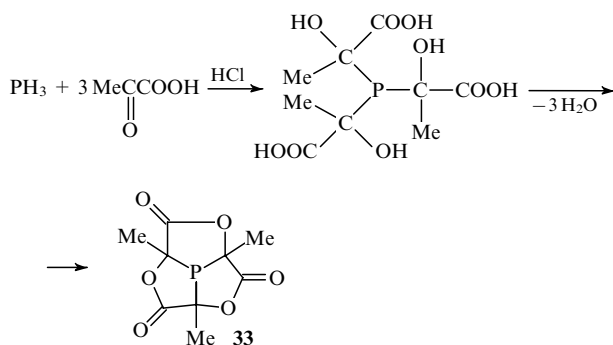
R¹ = R⁵ = Ph, R² = R³ = R⁴ = H; R¹–R² = (CH₂)₄, R³ = R⁴ = H, R⁵ = Ph; R¹–R² = R⁴–R⁵ = (CH₂)₄, R³ = Ph; R¹–R² = (CH₂)₄, R³ = R⁵ = Ph, R⁴ = H; R¹–R² = CH₂CM₂OCH₂, R³ = R⁵ = Ph, R⁴ = H.

В отличие от 1,5-дикетонов, 1,3-дикетоны **30** реагируют с фосфином в присутствии концентрированной HCl, образуя трициклические фосфины **31**.^{183–185} Реакция, по-видимому, протекает через промежуточный вторичный фосфин **32**, образовавшийся из двух молекул 1,3-дикетона, с последующей его внутримолекулярной циклизацией, включающей перекрестную атаку карбонильных атомов углерода гидроксигруппами с отщеплением воды.



R = Me, CF₃.

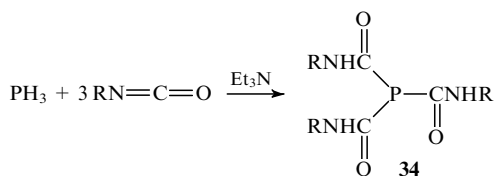
Трициклический фосфин **33** с тремя лактонными кольцами был получен из фосфина и пировиноградной кислоты.^{153, 186}



Общий характер этой реакции был подтвержден взаимодействием фосфина с рядом других кетокислот.¹⁸⁶

4. Присоединение к связи C = N

Присоединение фосфина к организоцианатам идет по связи C = N в присутствии триэтиламина (комнатная температура, 2–3 атм, абсолютный бензол) с образованием производных трикарбамоилфосфина **34**, выход которых зависит от природы заместителя в изоцианате и колеблется от 13% (фосфорилирование фенилизотиоцианата) до 100% (реакция с нитрофенилизотиоцианатом).^{187–189}

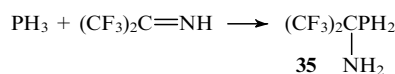


R = Et, C₈H₁₇, Ph, 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄.

Поскольку моно- и диаддукты не были зафиксированы в ходе этой реакции (даже когда исходные реагенты использовались в эквимольном соотношении), можно предположить, что промежуточные органические карбамоилфосфины

являются в этом процессе более активными нуклеофильными аддендами, чем PH₃.¹⁸⁷

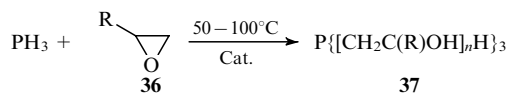
Присоединение эквимольных количеств фосфина к связи C = N гексафтороизопропилиденимина останавливается на стадии образования первичного фосфина **35** (выход 96%).¹⁹⁰



5. Реакции фосфина с оксиранами и тиранами

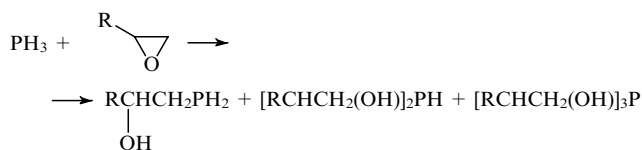
Раскрытие фосфином оксиранового или тиранового циклов происходит в присутствии катализаторов различной природы.

При нагревании (50–100°C) фосфина с оксиранами **36** в присутствии неорганических и органических оснований или кислот получены с высоким выходом третичные фосфины **37** с олигооксиалкиленоксидными радикалами.¹⁹¹ В качестве катализаторов этой реакции успешно используют также комплексы трис(гидроксиэтил)фосфина с хлоридом никеля(II)¹⁹² или с платинохлористоводородной кислотой.¹⁹³



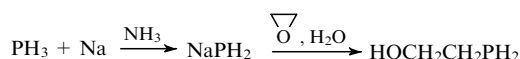
R = H, Me, CH₂Cl, Ph; n = 3–10.

