

О.И. КОЛОДЯЖНЫЙ

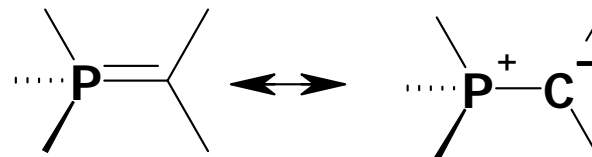
С.Л. БОГАТЫРЬ

ХИМИЯ ИЛЮДОВ ФОСФОРА



О. И. Колодяжный

ХИМИЯ ИЛИДОВ ФОСФОРА



УДК 547.241

Монография посвящена химии важнейшего класса элементоорганических реагентов – илидам фосфора. Рассмотрено строение илидов фосфора, их получение различными методами, физико-химические и химические свойства. Обобщены результаты многолетних исследований реакции Виттига, современная трактовка ее механизма и стереохимии. Обсуждено применение илидов фосфора для получения природных соединений и лекарственных веществ (антибиотиков, лейкотриенов, простагландинов, феромонов) в лаборатории и промышленности. Описано использование фосфорилидов в качестве лигандов в комплексах переходных и непереходных металлов, практическое применение этих комплексов в органическом синтезе. Приведены методики получения илидов фосфора, а также синтеза с их помощью соединений различных классов.

Для химиков в области органического синтеза, сотрудников научно-исследовательских институтов и заводских лабораторий, биооргаников, неоргаников, фармакологов, а также преподавателей и студентов химических вузов.

Монографія присвячена хімії важливого класу елементоорганічних реагентів – ілідам фосфору. Розглянуто будову ілідів фосфору, їх синтез різнорізними методами, фізико-хімічні та хімічні властивості. Узагальнено досягнення багаторічних досліджень реакції Віттіга, сучасна трактовка її механізму та стереохімії. Обговорено застосування ілідів фосфору для одержання природних сполук та лікарських засобів (антибіотиків, лейкотрієнів, простагландинів, феромонів) у лабораторії і промисловості. Описано застосування фосфорилідів як лігандів у комплексах перехідних і неперехідних металів, практичне використання цих комплексів у органічному синтезі. Наведено методики одержання ілідів фосфору, а також синтезу з їх допомогою сполук різних класів.

Для хіміків у галузі органічного синтезу, працівників науково-дослідних інститутів і заводських лабораторій, біоорганіків, неорганіків, фармакологів, а також викладачів та студентів хімічних вузів.

Ответственный редактор *В.П. КУХАРЬ*

Утверждено к печати ученым советом
Института биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины

Редакция химической литературы
Редактор *Л.Е. Юськив*

К 1705000000-000
221-94 000-94

ISBN 5-12-004187-6

© О.И. Колодяжный, 1994

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

Ac	- ацетил
Bz	- бензил
COD	- циклооктадиен
Cr	- циклопентадиен
Cr*	- пентаметилциклопентадиен
Me	- метил
Et	- этил
Pr	- н-пропил
i-Pr	- изопропил
Bu	- н-бутил
i-Bu	- изобутил
s-Bu	- втор-бутил
t-Bu	- трет-бутил
Ar	- арил
Het	- гетерил
Ph	- фенил
Tl	- толил
Ms	- мезетил
Th	- тиенил
Ts	- тосил
THP	- тетрагидропиранил
LT	- лейкотриен
PG	- простагландин
ГМФТА (HMFТА)	- гексаметилфосфортриамид
ДМЭ (DME)	- диметоксиэтан
ДМФА (DMFA)	- диметилформамид
ДМСО (DMSO)	- диметилсульфоксид
Py	- пиридин
ТГФ (THF)	- тетрагидрофуран
TMEDA	- тетраметилэтилендиамин
M	- металл

Илиды фосфора являются важнейшими реагентами синтетической органической химии. Они могут быть получены из доступного сырья. Продукты их превращений находят широкое практическое применение. Р-илиды служат богатым материалом для решения таких фундаментальных проблем химии органических и фосфорорганических соединений, как электронные взаимодействия с участием атома фосфора, стереохимия фосфорорганических соединений, природа связи элемент — карбанион и др. Без илидов фосфора невозможно развитие современной химии природных и физиологически активных соединений. Этим объясняется большое внимание, которое уделяется исследованиям в области синтеза, строения и свойств Р-илидов и их производных.

Фосфорилиды впервые синтезированы 100 лет тому назад. В 1894 г. Михаэлис и Гилборн сообщили о синтезе первого фосфорилида, хотя и предложили для него не вполне точную формулу [1]. Работа Михаэлиса и Гилборна оказалась случайным эпизодом и особого внимания к илидам не привлекла. Тем не менее 1894 г. можно считать началом зарождения химии илидов фосфора. В 1919 г. Штаудингер и Мейер синтезировали, выделили и охарактеризовали трифенилфосфоний дифенилметилд [2]. В работе, опубликованной в 1921 г., на примере реакции этого илида с дифенилкетеном и фенилизоцианатом, они впервые открыли реакцию, впоследствии получившую имя Виттига [3]. К сожалению, большие синтетические возможности реакции илидов фосфора с карбонильными соединениями Штаудингер не разгадал, и его работа должного развития не получила. В последующие годы работы, посвященные илидам фосфора, велись лишь эпизодически. Уоррел [4], а также Шонберг и Исмайл [5] случайно получили некоторые илиды. Пинк и Гилберт осуществили синтез трифенилфосфоний флуоренилида [6]. Лишь в 1949 г. Г. Виттиг, в то время работавший в Тюбингене, при обработке тетраметилфосфониевых солей фениллитием получил растворимый триметилфосфоний метилида [7].

Значение фосфорных илидов установлено Виттигом и Гейслером в 1953 г., обнаруживших, что трифенилфосфоний метилид реагирует с бензофеноном с образованием 1,1-дифенилэтилена и трифенилфосфиноксида [8]. Вскоре было показано, что эта реакция имеет общий характер, обладает высокой селективностью, протекает без перегруппировок и изомеризаций. С помощью фосфорилидов удалось осуществить олефинирование карбо-

нильных соединений разнообразного строения. Продемонстрирована незаменимая роль реакции Виттига в синтезе природных соединений.

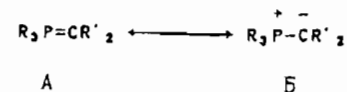
Свой вклад в развитие химии илидов Г. Виттиг отразил в нескольких обзорных статьях. Особо следует выделить доклад на конференции по химии фосфорорганических соединений "Вариации на тему Штаудингера: доклад по истории реакции образования олефинов из фосфорорганических и карбонильных соединений" [9], в котором Виттиг провел аналогию между эволюцией музыкального произведения и развитием открытой им реакции. Очень интересна статья "От илидов через илиды к моему идеалу" [10], а также лекция на церемонии присуждения Г. Виттигу Нобелевской премии, в которой он подытожил развитые им идеи [11].

После 1953 г. химия илидов интенсивно развивалась. Созданы новые ее разделы и направления, например координационная химия илидов, металлоорганическая химия илидов, получены C-гетерозамещенные илиды, кумулиениды и др. Опубликовано большое количество обзорных статей [12–22]. Особо следует отметить большой вклад в развитие химии илидов фосфора Бестмана, Шлессера, Кори, Ведейса и др. Опубликована книга по химии илидов А. Джонсона [23], в которой обобщены исследования химии илидов фосфора, серы, мышьяка, азота, пиридина и др. до 1965 г.

К сожалению, в настоящее время эта книга устарела. Многие вопросы химии илидов, получившие развитие в последние годы, в ней не обсуждаются, так как в момент ее написания их не существовало. Так, полностью отсутствует материал глав, представленных в данной книге и посвященных химии комплексов илидов с металлами, химии Р-гетерозамещенных илидов, фосфаккумуляенилидов и алленилидов. Практически полностью новой является глава, посвященная C-гетерозамещенным илидам. Материал по реакции Виттига и углеродсодержащим илидам, обобщенный в данной монографии, основывается на опубликованных в последние годы работах, трактующих эти вопросы на современном уровне.

В настоящее время накоплен большой материал по химии илидов фосфора, который в значительной своей части еще не обобщен, поэтому имеется настоятельная необходимость проанализировать и обобщить с общих позиций наиболее существенные работы по химии фосфорилидов и в первую очередь результаты, полученные в последние 10–15 лет.