В отсутствие катализаторов (нагревание в автоклаве смеси фосфина с оксиранами) суммарный выход моно-, бис- и трис(2-гидроксиалкил)фосфинов не превышает 17%.¹⁹⁴

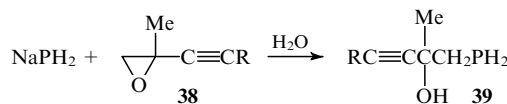


R = H, Me.

Описан удобный и эффективный метод синтеза 2-гидроксиэтилфосфина (выход 70%), основанный на реакции фосфорилирования оксирана системой фосфин – металлический натрий – жидкий аммиак.¹⁹⁴



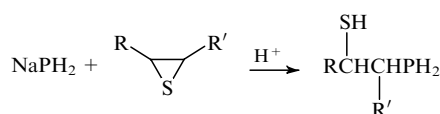
Позднее в эту реакцию были вовлечены органиэтилоксираны **38** и получены соответствующие первичные гидроксиорганилфосфины **39** с выходом до 73%.¹⁹⁵



R = Me, Bu, CH₂=CH.

Осуществить фосфорилирование 1-метил-1-пропилоксирана системой фосфин – натрий – жидкий аммиак не удалось.¹⁹⁵

Тиран и его алкил- и диалкилзамещенные взаимодействуют с дигидрофосфидом щелочного металла, образуя первичные 2-меркаптоалкилфосфины.^{196–198}

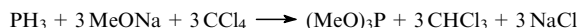


R = R' = H, Me; R = Me, R' = H.

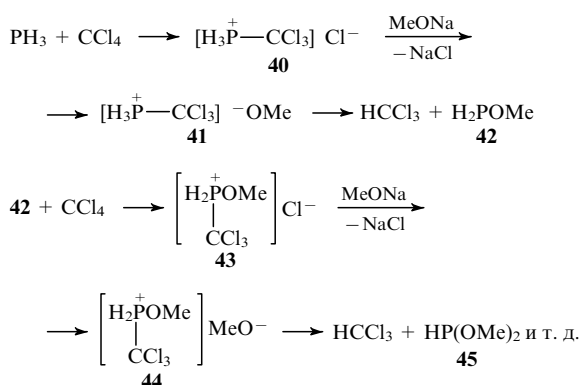
IV. Другие реакции фосфина с органическими соединениями

1. Синтез эфиров и амидов фосфористой и фосфорной кислот

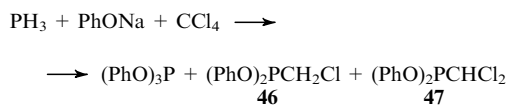
Согласно патентным данным,^{199–201} фосфин реагирует с алкоголями натрия^{199, 200} или с системой спирт–гидроксид щелочного металла²⁰¹ в среде галогенсодержащего углеводородного растворителя, образуя триорганилфосфиты. Например, триметилфосфит был получен с количественным выходом из фосфина и метилата натрия в CCl_4 при $0–20^\circ\text{C}$.¹⁹⁹



По-видимому, реакция начинается с образования фосфониевой соли **40**, в которой хлорид-ион обменивается на метокси-анион, давая фосфониевую соль **41**. Далее следует отщепление хлороформа, и образовавшийся метоксифосфин **42** снова реагирует с CCl_4 , что приводит к фосфониевой соли **43**. Последняя в результате обмена с метилатом натрия превращается в соль **44** и затем, после отщепления молекулы CHCl_3 , — в диметоксифосфин **45**, в котором последний атом водорода замещается аналогичным образом.



При нагревании (80°C) смеси фосфина, фенолята натрия и CCl_4 в среде пропиленкарбоната образуются не только трифенилфосфит, но также хлорметилфосфонит **46** и дихлорметилфосфонит **47** с 90%-ным суммарным выходом продуктов (по 30% каждого).²⁰⁰



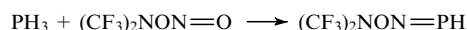
Взаимодействие фосфина с трифторметансульфенилхлоридом происходит при -95°C и приводит, в зависимости от соотношения реагентов, к трис(трифторметил)тритиофосфиту или бис(трифторметил)дитиофосфониту с выходом 96 и 72% соответственно.^{3, 202}

В последние годы появились работы, посвященные реакциям окислительной дегидроконденсации фосфина со спиртами,^{140, 203, 204} первичными²⁰⁵ и вторичными¹⁴⁰ аминами, а также с пиридином,²⁰⁶ протекающим в присутствии соединений меди и платины и приводящим, соответственно, к триалкилфосфитам,¹⁴⁰ триалкилфосфатам,^{140, 203, 204} триаминам фосфористой кислоты,²⁰⁵ алкилимиidotриамидофосфатам¹⁴⁰ и трис(2-пиридил)фосфину.²⁰⁶ К сожалению, в этих работах^{140, 203–206} практически отсутствуют экспериментальные подробности и, главное, данные, подтверждающие строение полученных соединений.

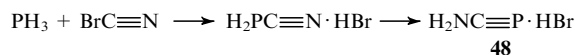
2. Синтез фосфорорганических соединений с одно- или двухкоординированным атомом фосфора

Синтез фосфорорганических соединений с одно- или двухкоординированным атомом фосфора на основе фосфина является одним из актуальных направлений современной органической химии. Однако сведения о таких реакциях ограничиваются, насколько нам известно, несколькими сообщениями.^{207–210}

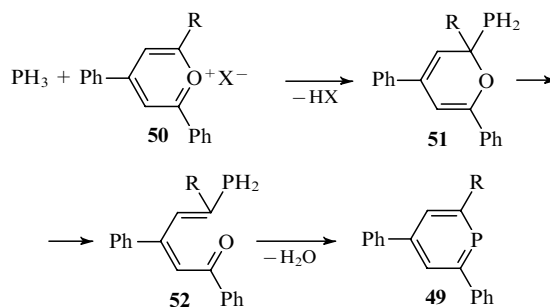
Так, реакцией фосфина и *O*-нитрозобис(трифторметил)гидроксиламина при комнатной температуре получен *N*-бис(трифторметил)нитроксиминофосфин (выход 60%).²⁰⁷



При взаимодействии фосфина с бромцианом образуется гидробромид аминокарбофосфила (**48**).²⁰⁸ Реакция протекает через первоначальное образование гидробромид цианофосфина, который далее перегруппировывается в гидробромид **48**.



Фосфорные аналоги пиридина — фосфорины **49** — получены обработкой солей пирилия **50** фосфином в бутаноле в присутствии минеральных кислот при $120–130^\circ\text{C}$ (выход до 61%).^{209, 210} Реакция, по-видимому, протекает по схеме, включающей образование промежуточных первичных фосфинов **51**, **52**.



$\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}; \text{X} = \text{BF}_4$.

V. Заключение

Приведенные в обзоре данные показывают, что фосфин как простейшее доступное соединение фосфора является удобным исходным веществом для образования связи $\text{C}–\text{P}$ при получении разнообразных органических, элементоорганических и функциональных фосфинов, которые находят все более широкое применение в качестве лигандов в синтезе селективных металлокомплексных катализаторов.

Легкость и технологичность получения фосфина прямым гидролизом элементарного фосфора, о котором писали еще Д.И.Менделеев и В.Н.Ипатьев,²¹¹ его высокая, хотя и недостаточно изученная, реакционная способность являются объективными предпосылками более широкого вовлечения фосфина в фосфорорганический синтез.

Вместе с тем следует отметить, что в отличие от своего азотистого аналога — аммиака, ставшего синтетической базой всей химии органических соединений азота, — фосфин не нашел такого широкого применения в фосфорорганической химии, несмотря на многие очевидные преимущества по сравнению, например, с хлоридами фосфора.

Авторы выражают надежду, что представленный обзор будет способствовать дальнейшему расширению исследований в области химии фосфина и, в первую очередь, разработке на его основе новых удобных методов синтеза разнообразных фосфорорганических соединений. Возможно, дополнительным стимулом для этого станет разработанный нами недавно исключительно простой метод генерирования фосфино-водородной смеси щелочным гидролизом красного фосфора.^{6, 7, 14, 22}

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 98-03-32925а).