Номенклатура илидов фосфора. Прежде чем приступить к изложению химии илидов фосфора, необходимо обсудить номенклатуру этих соединений. Основное состояние фосфорилидов можно описать двумя каноническими структурами — иленовой А и илидной Б

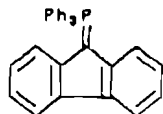
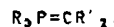


Первая из канонических структур (иленовая формула А) постулирует

существование двойной связи между атомами фосфора и углерода. Вторая (илидная формула Б) отражает высокополярную цвиттер-ионную природу илидной группы $P=C$ и отвечает существованию фосфониевого центра рядом с карбанионным центром, отрицательный заряд которого может быть делокализован присоединенными к илидному атому углерода заместителями.

Современные исследования илидов с помощью теоретических квантово-химических расчетов, а также экспериментальных физико-химических методов показывают, что наибольший вклад в основное состояние фосфорилидов вносит биполярная илидная структура. Вклад иленовой структуры определен вероятным $(d-p)\pi$ -взаимодействием свободной электронной пары α -атома углерода и вакантных d -орбиталей атома фосфора. Однако детальные исследования электронного строения илидов позволяют заключить, что этот вклад минимален [24–28].

В соответствии с двумя резонансными структурами А и Б существуют и две номенклатуры илидов. Первая из них предполагает наличие истинной кратной связи $P=C$ и определяет фосфорилиды как производные фосфоранов R_3P . В соответствии с этой номенклатурой илиды называют алкилиденфосфоранами. Данная номенклатура удобна и поэтому часто используется. Ее употребление оправдано в той мере, что илиды принято изображать иленовой, а не илидной структурой. Недостатком номенклатуры является то, что она не отражает истинное строение илидов, так как вклад иленовой структуры минимален. Кроме того, избежать употребления сокращенного названия илиды не удастся. Поэтому более правильно называть илиды фосфоний алкилидами или фосфоний метилидами, определяя эти соединения как карбанионы, отрицательный заряд которых уравновешен присоединенным к ним фосфониевым катионам. Полное название илидов составляют так: сначала перечисляют заместители у атома фосфора, а затем по правилам номенклатуры ИЮПАК дают название карбанионной части молекулы, присоединяя окончание (илид-ил+ид). Первая половина этого окончания "ил" отвечает связи, которой карбанион присоединен к фосфору, а вторая "ид" — соответствует карбаниону. Например



трифенилфосфоний мет(илид) трифенилфосфоний флуорен(илид)

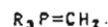
Правоммерно также называть фосфорилиды в соответствии с требованиями номенклатуры ИЮПАК в отношении карбанионов, используя окончание "ид", присоединенное к названию соответствующего углеводорода, из которого получен карбанион (метанид, этанид, флуоренид и т.д.). В этом случае фосфониевый катион рассматривают как заместитель, находящийся у карбаниона. Поэтому название фосфорилида состоит из двух частей — фосфо-

ниевого катиона и карбаниона: трифенилфосфоний метанид, трифенилфосфоний флуоренид, триэтилфосфоний этанид и т.д. В последние годы, хотя и очень редко, встречаются попытки некоторых авторов использовать эту номенклатуру [25].

В настоящее время накоплен огромный фактический материал по химии фосфорилидов. Синтезированы разнообразные типы этого класса соединений, разработаны удобные методы синтеза, детально изучены физические и химические свойства. Поэтому актуален вопрос о классификации различных типов фосфорилидов. В химической литературе принято делить фосфорилиды на стабилизированные, полустабилизированные и нестабилизированные в зависимости от делокализации заместителями отрицательного заряда илидного атома углерода. Однако построить монографию в соответствии с такой классификацией очень трудно, так как разделы получаются слишком большими. В то же время вполне естественным является способ сгруппировать материал в зависимости от природы атомов и групп атомов, присоединенных к фосфору и углероду связи $P=C$, которые могут быть как атомами углерода, так и гетероатомами. В соответствии с этим материал настоящей книги состоит из глав, посвященных C,P-углеродсодержащим илидам, C- и P-гетерозамещенным илидам фосфора, химии фосфаккумуленидов, обладающих своеобразными химическими свойствами, и главы, в которой рассматриваются физико-химические свойства фосфорилидов. Главы, в свою очередь, делятся на разделы в зависимости от конкретного строения заместителей у атомов фосфора и углерода группы $P=C$ или, в случае C- и P-гетерозамещенных илидов, от того, какой группе элементов периодической системы эти заместители принадлежат.

ГЛАВА I

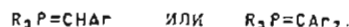
1. Фосфоний метилиды



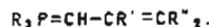
2. Фосфоний алкилиды



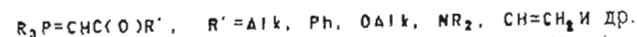
3. Фосфоний арилметилиды



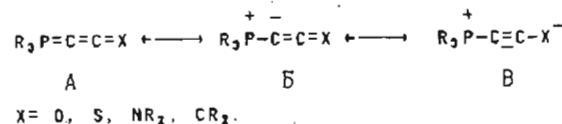
4. Фосфоний аллилилиды



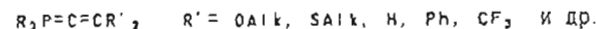
5. Фосфоний ацилиды


$$R_3P=CH-\underset{\underset{O}{||}}{CR'} \longleftrightarrow R_3P-CH=\underset{\underset{O}{|}}{CR'}$$

7. Фосфорний күмүленилиды



8. Фосфоний алленулиды



Углеродсодержащие илиды широко используются в различных областях синтетической органической химии в связи с чем внимание химиков к этому

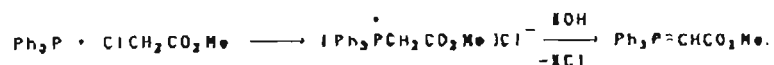
типу илидов очень велико. Благодаря большому интересу к С-Р-углерод-содержащим илидам фосфора разработаны разнообразные методы их синтеза и детально изучены химические свойства.

1.1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

В настоящее время известно большое количество разнообразных методов синтеза илидов фосфора. Тем не менее значение солевого метода, или способа получения илидов из фосфониевых солей, далеко превосходит остальные. С помощью этого метода можно получать илиды практически любого строения. Существуют разнообразные варианты солевого метода (в гомогенной и гетерогенной среде, на полимерных носителях, электролизом солей фосфония, отщеплением триметилхлорсилана от С-силилзамещенных солей фосфония и др.). Среди других методов синтеза важное препаративное значение имеет способ получения сложных илидов из простых с помощью замещения атомов водорода у α -углерода на различные заместители. Остальные методы синтеза илидов имеют, как правило, теоретический интерес.

1.1.1. СИНТЕЗ ИЛИДОВ ИЗ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

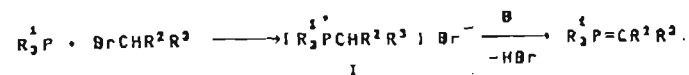
Наиболее общим методом синтеза фосфорилидов является дегидрогалогенирование соответствующих фосфониевых солей с помощью различных оснований. Этим методом Михаэлис и Гипборн в 1894 г. [1] впервые получили фосфорилиды. Кватернизацией трифенилфосфина этиловым эфиром хлоруксусной кислоты получена соль карбометоксиметилтрифенилфосфония, которую действием водного раствора едкого калия превратили в илид:



Метод синтеза илидов из фосфониевых солей прост в препаративном исполнении и при правильном подборе условий реакции, дегидрогалогенирующего реагента и растворителя протекает без осложнений. Илиды, полученные из фосфониевых солей, часто используют без выделения и очистки в реакции Виттига, обрабатывая раствором илида карбонильное соединение с целью получения алкена. Описано огромное количество примеров использования фосфорилидов, полученных из фосфониевых солей для синтеза веществ самого разнообразного строения и предназначения, в том числе веществ природного происхождения [2].

Основной задачей при синтезе фосфорилидов солевым методом является получение фосфониевой соли и подбор подходящего основания, способного осуществить дегидрогалогенирование этой соли.

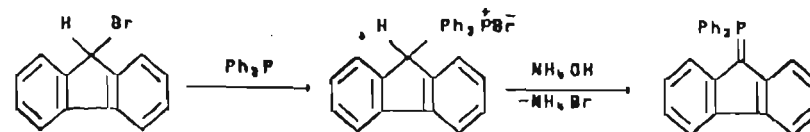
Четвертичные соли фосфония (I) обычно получают реакцией трегичного фосфина с электрофильным реагентом, чаще всего алкилгалогенидом:



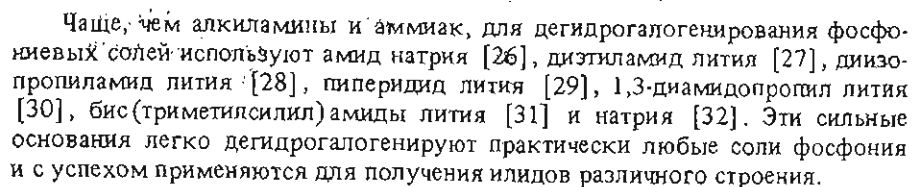
Имеются обзорные статьи, в которых детально описаны разнообразные пути подхода к солям фосфония, являющихся в настоящее время весьма доступными соединениями [3]. Поэтому можно осуществить синтез фосфониевых солей, а затем фосфорилидов практически любого строения.