Литература

- G.M.Kosolapoff, L.Maier. *Organic Phosphorus Compounds. Vol. 1.* Wiley-Interscience, New York, 1972
- Д.Пурдела, Р.Вылчану. *Химия органических соединений фосфора*. Химия, Москва, 1972
- J.Horák. *Chem. Listy*, **55**, 1278 (1961)
- И.М.Осадченко, А.П.Томилов. *Успехи химии*, **38**, 1089 (1969)
- Б.А.Трофимов, Т.Н.Рахматулина, Н.К.Гусарова, С.Ф.Малышева. *Успехи химии*, **60**, 2619 (1991)
- Н.К.Гусарова, Л.Брандсма, С.Н.Арбузова, С.Ф.Малышева, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **32**, 269 (1996)
- В.А.Трофимов, Л.Брандсма, Н.К.Гусарова. *Main Group Chem. News*, **4**, 18 (1996)
- Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes.* (Ed. E.Pignoletti). Pergamon Press, Oxford, 1983
- О.А.Ерастов, Г.Н.Никонов. *Функционально-замещенные фосфины и их производные*. Наука, Москва, 1986
- О.А.Ерастов, Г.Н.Никонов. *Успехи химии*, **53**, 625 (1984)
- К.А.Петров, В.А.Паршина. *Успехи химии*, **37**, 1218 (1968)
- K.P.Langhans, O.Stelzer, J.Svara, N.Weferling. *Z. Naturforsch., B Chem Sci.*, **45**, 203 (1990)
- С.И.Шайхудинова, В.И.Дмитриев, К.В.Непомнящих, Н.К.Гусарова, Б.А.Трофимов. *Журн. общ. химии*, **67**, 155 (1997)
- В.А.Трофимов, Л.Брандсма, С.Н.Арбузова, С.Ф.Малышева, Н.К.Гусарова. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 7647 (1994)
- Б.А.Трофимов, С.Н.Арбузова, С.Ф.Малышева, Л.Брандсма, Н.К.Гусарова. *Журн. общ. химии*, **64**, 1572 (1994)
- Н.К.Гусарова, Л.Брандсма, С.Ф.Малышева, С.Н.Арбузова, В.А.Трофимов. In *The XIIIth International Conference on Phosphorus Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Jerusalem, 1995. P. 157
- Н.К.Гусарова, Л.Брандсма, С.Ф.Малышева, С.Н.Арбузова, В.А.Трофимов. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **111**, 174 (1996)
- Б.А.Трофимов, Л.Брандсма, С.Н.Арбузова, С.Ф.Малышева, Н.А.Белогорлова, Н.К.Гусарова. *Журн. общ. химии*, **67**, 695 (1997)
- Н.К.Гусарова, Б.А.Трофимов, С.Ф.Малышева, С.И.Шайхудинова, Н.А.Белогорлова, С.Н.Арбузова, К.В.Непомнящих, В.И.Дмитриев. *Журн. общ. химии*, **67**, 70 (1997)
- Н.К.Гусарова, С.Н.Арбузова, С.Ф.Малышева, М.Я.Хилько, А.А.Татаринова, В.Г.Горохов, Б.А.Трофимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1597 (1995)
- С. Н. Арбузова. Дис. канд. хим. наук. ИРиОХ СО РАН, Иркутск, 1996
- В.А.Трофимов, Н.К.Гусарова, С.Н.Арбузова, С.Ф.Малышева, R.den Besten, L.Bransma. *Synthesis*, 387 (1995)
- Н.К.Гусарова, С.Ф.Малышева, С.Н.Арбузова, Л.Брандсма, Б.А.Трофимов. *Журн. общ. химии*, **64**, 2062 (1994)
- H.Harnisch. *Angew. Chem.*, **88**, 517 (1976)
- Э.Е.Нифантьев, Т.С.Кухарева. *Обзор монографий и обзоров по химии фосфорорганических соединений*. Наука, Москва, 1989
- Заявка 2457442 ФРГ; *РЖХим.*, 10 Н 93П (1977)
- Заявка 2511933 ФРГ; *РЖХим.*, 19 Н 72П (1977)
- Заявка 2407461 ФРГ; *РЖХим.*, 15 Н 139П (1976)
- Пат. 2522021 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **86**, 72879 (1977)
- F.Pass, E.Steining, H.Zorn. *Monatsh. Chem.*, **93**, 230 (1962)
- H.R.Nays. *J. Org. Chem.*, **31**, 3817 (1966)
- А.П.Хардин, О.И.Тужиков, В.Ю.Ломакин. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева*, **29**, 118 (1984)
- E.Pazek, R.Tyka. *Rocz. Chem.*, **33**, 549 (1959); *Chem. Abstr.*, **53**, 21750 (1959)
- R.Tyka, E.Pazek. *Rocz. Chem.*, **35**, 183 (1961); *РЖХим.*, 1 Ж 245 (1962)
- R.Tyka, E.Pazek. *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, **9**, 577 (1961); *РЖХим.*, 17 Ж 330 (1962)
- Пат. 3352925 США; *Chem. Abstr.*, **68**, 49762 (1968)
- Заявка 2636558 ФРГ; *РЖХим.*, 20 Н 109П (1978)
- Заявка 2727390 ФРГ; *РЖХим.*, 22 Н 107П (1979)
- K.Issleib. *Pure Appl. Chem.*, **9**, 205 (1964)
- S.Chan, H.Goldwhite, H.Keyzer, D.G.Rowsell, R.Tang. *Tetrahedron*, **25**, 1097 (1969)
- R.I.Wagner, A.B.Burg. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3869 (1953)
- W.Strubell. *J. Prakt. Chem.*, **18**, 113 (1962)
- K.Issleib, R.Kümmel, H.Oehme, I.Meissner. *Chem. Ber.*, **101**, 3612 (1968)
- K.Issleib, R.Kümmel. *Chem. Ber.*, **100**, 3331 (1967)
- K.Issleib, R.Kümmel, H.Zimmermann. *Angew. Chem.*, **77**, 172 (1965)
- A.J.Leffler, E.G.Teach. In *The 133th National American Chemical Society Meeting. (Abstracts of Reports)*. San Francisco, 1958. P. 29N
- R.I.Wagner, L.V.D.Freeman, H.Goldwhite, D.G.Rowsell. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1102 (1967)
- Пат. 3086053 США; *Chem. Abstr.*, **59**, 10124 (1963)
- Пат. 3086056 США; *Chem. Abstr.*, **60**, 559 (1964)
- N.Kreutzkamp. *Chem. Ber.*, **87**, 919 (1954)
- K.Issleib, A.Tzschach. *Chem. Ber.*, **92**, 1118 (1959)
- G.W.Parshall, R.V.Lindsey Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6273 (1959)
- W.L.Jolly. *Inorg. Synth.*, **11**, 124 (1968)
- W.L.Jolly. *Inorg. Synth.*, **11**, 126 (1968)
- В.А.Трофимов, Н.К.Гусарова, С.Ф.Малышева, Т.Н.Рахматулина, М.Г.Воронков, В.И.Дмитриев, С.И.Шайхудинова. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **55**, 271 (1991)
- Б.А.Трофимов, С.Ф.Малышева, Н.К.Гусарова, В.И.Дмитриев, С.И.Шайхудинова, Т.Н.Рахматулина, В.И.Донских, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **59**, 1894 (1989)
- С.И.Шайхудинова, В.И.Дмитриев, К.В.Непомнящих, Tack-Hyuck Lee, N.K.Gusarova, B.A.Trofimov. In *The XIth International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds. (Abstracts of Reports)*. Kazan, 1996. P. 130
- Пат. 307702 Европа; *Chem. Abstr.*, **111**, 97500 (1989)
- K.P.Langhans, O.Stelzer, N.Weferling. *Chem. Ber.*, **123**, 995 (1990)
- M.M.Rauhut, I.Hechenbleikner, H.A.Currier, F.C.Schaefer, V.P.Wystrach. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1103 (1959)
- Пат. 2822376 США; *Chem. Abstr.*, **52**, 10147 (1958)
- Пат. 1078574 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **55**, 16427 (1961)
- R.B.King, J.C.Cloyd. *Z. Naturforsch., B Chem Sci.*, **27**, 1432 (1972)
- R.B.King, J.C.Cloyd, P.N.Kapoor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2226 (1973)
- R.B.King, J.C.Cloyd. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 53 (1975)
- R.B.King, J.C.Cloyd, R.H.Reimann. *J. Org. Chem.*, **41**, 972 (1976)
- R.B.King, P.N.Kapoor. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5191 (1969)
- R.B.King, P.N.Kapoor. *Angew. Chem.*, **83**, 766 (1971)
- R.B.King, P.N.Kapoor. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4158 (1971)
- R.B.King, R.N.Kapoor, M.S.Saran, P.N.Kapoor. *Inorg. Chem.*, **10**, 1851 (1971)
- R.B.King, W.F.Masler. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4001 (1977)
- D.Semenzin, G.Etemad-Moghadam, D.Albouy, M.Koenig. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 3297 (1994)
- M.C.Hoff, P.Hill. *J. Org. Chem.*, **24**, 356 (1959)
- Пат. 2584112 США; *Chem. Abstr.*, **46**, 9580 (1952)
- M.M.Rauhut, H.A.Currier, A.M.Semsel, V.P.Wystrach. *J. Org. Chem.*, **26**, 5138 (1961)
- A.R.Stiles, F.F.Rust, W.E.Vaughan. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3282 (1952)
- N.Weferling. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **30**, 641 (1987)
- Заявка 2703802 ФРГ; *РЖХим.*, 8 Н 102П (1979)
- H.Song, C.Xia, D.Li. *Huaxue Xuebao*, **51**, 815 (1993); *Chem. Abstr.*, **119**, 250052 (1993)
- Пат. 2803597 США; *Chem. Abstr.*, **52**, 2049 (1958)
- Пат. 673451 Великобритания; *Chem. Abstr.*, **47**, 5426 (1953)