При получении илидов из фосфониевых солей используют различные растворители: ДМСО [4–9], ДМФА [10], спирт [11–12], воду [13–14], бензол [15, 16], диэтиловый эфир [17, 18], моноглим [19], диглим и др. [20]. На стадии получения илида из фосфониевой соли природа растворителя не является решающим фактором. Главное, чтобы растворитель был индифферентен по отношению к фосфорилиду. Следует учесть, что нестабилизированные илиды легко взаимодействуют с такими растворителями, как вода, спирт, ацетон, в некоторых случаях хлороформом и четыреххлористым углеродом. Однако на стадии реакции Виттига природа растворителя приобретает очень важное значение, так как сильно влияет на стереохимию образующихся олефинов. Поэтому при получении илида из фосфониевой соли растворитель подбирают в зависимости от того, какую конфигурацию олефина хотят получить (см. главу 2, раздел 2.4).

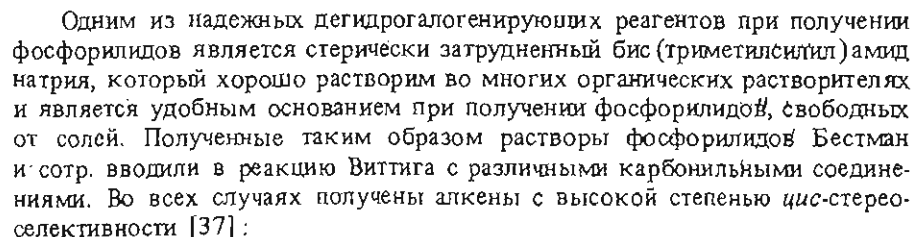
Очень важной задачей при получении фосфорилидов из фосфониевых солей является также подбор подходящего основания. Необходимая для депротонирования сила основания зависит от СН-кислотности фосфониевой соли. Чем выше СН-кислотность соли (I), тем слабее может быть сила используемого основания. В свою очередь СН-кислотность фосфониевой соли (I) зависит от электроакцепторных свойств заместителей R^2 и R^3 . Электроакцепторные группы, способные оттягивать на себя отрицательный заряд за счет индукционных или мезомерных эффектов, будут стабилизировать фосфорилид, понижать основность и нуклеофильность илидного атома углерода, и, соответственно, повышать СН-кислотность фосфониевой соли. В случае фосфониевых солей с высокой подвижностью протона можно использовать относительно слабые основания. Например, флуоренилтрифенилфосфоний бромид превращается в илид (II) при действии водного раствора аммиака [21]:



Для дегидрогалогенирования фосфониевых солей, обладающих высокой подвижностью α -протонов, используют органические основания (пиридин [22], триэтиламин [23, 24]). Диазобихло-(4,30)-нонен-5 (ДБН) предложен для дегидрогалогенирования фосфониевых солей по реакции Виттига с альдегидами, чувствительными к действию щелочей. В качестве растворителя использовали ДМСО [25]:

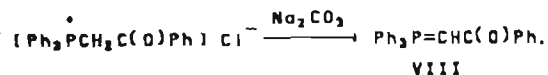

$$[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Et}]^+\text{Br}^- \xrightarrow[\text{-NaBr}]{\text{NaNH}_2/\text{NH}_3} \text{Ph}_3\text{P}=\text{CHEt}.$$
$$\begin{array}{ccc} \text{[Me}_{n+1}\text{P(Bu-t)}_{3-n}\text{]}^+\text{Br}^- & \xrightarrow[\text{-NH}_3, \text{-NaBr}]{\text{NaNH}_2} & \text{Me}_n(\text{t-Bu})_{3-n}\text{P=CH}_2 \\ \text{III a-b} & & \text{IV a-b} \\ n = 0 \text{ (a)}, 1 \text{ (b)}, 2 \text{ (b)}. & & \end{array}$$

В некоторых случаях, как было обнаружено Шмидбауром, реакция фосфониевых солей с амидом натрия сопровождается осложнениями [26]. Дегидрохлорирование тетраметилфосфоний хлорида амидом натрия при кипячении в тетрагидрофуране протекает гладко и приводит к образованию триметилфосфоний метилица. В то же время при комнатной температуре образуется илид-иминофосфоран (V). Взаимодействие триметилфосфоний метилица с амидом натрия сопровождается обменом метилидной группы на натрийимидную и образованием натрийимидофосфорана (VI), последующая реакция которого с тетраметилфосфоний хлоридом дает илид-иминофосфоран (V), что было доказано экспериментально [26]:



Удобными дегидрогалогенирующими реагентами являются также алколяты щелочных металлов (метилат натрия [38], этилат натрия [39], *трет*-бутилат натрия или калия [40] и др.), которые обычно используют при получении илидов из солей фосфония в спиртовых растворах.

Используемые в органических синтезах трифенилфосфоний алкоксикарбонилметилиды (VII) и трифенилфосфоний фенацилиды (VIII) получают, обрабатывая фосфониевые соли водным или спиртовым раствором соды [41], гидроксида натрия или калия [22, 42]:



Трифенилфосфоний карбоэтоксиметилид (VII) [22, 27]. К раствору 157 г (0,60 моль) трифенилфосфина в 300 мл бензола при комнатной температуре прибавляют 100 г (0,60 моль) этилбромацетата в 300 мл бензола. Выделяется осадок фосфониевой соли, температура реакционного раствора повышается до 70 °С. Оставляют смесь на ночь, затем осадок фильтруют, промывают бензолом и сушат.

Полученную фосфониевую соль растворяют в 1,5 л воды и прибавляют 1 л бензола. При перемешивании добавляют водный раствор гидроксида натрия до окраски по фенолфталеину. Отделяют бензольный слой, сушат и частично упаривают. Затем прибавляют легкий petroleumный эфир до начала кристаллизации илида. Фильтруют, сушат. Получают 159 г (76 %) илида, т. пл. 125–127,5 °С.

Трифенилфосфоний бензоилметилид (VIII) [24, 43]. К 7,5 г фенацилтрифенилфосфоний бромида прибавляют 300 мл 10 %-го водного раствора карбоната натрия до окрашивания по фенолфталеину и встряхивают 15 ч. Смесь фильтруют, осадок на фильтре растворяют в горячем бензоле. Затем к фильтрату прибавляют petroleumный эфир и отделяют выпавшие кристаллы. Получают 5,8 г илида, т. пл. 178–180 °С. После повторной кристаллизации т. пл. 200,5–202,5 °С.

В то же время для дегидрогалогенирования фосфониевых солей, имеющих невысокую СН-кислотность, например при получении трифенилфосфоний метилида или трифенилфосфоний алкилидов, необходимо использовать сильные основания: *трет*-бутиллитий, бутиллитий [16, 17, 18], фениллитий [44], анион диметилсульфоксида (димсилнатрий) [45], гидриды натрия и калия [46–49], амиды натрия и калия [26, 50].

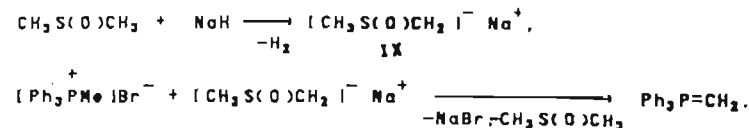
Гидриды натрия и калия являются одними из лучших дегидрогалогенирующих реагентов, когда необходимо получить фосфорилиды, свободные от солей в апротонных растворителях. Гидриды натрия и калия обычно используют с диэтиловым эфиром, тетрагидрофураном или диметоксизтаном в качестве растворителей, причем их дегидрогалогенирующая активность существенно повышается в ряду: эфир < ТГФ < ДМЭ.

Например, реакция метилтрифенилфосфоний бромида с гидридом натрия в ТГФ несомненно является лучшим способом получения трифенилфосфоний метилида высокой частоты [46].

Трифенилфосфоний метилид [46]. К суспензии 1,67 г гидрида натрия в 200 мл тетрагидрофурана прибавляют 29,0 г (0,081 моль) метилтрифенилфосфоний бромида. Реакционную смесь перемешивают 24 ч при комнатной температуре. Затем

фильтруют осадок, раствор упаривают. Илид экстрагируют из остатка petroleumным эфиром. Кристаллизуют, т. пл. 96 °С. Выход 6,0 г (82 %).

Очень удобным дегалогенирующим реагентом является впервые введенный в химическую практику Кори и Чайковским раствор гидрида натрия в диметилсульфоксиде (димсилнатрий) [5, 6]. Они установили, что диметилсульфоксид легко металлируется гидридом натрия. Образующийся метилсульфинильный карбанион (IX) в мягких условиях дегидрогалогенирует соли фосфония, сульфония, сульфоксония, арсония и др. Получили это чрезвычайно реакционное соединение в виде раствора в ДМСО при добавлении тонкоизмельченного гидрида натрия к избытку ДМСО в атмосфере азота при 65–70 °С:



Димсилнатрий реагирует при комнатной температуре с этилтрифенилфосфоний бромидом и метилтрифенилфосфоний бромидом с образованием растворов соответствующих фосфорилидов, которые олефинируют различные альдегиды и кетоны с высокими выходами.

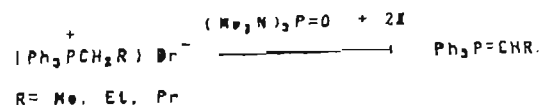
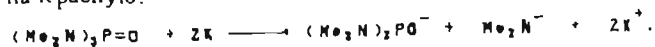
Кори и Чайковский предложили следующую методику для получения фосфорилидов с помощью димсилнатрия [51].

Трифенилфосфоний метилид [51]. Промывают несколькими порциями пентана 0,1 моль гидрида натрия (55 %-я суспензия в минеральном масле), который затем помещают в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, холодильником и резиновой пробкой. Реакционную систему промывают азотом и с помощью шприца через резиновую пробку вводят 50 мл ДМСО. Смесь нагревают до 75–80 °С в течение 45 мин до прекращения выделения водорода. Полученный раствор метилсульфинил метилида натрия охлаждают в ледяной бане и затем к нему прибавляют раствор 35,7 г (0,1 моль) метилтрифенилфосфоний бромида в 100 мл ДМСО. Получают темно-красный раствор илида после перемешивания реакционной смеси при комнатной температуре в течение 10 мин.

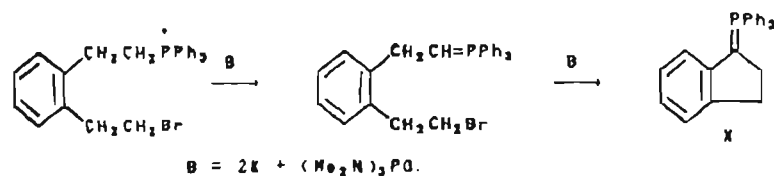
Под действием полученного раствора илида циклогексанон, камфора, холестеран-3 превращаются в соответствующие метиленовые соединения с выходом 86, 73 и 60 % [51].

Однако, как установлено впоследствии, димсилнатрий, полученный по методике, разработанной Кори и Чайковским, разлагается медленно при 70 и быстро при 85 °С. Поэтому предложены усовершенствованные методики получения растворов димсилнатрия. ДМСО обрабатывают 50 %-й суспензией гидрида натрия в минеральном масле, затем при постоянном перемешивании подвергают воздействию ультразвука. При этом температура повышается до 50 °С, образуются тонкая суспензия и затем прозрачный раствор. Ультразвук выключают и раствор димсилнатрия покрывают слоем минерального масла толщиной 1 см. Полученный раствор реагента после затвердевания при 10 °С можно хранить около двух месяцев [52].

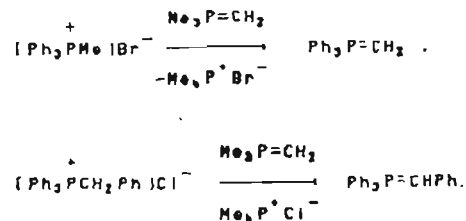
Растворы илидов фосфора в ДМСО, полученные с помощью диметилнатрия, удобно использовать в синтезе низкокипящих углеводородов, которые легко выделяются из высококипящего растворителя. В некоторых случаях для дегидрогалогенирования фосфониевых солей и превращения их в илиды успешно используют "синие растворы" щелочных металлов в гексаметилтриамиде фосфорной кислоты (гексаметаполе) [53]. Френкель и сотр. [54] показали, что натрий, калий и литий растворяются в гексаметаполе с образованием синего раствора в концентрации до 1 моль в 1 л. Раствор устойчив в течение нескольких часов, затем его окраска постепенно изменяется на красную:



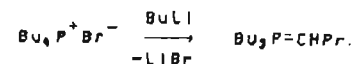
Обработкой суспензии 2-(2-бромэтил)бензил-трифенилфосфоний бромида в гексаметаполе калием Бестман получил циклический илид (X) [53]:



Очень сильными основаниями и хорошими дегидрогалогенирующими реагентами являются такие нестабилизированные фосфорилиды, как триметил- и трифенилфосфоний метилиды. Эти реагенты дороже, чем другие основания, используемые при получении илидов, но дают хорошие результаты. Они особенно удобны тем, что хорошо растворимы в неполярных органических растворителях, причем после присоединения галогеноводорода выделяются в осадок в виде соли фосфония, что облегчает очистку продуктов реакции. Кроме того, применение фосфорилидов как дегидрогалогенирующих реагентов обычно протекает гладко, без осложнений:

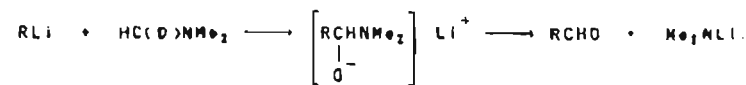


Пожалуй, наиболее часто используемыми при получении фосфорилидов основаниями являются литийалкилы: *трет*-бутиллитий, *втор*-бутиллитий, *н*-бутиллитий [16–18], фениллитий [44], метиллитий [55]. Эти реагенты обладают очень высокой дегидрогалогенирующей способностью и легко превращают в илиды практически любые соли фосфония (pK_a литийалкилов ~45–35, в то время как pK_a солей фосфония ≤ 20). Применение растворов литийалкилов очень удобно в лабораторной практике. Они доступны, хорошо сохраняются (особенно *н*-бутиллитий, фениллитий, метиллитий), легко дозируются. Удобны литийалкилы при проведении реакции Виттига, когда илиды не нужно выделять из растворов в индивидуальном состоянии:

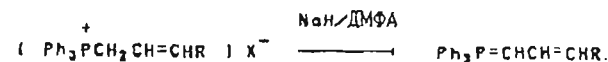


Трибутилфосфоний бутилд [56]. В колбу под азотом помещают 6,8 г (20 ммоль) *тетра*-*н*-бутилфосфоний бромида (высушен при 40 °С в вакууме 1 Па в течение 60 мин) и 60 мл безводного ТГФ. Смесь перемешивают при 0 °С и прибавляют 13,0 мл 1,6 н. раствора *н*-бутиллития в гексане. Перемешивают 15 мин при этой температуре, затем бледно-желтый раствор упаривают на ротаторном испарителе, снабженном холодильником с сухим льдом. Остаток перегоняют при давлении 10 Па и температуре бани 110 °С. Получают 4,15 г (80 %) бледно-желтой жидкости, содержащей 95 % илида ($\delta^{31}P$ 8,7 м.д.).

Литийорганические соединения не следует применять как основания в ДМФА, так как они реагируют с этим растворителем с образованием альдегидов, которые сразу вступают в реакцию Виттига с илидом [57, 58]:



В то же время гидрид натрия в реакцию с ДМФА не вступает и с успехом может использоваться как основание в этом растворителе [59]:



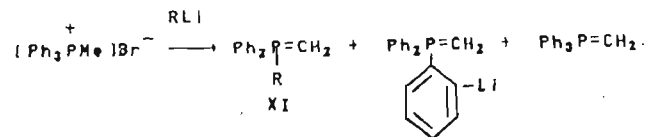
Природа основания, впрочем как и природа аниона фосфониевой соли, имеет очень важное значение, потому что илиды, особенно высокоосновные нестабилизированные, образуют с солями металлов прочные комплексы, характер взаимодействия которых с карбонильными соединениями несколько иной, чем у фосфорилидов, свободных от солей. Особенно часто такие комплексы возникают при дегидрогалогенировании солей фосфония литийалкилами. Признаком комплексобразования является невыделение из реакционного раствора осадка литийгалогенида. Для получения илидов, свободных от солей, необходимо, чтобы реакция элиминирования протекала с образованием хлорида калия или натрия, которые легко выделяются из растворов в виде осадков.