82. Заявка 2936210 ФРГ; *РЖХим.*, 2 Н 115П (1982)
83. Пат. 3629189 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **109**, 57041 (1988)
84. Пат. 58222097 Япония; *Chem. Abstr.*, **100**, 175071 (1984)
85. Пат. 528167 Европа; *Chem. Abstr.*, **119**, 95830 (1993)
86. Пат. 2957931 США; *Chem. Abstr.*, **55**, 10317 (1961)
87. Пат. 1057296 Канада; *Chem. Abstr.*, **91**, 140999 (1979)
88. Пат. 4575563 США; *Chem. Abstr.*, **105**, 60758 (1986)
89. Пат. 299169 Европа; *Chem. Abstr.*, **110**, 235058 (1989)
90. Пат. 1069029 КНР; *Chem. Abstr.*, **119**, 181018 (1993)
91. Пат. 132700 Европа; *Chem. Abstr.*, **103**, 146640 (1985)
92. Пат. 134482 Европа; *Chem. Abstr.*, **103**, 23329 (1985)
93. Пат. 4485262 США; *РЖХим.*, 17 Н 104П (1985)
94. Пат. 3626968 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **108**, 192266 (1988)
95. Пат. 81120760 Япония; *Chem. Abstr.*, **96**, 53230 (1982)
96. Пат. 4474675 США; *Chem. Abstr.*, **102**, 28140 (1983)
97. Пат. 2092590 Великобритания; *Chem. Abstr.*, **98**, 16846 (1983)
98. Пат. 1151212 Канада; *Chem. Abstr.*, **100**, 6852 (1984)
99. Пат. 4007229 США; *РЖХим.*, 21 Н 85П (1977)
100. Пат. 2601520 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **85**, 192883 (1976)
101. J.G.Dingwall, B.Tuck. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2081 (1986)
102. Пат. 4613699 США; *Chem. Abstr.*, **106**, 34029 (1987)
103. G.W.Parshall, D.C.England, R.V.Lindsey Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4801 (1959)
104. H.Goldwhite, R.N.Haszeldine, D.G.Rowsell. *J. Chem. Soc.*, **12**, 6875 (1965)
105. J.E.Bissey, H.Goldwhite, D.G.Rowsell. *J. Org. Chem.*, **32**, 1542 (1967)
106. R.Fields, R.N.Haszeldine, J.Kirman. *J. Chem. Soc., C*, 197, (1970)
107. P.Cooper, R.Fields, R.N.Haszeldine. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 702 (1975)
108. G.M.Burch, H.Goldwhite, R.N.Haszeldine. *J. Chem. Soc.*, 1083 (1963)
109. R.Fields, H.Goldwhite, R.N.Haszeldine, J.Kirman. *J. Chem. Soc., C*, 2075 (1966)
110. H.Goldwhite. *J. Chem. Soc.*, 3901 (1965)
111. Пат. 1900706 ФРГ; *РЖХим.*, 7 Н 183П (1975)
112. P.Tavs. *Angew. Chem.*, **81**, 742 (1969)
113. Заявка 2939588 ФРГ; *РЖХим.*, 6 Н 97П (1982)
114. Пат. 4623687 США; *Chem. Abstr.*, **106**, 120844 (1987)
115. Заявка 55-122790 Япония; *РЖХим.*, 24 Н 124П (1981)
116. T.V.Harris, W.R.Pretzer. *Inorg. Chem.*, **24**, 4437 (1985)
117. Пат. 7312880 Нидерланды; *Chem. Abstr.*, **80**, 146299 (1974)
118. Пат. 4503178 США; *Chem. Abstr.*, **105**, 61477 (1986)
119. Пат. 3435076 США; *Chem. Abstr.*, **71**, 22187 (1969)
120. Пат. 300331 Европа; *Chem. Abstr.*, **110**, 173472 (1989)
121. А.с. 941382 СССР; *Бюл. изобрет.*, (25), 113 (1982)
122. А.с. 941381 СССР; *Бюл. изобрет.*, (25), 112 (1982)
123. Н.К.Гусарова, С.Н.Арбузова, С.И.Шайхудинова, С.Ф.Мальшева, Т.Н.Рахматулина, С.В.Зинченко, В.И.Дмитриев, Б.А.Трофимов. *Журн. общ. химии*, **63**, 1753 (1993)
124. J.Messinger, C.Engels. *Berichte*, **21**, 326 (1888)
125. A.Hoffman. *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 1684 (1921)
126. W.A.Reeves, F.F.Flynn, J.D.Guthrie. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3923 (1955)
127. Пат. 2743299 США; *Chem. Abstr.*, **51**, 458 (1957)
128. Пат. 2912466 США; *Chem. Abstr.*, **54**, 2169 (1960)
129. Е.В.Кузнецов, Р.К.Валетдинов, Ц.Я.Ройтбурд, Л.Б.Захарова. *Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та*, **29**, 20 (1960); *РЖХим.*, 23 Ж 245 (1961)
130. Р.К.Валетдинов, Е.В.Кузнецов, Н.П.Козин, А.Ш.Шарифуллин, И.Н.Киселев. *Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та*, **40**, 107 (1969); *РЖХим.*, 16 С 343 (1970)
131. J.Horák, V.Ettel. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **26**, 2401 (1961); *РЖХим.*, 16 Ж 22 (1962)
132. H.Helmann, O.Schumacher. *Angew. Chem.*, **72**, 211 (1960)
133. Пат. 3835194 США; *Chem. Abstr.*, **81**, 171298 (1974)
134. Пат. 158897 Индия; *Chem. Abstr.*, **107**, 217848 (1987)
135. S.A.Buckler, V.P.Wystrach. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 168 (1961)
136. Пат. 3013085 США; *РЖХим.*, 11 Н 317П (1963)
137. Пат. 1041957 ФРГ; *РЖХим.*, 7 Л 101 (1961)
138. Пат. 1064061 ФРГ; *РЖХим.*, 8 Л 543 (1961)
139. Пат. 1035135 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **54**, 14125 (1960)
140. Я.А.Дорфман, М.М.Алешкова, Г.С.Полимбетова, Л.В.Левина, Т.В.Петрова, Р.Р.Абдреймова, Д.М.Дорошкевич. *Успехи химии*, **62**, 928 (1993)
141. K.N.Harrison, P.A.T.Hoye, A.G.Orpen, P.G.Pringle, M.B.Smith. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1096 (1989)
142. P.A.T.Hoye, P.G.Pringle, M.B.Smith, K.Worfoys. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2, 269 (1993)
143. Пат. 1075610 ФРГ; *РЖХим.*, 21 Л 83 (1961)
144. Пат. 1197450 ФРГ; *РЖХим.*, 19 Н 83П (1967)
145. Пат. 1405645 Франция; *Chem. Abstr.*, **64**, 2127 (1966)
146. Пат. 651851 Бельгия; *Chem. Abstr.*, **64**, 9766 (1966)
147. V.Ettel, J.Horák. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **25**, 2191 (1960); *РЖХим.*, 21 Ж 242 (1961)
148. Пат. 2984683 США; *РЖХим.*, 11 Л 98 (1962)
149. Пат. 3079427 США; *РЖХим.*, 11 Н 442П (1965)
150. Пат. 3238248 США; *РЖХим.*, 14 Н 130П (1967)
151. S.A.Buckler, V.P.Wystrach. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6454 (1958)
152. Пат. 2927945 США; *РЖХим.*, 17 Л 119 (1961)
153. S.A.Buckler. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4215 (1960)
154. Пат. 2969398 США. *РЖХим.*, 11 Л 96 (1962)
155. V.Ettel, J.Horák. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **26**, 2087 (1961); *РЖХим.*, 15 Ж 310 (1962)
156. Пат. 2999882 США; *Chem. Abstr.*, **56**, 2473 (1962)
157. Пат. 3054718 США; *РЖХим.*, 8 Н 433П (1964)
158. Э.С.Козлов, А.В.Соловьев, Л.Н.Марковский. *Журн. общ. химии*, **48**, 2437 (1978)
159. Ю.Г.Шермолевич, Е.А.Данченко, А.В.Соловьев, Л.Н.Марковский. *Журн. общ. химии*, **55**, 2218 (1985)
160. А.с. 138617 СССР; *РЖХим.*, 6 Л 114 (1962)
161. Е.И.Гринштейн, А.Б.Брукер, Л.З.Соборовский. *Докл. АН СССР*, **139**, 1359 (1961)
162. А.Б.Брукер, М.К.Баранаев, Е.И.Гринштейн, Р.И.Новоселова, В.В.Прохорова, Л.З.Соборовский. *Журн. общ. химии*, **33**, 1919 (1963)
163. Пат. 2158823 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **78**, 43702 (1973)
164. Пат. 3704325 США; *Chem. Abstr.*, **78**, 43703 (1973)
165. А.с. 143395 СССР; *РЖХим.*, 16 Н 53П (1964)
166. Х.Р.Равер, А.Б.Брукер, Л.З.Соборовский. *Журн. общ. химии*, **32**, 588 (1962)
167. Пат. 3636160 США; *РЖХим.*, 20 Н 99П (1972)
168. Пат. 3666817 США; *РЖХим.*, 7 Н 133П (1973)
169. Пат. 854182 Великобритания; *РЖХим.*, 18 Л 92 (1961)
170. K.Kellner, A.Tzschach. *Z. Chem.*, **24**, 365 (1984); *РЖХим.*, 7 Ж 397 (1985)
171. Пат. 919267 Великобритания; *РЖХим.*, 3 Н 110П (1964)
172. А.Б.Брукер, Е.И.Гринштейн, Л.З.Соборовский. *Журн. общ. химии*, **36**, 1133 (1966)
173. S.A.Buckler, M.Epstein. *Tetrahedron*, **18**, 1211 (1962)
174. S.A.Buckler, M.Epstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2076 (1960)
175. Пат. 3005029 США; *РЖХим.*, 24 Л 96 (1962)
176. Е.И.Гринштейн, А.Б.Брукер, Л.З.Соборовский. *Журн. общ. химии*, **36**, 1138 (1966)
177. А.с. 170499 СССР; *Бюл. изобрет.*, (9), 22 (1965)
178. R.Francke, G.V.Roeschenthaler. *Chem.-Ztg.*, **113**, 320 (1989); *Chem. Abstr.*, **113**, 24018 (1990)
179. G.W.Parshall. *Inorg. Chem.*, **4**, 52 (1965)
180. А.с. 445670 СССР; *РЖХим.*, 21 О 294П (1976)
181. В.И.Высоцкий, Э.В.Павлычева, М.Н.Тиличенко. *Журн. общ. химии*, **45**, 1466 (1975)
182. В.И.Высоцкий, С.М.Калинов, М.Н.Тиличенко. *Журн. общ. химии*, **50**, 1707 (1980)
183. Пат. 3142685 США; *РЖХим.*, 6 Н 514П (1966)
184. M.Epstein, S.A.Buckler. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3279 (1961)
185. Пат. 3050531 США; *Chem. Abstr.*, **57**, 16659 (1962)
186. Пат. 2845454 США; *Chem. Abstr.*, **53**, 3061 (1959)
187. S.A.Buckler. *J. Org. Chem.*, **24**, 1460 (1961)
188. Пат. 2969390 США; *Chem. Abstr.*, **55**, 14381 (1961)
189. W.Wolfsberger. *Chem. Ztg.*, **109**, 317 (1985); *Chem. Abstr.*, **105**, 172529 (1986)
190. H.Kischkel, G.V.Roeschenthaler. *Z. Naturforsch. B, Anorg. Chem., Org. Chem.*, **39**, 356 (1984)
191. Пат. 970815 Великобритания; *РЖХим.*, 9 Н 97П (1966)
192. А.с. 891684 СССР; *Бюл. изобрет.*, (47), 111 (1981)
193. А.с. 859370 СССР; *Бюл. изобрет.*, (32), 115 (1981)