Удобными основаниями для получения илидов, свободных от солей,

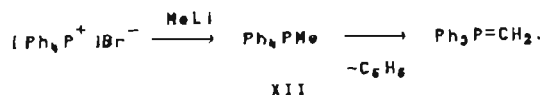
являются амид натрия [60] и бис(триметилсилил)амид натрия [37].

Для получения илидов, свободных от солей, используют различные приемы. Так, илид можно получить в безводном аммиаке с помощью амида натрия и затем перенести в бензол [60]. Вариантом этого метода является получение илида при взаимодействии соли фосфония с амидом натрия в кипящем ТГФ с последующим фильтрованием галогенида натрия [61]. Хорошие результаты получаются с *трет*-бутилатом калия [62] и бис(триметилсилил)амидом натрия в растворе ТГФ [37]. Предлагают дегидрогалогенировать фосфониевую соль *трет*-пентоксидом натрия, растворенным в бензоле, содержащим следы ДМСО [20]. В последние годы для получения илидов, свободных от солей, используют краун-эфиры в сочетании с поташем или *трет*-бутилатом калия в ТГФ [63]. Следует отметить, что в реакции Виттига используются не только фосфорилиды, но и их комплексы с солями лития. Более того, для воздействия на стереохимию реакции Виттига соли лития нередко специально вносят в реакционную среду [20, с. 17].

При дегидрогалогенировании фосфониевых солей литийалкилами может возникнуть проблема обмена лигандов. Впервые с ней столкнулся Г. Виттиг при обработке тетрафенилфосфоний бромида фениллитием, получив в результате реакции пентафенилфосфор [64]. Шлессер и сотр. показали, что при взаимодействии метилтрифенилфосфоний бромида с литийалкилами образуются илиды, литированные в бензольное ядро, а также илиды (XI), у которых произошел обмен фенильной на алкильную группу. Соотношение смеси илидов зависит от природы литийалкила [65]:

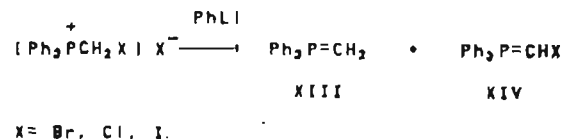


Зойферс и сотр. [67, 68] установили, что при взаимодействии метилтрифенилфосфоний бромида с метиллитием образуется пентакоординированное промежуточное соединение (XII), которое в дальнейшем элиминирует фенил-анион, а не метил-анион. Доказательством может служить реакция тетрафенилфосфоний бромида с метиллитием, в результате которой образуется трифенилфосфоний метилид, реагирующий с циклогексаноном с образованием метиленициклогексана с выходом 58 %:

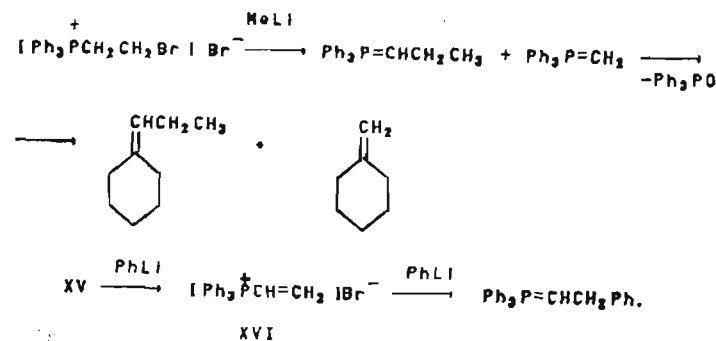


Фосфониевые соли, содержащие галоген у α -атома углерода, подвергаются атаке литийалкилом как по протону, так и по атому галогена, причем соотношение образующихся продуктов зависит от природы галогена и используемого основания. Бром и иодметилтрифенилфосфоний бромиды

подвергаются атаке фениллитием по атому водорода и по атому брома с образованием илидов (XIII, XIV), присутствие которых было доказано реакцией Виттига с циклогексаноном [68, 69]:



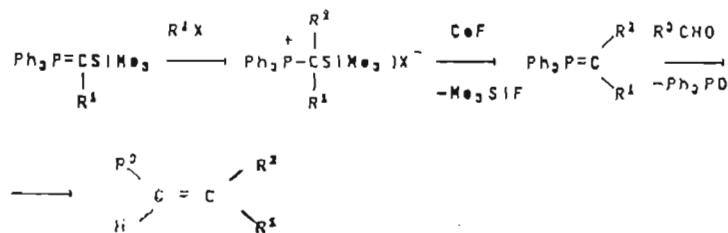
Реакция β -бромэтилтрифенилфосфоний бромида с метиллитием вследствие обмена лиганда и замещения атома брома на метил дает смесь трифенилфосфоний пропилида и трифенилфосфоний метилида, реагирующих с циклогексаноном с образованием смеси пропиленциклогексана и метиленициклогексана. При взаимодействии бромэтилфосфониевой соли (XV) с фениллитием сначала образуется винилфосфониевая соль (XVI), которая присоединяет избыток фениллития, превращаясь в 2-фенилэтилид [70]:



Поэтому при получении илидов из солей фосфония лучше использовать менее нуклеофильные основания, с которыми обмен лигандов не протекает, например гидрид натрия или калия.

3-Бромпропилтрифенилфосфониевые соли (XVII) при взаимодействии с основаниями превращаются в производные циклопропилтрифенилфосфоний бромида (XVIII). На первой стадии реакции образуются илиды, которые в результате внутримолекулярной реакции алкилирования преобразуются в соли фосфония (XVIII). Дегидрохлорирование этих солей амидом натрия или бутиллитием дает высокоактивный трифенилфосфоний циклопро-

суспендируют в соответствующем растворителе и добавляют фторид цезия. Образующийся илид олефинирует альдегид в момент образования. Метод использован, в частности, для получения гомоконъюгированных феромонов Лепидоптеры [78]:



Использование данного метода в синтезе природных соединений рассмотрено в главе 5.

1.1.3. ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ СОЛЕЙ ФОСФОНΙΑ В ГЕТЕРОФАЗНЫХ СРЕДАХ

В настоящее время разработаны такие усовершенствованные способы получения фосфорилидов, как дегидрогалогенирование фосфониевых солей в присутствии краун-эфиров, а также в межфазных средах. Синтез фосфорилидов в условиях межфазного катализа позволяет отказаться от применения таких сильных оснований, как бутиллитий, гидрид натрия, заменив их водными растворами щелочей [79]. Генерирование фосфорилидов в межфазных условиях широко используется для олефинирования карбонильных соединений по методу Виттига.

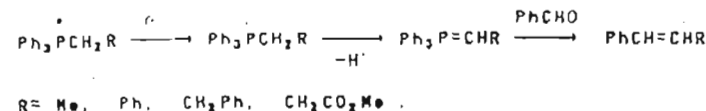
Значительным достижением современной химии илидов фосфора является разработка методов синтеза фосфорилидов, прикрепленных к полимерному носителю. Фосфониевые соли, тем или иным способом привитые к полимеру при обработке основанием, дают фосфорилиды, с которыми можно проводить любые химические превращения. Использование полимерпривитых фосфорилидов в реакции Виттига позволяет получать растворы практически чистых олефинов без примесей фосфинооксида или фосфониевой соли, которые связаны с полимером и в раствор не попадают [81] (см. главу 2).

1.1.4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД

В последние годы получили развитие электрохимические методы синтеза фосфоритидов из фосфониевых солей [82-84]. Так, Савенан и Бин [84] показали, что итиды образуются при электрохимическом восстановлении

фосфониевых солей в апротонных условиях. Фосфорилиды, полученные из бензил-, аллил-, циннамил- и полиенилфосфониевых солей, регистрировали с помощью циклической вольтамметрии.

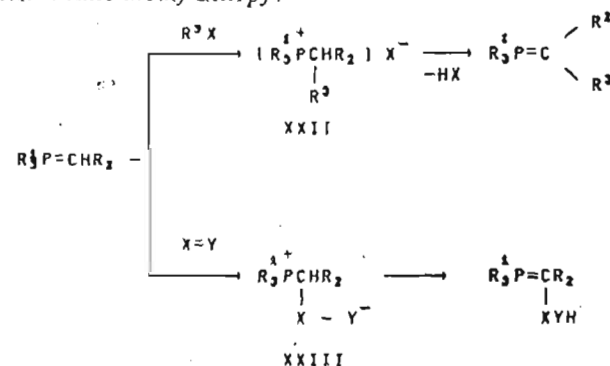
Шоно и Митани подвергли электролизу соли фосфония в присутствии альдегидов и получили с хорошими выходами олефины [82]:



Преимуществами электрохимического метода синтеза фосфорилидов из фосфониевых солей является хорошая воспроизводимость условий реакции, возможность контролировать и влиять на ход реакции изменением силы электрического тока подбором прооснования, электролитных катионов, величины катодного потенциала.

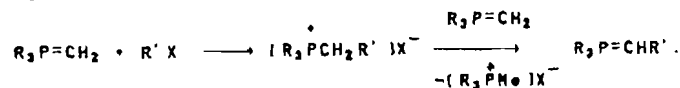
1.1.5. СИНТЕЗ ИЛИДОВ С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ У ИЛИДНОГО АТОМА УГЛЕРОДА

Следующим по значению методом синтеза илидов фосфора является превращение одних илидов в другие с помощью реакций замещения у илидного атома углерода. В связи с доступностью простых илидов фосфора этот путь обычно наиболее прост. Замещение у илидного атома углерода достигается реакцией Р-илидов с галогенсодержащими электрофилами или с соединениями, имеющими активированную кратную связь. В результате образуются фосфониевая соль (XXII) или бетаин (XXIII), превращающиеся в новые илиды в результате дегидрогалогенирования или миграции протона от α -атома углерода к анионному центру:



Дегидрогалогенирование фосфониевой соли (XXI) можно осуществить находящимся в избытке исходным илидом, вследствие чего образуется

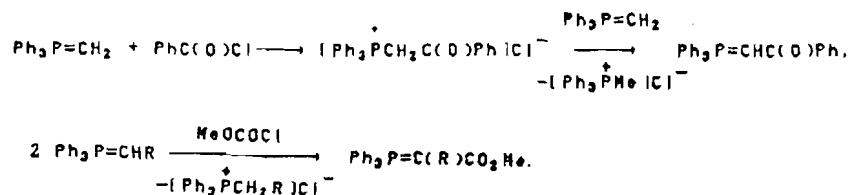
С-замещенный илид и фосфониевая соль. Этот химический процесс, получивший название "реакция переилидирования", широко используется в синтезе фосфорилидов:



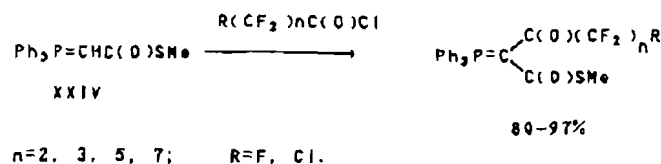
Особенно легко реакция переилидирования протекает, когда к α -атому углерода вводится электроакцепторная группа, повышающая СН-кислотность фосфониевой соли. В этом случае исходный илид легко дегидрохлорирует фосфониевую соль с образованием нового илида, обладающего меньшей основностью.

1.1.5.1. АЦИЛИРОВАНИЕ ИЛИДОВ

Реакция ацилирования пригодна для получения любых карбонилзамещенных фосфорилидов, которые находят широкое применение в органическом синтезе. Ацилирование фосфорилидов представляет собой надежный способ получения илидов, содержащих α -карбонильные группы, удачно дополняя солевой метод. Описаны многочисленные примеры ацилирования илидов ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот [85–92], хлоругольными эфирами [89], ацилимидазолами [93]. Общая схема ацилирования включает реакцию 2 экв. илида с 1 экв. ацилгалогенида. В результате образуется 1 экв. С-ацилированного илида и 1 экв. соли фосфония:



Типичным примером ацилирования фосфорилидов является приведенная ниже реакция метилтиокарбонилметилида (XXIV) с перфторацетилхлоридами [91]:

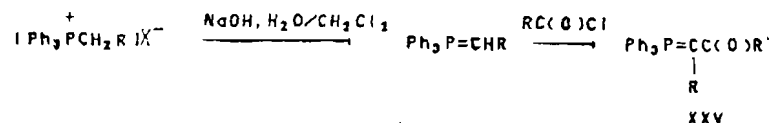


Трифенилфосфоний пентафторпропионил-метилтиокарбонилметилид [91]. К суспензии 9,5 г (0,027 моль) трифенилфосфоний метилтиокарбонилметилида (XXIV) в 300 мл абсолютного бензола медленно при перемешивании и охлаждении смесью сухой лед–этанол прибавляют 3,3 г (0,018 моль) пентафторпропионилхлорида. Затем перемешивают реакционный раствор 4 ч при +20 °С и оставляют на ночь. Осалок фильтруют, маточник упаривают, остаток кристаллизуют из метанола. Выход 6,5 г (97 %), т.пл. 129–130 °С.

Недостатком данной схемы ацилирования является необходимость использовать 2 моль исходного илида на 1 моль ацилгалогенида. Впрочем, этот недостаток, в связи с доступностью простых фосфорилидов, не существен.

Введением в реакционную среду оснований более сильных, чем исходный илид, можно добиться протекания реакции при эквимолекулярном соотношении исходных реагентов.

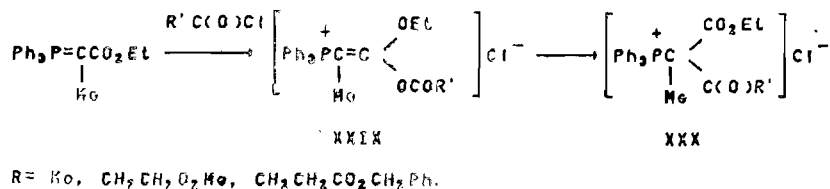
В условиях двухфазных систем легко ацилируются не только стабилизированные, но и полустабилизованные илиды. Арилметилиды хотя и чувствительны к гидролизу, но благодаря высокой скорости ацилирования дают высокие выходы С-замещенных илидов. Бензилиды образуются в органической фазе при перемешивании растворов бензилтрифенилфосфоний галогенидов с 50 %-й водной щелочью под действием ионов OH^- , переносимых в органическую среду фосфоний-катионом, в связи с чем специальные катализаторы можно не применять. Если к этому раствору сразу прибавить хлорангидрид кислоты, то проходит быстрая реакция ацилирования. Фосфониевые соли дегидрогалогенируются щелочью в межфазных условиях, поэтому реакция протекает при соотношении исходных реагентов 1:1. Такая система значительно упрощает методику проведения синтезов [90, 92]:



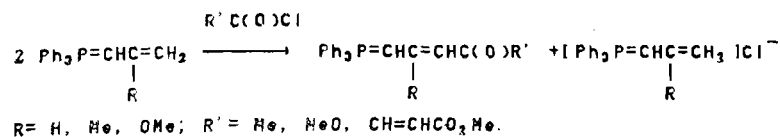
$R = Ar; \quad X = Cl, Br; \quad R' = Ar, OEt, \text{ фурил.}$

Общий способ получения трифенилфосфоний арил(ацил) метилидов (XXV) в двухфазной системе. Растворяют 0,01 моль фосфониевой соли в 30 мл хлористого метилена и приливают 5–10 мл 50 %-го водного раствора гидроксида натрия. Затем при перемешивании в течение 10–15 мин прибавляют раствор 0,01 моль хлорангидрида в 10 мл хлористого метилена. Затем смесь перемешивают 10 мин и разбавляют водой. Органический слой отделяют, растворитель удаляют, остаток кристаллизуют. Выходы илидов 35–80 %.