194. И.Л.Кнунянц, Р.С.Стерлин. *Докл. АН СССР*, **66**, 47 (1947)
195. Ф.Я.Первеев, К.Рихтер. *Журн. общ. химии*, **30**, 784 (1960)
196. Пат. 1401930 Франция; *Chem. Abstr.*, **63**, 11615 (1965)
197. Пат. 420145 Швейцария; *РЖХим.*, 10 Н 147П (1968)
198. K.Issleib, P.Thoraus, W.Reyes. *Z. Chem.*, **16**, 276 (1976); *РЖХим.*, 9 Ж 362 (1977)
199. Пат. 2643282 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **87**, 184678 (1977)
200. Пат. 206897 ГДР; *Chem. Abstr.*, **101**, 152075 (1984)
201. Пат. 231074 ГДР; *Chem. Abstr.*, **105**, 209205 (1986)
202. H.J.Emeleus, S.N.Nabi. *J. Chem. Soc.*, 1103 (1960)
203. Я.А.Дорфман, Л.В.Левина, Т.В.Петрова, В.С.Емельянова, Г.С.Полиббетова. *Журн. общ. химии*, **59**, 1454 (1989)
204. Я.А.Дорфман, Л.В.Левина, Т.В.Петрова, М.М.Алешкова, Р.Р.Абдреймова, Г.С.Полиббетова, В.С.Емельянова. *Журн. общ. химии*, **60**, 1275 (1990)
205. Я.А.Дорфман, Л.В.Левина, А.К.Борангазиева. *Кинетика и катализ*, **34**, 470 (1993)
206. Я.А.Дорфман, Л.В.Левина. *Химия гетероцикл. соединений*, 128 (1992)
207. H.G.Ang, F.K.Lee. *Polyhedron*, **8**, 379 (1989); *Chem. Abstr.*, **112**, 56062 (1990)
208. И.С.Матвеев. *Журн. структ. химии*, **15**, 145 (1974)
209. G.Märkl, F.Lieb, A.Merz. *Angew. Chem.*, **79**, 947 (1967)
210. G.Märkl, D.E.Fischer, H.Olbrich. *Tetrahedron Lett.*, 645 (1970)
211. Д.И.Менделеев. *Основы химии*. Госхимтехиздат, Москва; Ленинград, 1932

PHOSPHINE IN THE SYNTHESIS OF ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS

B.A.Trofimov, S.N.Arbuzova, N.K.Gusarova

*Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
1, Ul. Favorskogo, 664033 Irkutsk, Russian Federation, Fax +7(395)239-6046*

Data on the synthesis of organophosphorus compounds based on phosphine are surveyed, described systematically, and analysed.

Bibliography — 211 references.

Received 11th June 1998