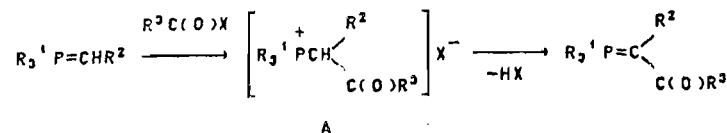
Депротонирование трифенилдианметилфосфоний хлорида триэтиламин и последующая реакция с ацилхлоридом в присутствии триэтиламина приводит к образованию С-ацилидов (XXVI) с выходами 81–94 % [94]:



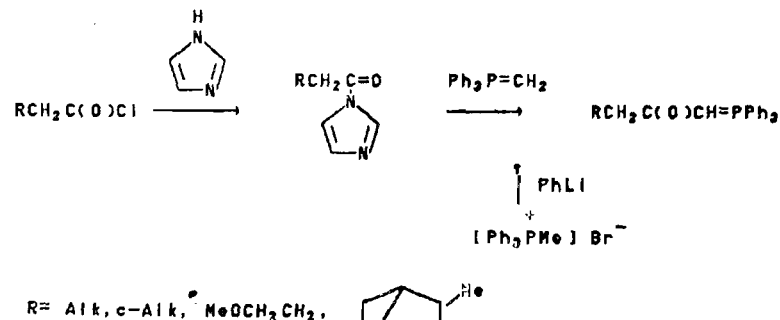
Ацилирование аллилфосфониевых илидов ацилхлоридами, а также хлорформатами протекает по γ -атому углерода с образованием соответствующих илидов [110, 111]:



Если ацилирующий реагент в результате присоединения к илиду образует анион X^- , являющийся достаточно сильным основанием для депротонирования ацилированной фосфониевой соли (например, $X = RO^-$), то реакция протекает при соотношении реагентов 1:1:



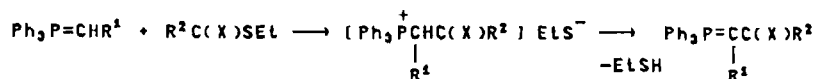
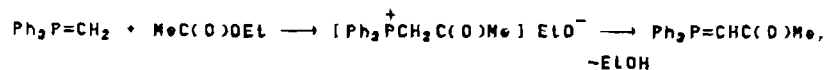
Так, реакция ацилимидазолов с фосфорилидами протекает при эквимолекулярном соотношении реагентов и с хорошими выходами приводит к образованию ацилилидов [93]. Ацилимидазолы получают из ацилхлорида и имидазола непосредственно перед реакцией ацилирования илида в том же реакционном сосуде. Авторы предупреждают, что для генерирования трифенилфосфоний метилица из фосфониевой соли в этой реакции необходимо использовать фениллитий, а не бутиллитий, который замещает фенильные группы у фосфора на бутильные:



Общий метод ацилирования илидов ацилимидазолами [93]. К раствору 0,2 моль имидазола в 250 мл ТГФ—Et₂O (1:1) при перемешивании под азотом медленно в течение 15 мин прибавляют 0,1 моль ацилхлорида в эфире, поддерживая температуру 5 °С. После прибавления смесь перемешивают еще 30 мин. Фильтруют под азотом, осадок на фильтре промывают эфиром. В другом реакционном сосуде

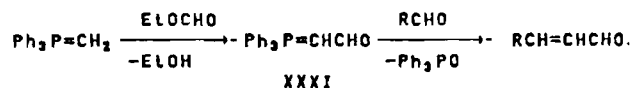
обрабатывают 0,1 моль метилтрифенилфосфоний бромида в 1 л эфира, 0,1 моль фениллития в смеси эфира с бензолом при температуре 25 °С в течение 1,5 ч. Затем эфирный раствор ацилимидазола прибавляют к илиду при -70 °С в течение 30 мин. Реакционную смесь нагревают до 25 °С, выливают в 2 л разбавленной соляной кислоты и встряхивают с 1 л эфира. Отделяют нерастворимое масло, которое вскоре кристаллизуется. Водную фазу подщелачивают поташом до pH 10 и отделяют маслянистый продукт экстракцией бензолом или толуолом. Экстракт промывают 2 %-м водным раствором соды, затем 1 %-м водным раствором хлорида натрия, сушат сульфатом натрия и упаривают в вакууме. Остаток кристаллизуют из гексана или смеси эфира с гексаном. Выход 50–60 %.

Реакция нестабилизированных фосфорилидов с эфирами или тиоэфирами карбоновых кислот дает с высокими выходами С-ацилированные фосфорилиды. Образующийся в результате нуклеофильной атаки илида на ацилирующий реагент этилат- или меркаптид-анион превращают промежуточную фосфониевую соль в илид [24, 96, 97]:



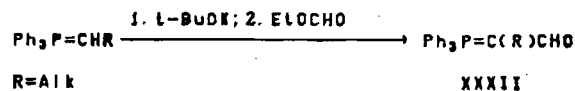
X = O, S.

Значительный препаративный интерес представляет реакция метилидов с эфирами муравьиной кислоты, ведущая к образованию фосфорилидов (XXXI), стабилизированных альдегидной группой у α-атома углерода. Эти илиды интересны тем, что позволяют увеличить длину углеродной цепи на один атом углерода с заменой альдегидной группы на винилальдегидную:



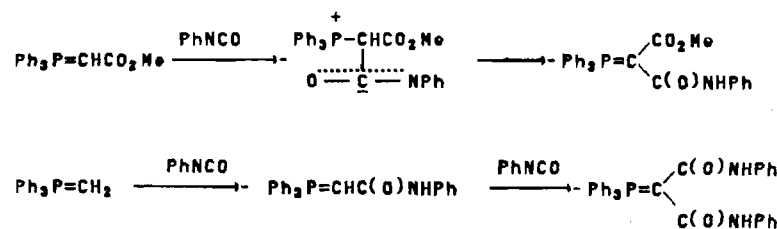
Трифенилфосфоний α-формилметилид [98]. Прибавляют при перемешивании 25 мл 1,16 н. раствора бутиллития к суспензии 10,7 г метилтрифенилфосфоний бромида в 100 мл эфира. Раствор перемешивают 0,5 ч, после чего прибавляют раствор 2,7 г этилформиата в 50 мл эфира. Через 0,5 ч проводят экстракцию из эфирного раствора 2 раза по 100 мл разбавленной соляной кислоты. Экстракты обрабатывают разбавленной щелочью и экстрагируют бензолом (3 раза по 200 мл). Растворитель упаривают, остаток кристаллизуют из ацетона. Т.пл. 186–187 °С. Выход 6,1 г.

Предложен улучшенный способ получения α-формилалкилидов (XXXII), заключающийся в добавлении к фосфорилиду сначала *трет*-бутилата калия, а затем этилформиата [99]:



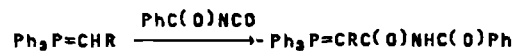
Трифенилфосфоний α-формилэтилид [99]. По каплям и перемешивании прибавляют 1,1 экв. бутиллития в гексане к суспензии 0,01 моль этилтрифенилфосфоний иодида в 33 мл тетрагидрофурана, поддерживая температуру около 22 °С. Раствор перемешивают 1 ч, затем охлаждают до 0 °С и добавляют 1,1 экв. свежесозданного *трет*-бутилата калия. Сразу после этого к реакционной смеси прибавляют 2,5 экв. тщательно высушенного над пятиокисью фосфора этилформиата. Смесь охлаждают до 0 °С и прибавляют в течение 15 мин 12,5 мл одномолярного раствора соляной кислоты. Затем прибавляют 75 мл дихлорметана и 10 %-ю водную щелочь до достижения pH водного слоя 8 и перемешивают реакционную смесь 30 мин. Водный слой отделяют, экстрагируют 2 раза по 50 мл дихлорметана. Экстракты объединяют, сушат сульфатом магния, упаривают в вакууме. Остаток кристаллизуют из смеси дихлорметан-эфир. Получают белые кристаллы с т.пл. 180–182 °С. Выход 84 %. После повторной кристаллизации из смеси бензола с гексаном т.пл. 213–217 °С.

Фосфорилиды, имеющие атом водорода у α-атома углерода, легко ацилируются изоцианатами [100–102]. В зависимости от количества атомов водорода у илидного атома углерода могут образовываться моно- или диацилированные илиды. Реакция, вероятно, начинается с присоединения илида к карбонильной группе, после чего протон мигрирует к атому азота. В тех случаях, когда при илидном атоме углерода нет атомов водорода, протекает нормальная реакция Виттига:

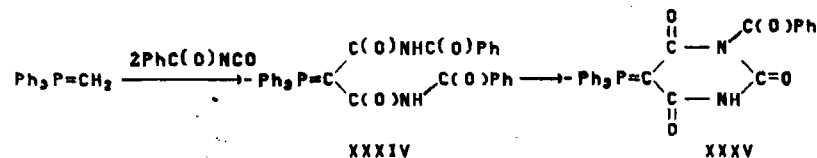


Трифенилфосфоний ди(фенилкарбамоил)метилид [100]. К суспензии 3,7 г метилтрифенилфосфоний бромида в 30 мл эфира при перемешивании под азотом прибавляют 8 мл 1,4 н. раствора бутиллития в эфире и затем, через 0,5 ч, 2,58 г фенилизоната в 10 мл эфира. Через 0,5 ч эфир упаривают в вакууме, остаток кристаллизуют из водного этанола. После перекристаллизации из *n*-бутанола получают илид с т.пл. 172–173 °С.

В то время как реакция С-замещенных илидов с бензоилизоцианатом дает ациклический ацилированный илид (XXXIII), с трифенилфосфоний метилидом образуется циклический илид (XXXV). Вероятно, на промежуточной стадии образуется диацилированный илид (XXXIV), который в результате атаки амидного азота на карбонильный атом углерода претерпевает внутримолекулярную циклизацию, сопровождающуюся отщеплением бензола [102]:



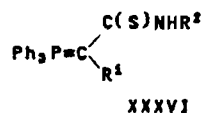
XXXIII



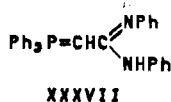
XXXIV

XXXV

Легко протекает реакция фосфорилидов с алкил-, арил- и ацилизотионами [103, 104]. Выходы образующихся при этом трифенилфосфоний амидотиокарбонилалкилидов (XXXVI) высокие. Описана также реакция трифенилфосфоний метилица с дифенилкарбодиимидом, в результате которой получен илид с амидинной группировкой у илидного атома углерода (XXXVII) [105]:



XXXVI

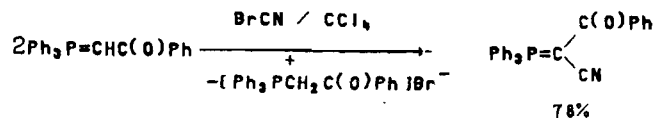


XXXVII

$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{CO}_2\text{Me}, \text{C(O)Ar}, \text{C(O)Alk};$

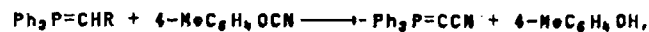
$\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Ph}, \text{PhC(O)}.$

Введение к илидному атому углерода циангруппы осуществляется реакцией илидов с бромцианом [106, 107]:

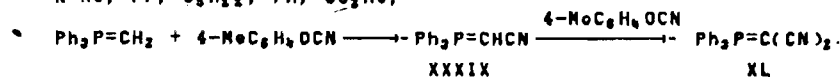


78%

Трифенилфосфоний алкилиды легко цианируются арилцианатами по α -атому углерода с образованием цианзамещенных илидов. Трифенилфосфоний метилид при взаимодействии с арилцианатами дает в зависимости от соотношения реагентов фосфорилиды, содержащие одну или две циангруппы у илидного атома углерода (XXXIX, XL) [107, 108]:



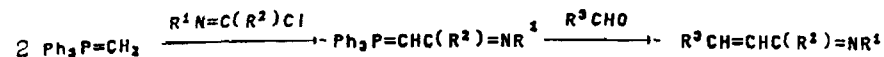
$\text{R} = \text{Me}, \text{Pr}, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{Ph}, \text{CO}_2\text{Me},$



XXXIX

XL

Трифенилфосфоний метилид реагирует с имид-хлоридами с образованием илидов, содержащих кетиминную группу у α -углерода [109], которые использовали в синтезе α, β -ненасыщенных кетиминов:



XLI

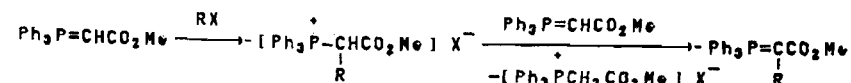
$\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{Me}; \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{OMe}, \text{SMe}.$

Общий способ получения илидов (XLI) [109]. Суспензию метилтрифенилфосфоний бромид (5,0 г, 14 ммоль) и 1,5 г амида натрия в 50 мл сухого бензола перемешивают 12 ч при комнатной температуре. После отделения осадка раствор частично упаривают в вакууме для удаления аммиака. Затем к раствору прибавляют 6 ммоль имид-хлорида в 10 мл бензола. Смесь оставляют на 1 ч при комнатной температуре, отделяют соль фосфония, маточник упаривают в вакууме, остаток кристаллизуют из смеси хлороформа с петролейным эфиром. Выход 63–77 %.

1.1.5.2. АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЛИДОВ

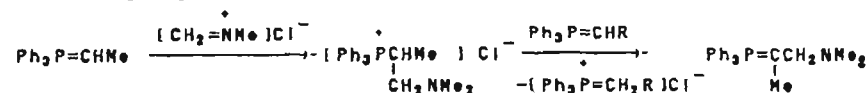
Алкилирование фосфониевых илидов, так же как и их ацилирование, удачно дополняет возможности солевого метода. Синтезированные солевым методом простые фосфорилиды можно затем вводить в реакцию с алкилирующими реагентами, что существенно расширяет набор имеющихся в наличии фосфорилидов. Алкилирование илидов широко используется в органическом синтезе, так как дает возможность получать илиды и фосфониевые соли, которые трудно, а то и просто невозможно достичь солевым методом.

В отличие от ацилирования нуклеофильная атака илидного атома углерода на алкилгалогенид дает фосфониевую соль, которую исходный илид не всегда может дегидрогалогенировать, так как алкилирование не приводит к существенному возрастанию CH -кислотности фосфониевой соли. Поэтому алкилирование фосфониевых илидов в одних случаях приводит к фосфониевым солям, в других — к алкилированным по α -атому углерода фосфорилидам. Алкилирование илидов дает C -алкилированные группы. Если алкилгалогенид несет электроно-акцепторные группы, то протекает реакция переилидирования с образованием нового илида. Так, трифенилфосфоний метилид метилируется иодистым метилом с образованием иодистого этилтрифенилфосфония [87]. В то же время реакция трифенилфосфоний карбометоксиметилица с бромистым бензилом, аллилбромидом, бромуксусным эфиром, бромацетонитрилом протекает при соотношении реагентов 2:1 и дает алкилированные илиды и соли фосфония [112, 113]:

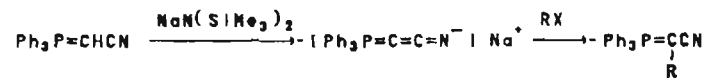


$\text{R} = \text{PhCH}_2, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2, \text{PhCH}=\text{CCN}, \text{CH}_2\text{CN}; \text{X} = \text{Br}.$

Легко осуществляется алкилирование монозамещенных фосфорилидов при взаимодействии с α -хлоралкиламинами. Образующиеся при этом промежуточные фосфониевые соли вступают в реакцию переилидирования с исходными илидами, что дает с хорошими выходами фосфоний 2-диметиламиноалкилиды [113]:

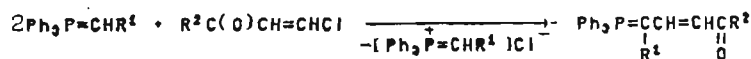


Осуществить превращение илидов в С-алкилированные илиды при соотношении исходных реагентов 1:1 можно, если использовать металлоорганические производные илидов. Так, обработка трифенилфосфоний цианметилда бис(триметилсилил)амидом натрия дает высокоактивное натриевое производное илида, легко взаимодействующее с галогидными алкилами с образованием С-алкилированных цианилидов [114]:

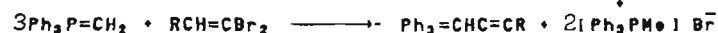


$\text{R} = \text{Me}, \text{PhCH}_2, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2, \text{Bu}.$

С помощью реакций алкилирования можно получать илиды, содержащие у α -атома углерода винильную или ацетиленовую группы. Так, 2-хлорвинилкетон взаимодействует с фосфорилидами и в результате переилидирования дает аллилилиды, выходы которых достигают 87 % [115]:



Реакция 1,1-дибромолефинов с трифенилфосфоний метилидом протекает при соотношении 1:3 и приводит к образованию трифенилфосфоний алкинилидов [116]:



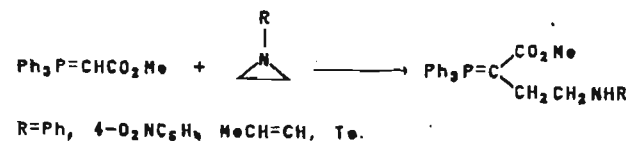
С замещением атомов водорода на алкилиденую группу протекает реакция трифенилфосфоний метилида с диалкилалюминийалкилиденаминами. Реакцию проводят в диэтиловом эфире. Образующийся в результате реакции с выходом до 80 % аллилилиды и диалкилалюминийамины разделяют кристаллизацией из эфира при -78°C . В зависимости от заместителей R-аллилилиды получают в виде *цис*- или *транс*-форм. В случае, когда R — нормальный алкил, образуется 70–80 % *цис*-формы, а если R — *трет*-бутил или фенил, получают 95 % *транс*-формы [117, 118]:



$\text{R} = n\text{-Alk} (\text{C}_1-\text{C}_9), i\text{-Alk}, \text{Ph}.$

Алкилирование фосфорилидов происходит и при взаимодействии с

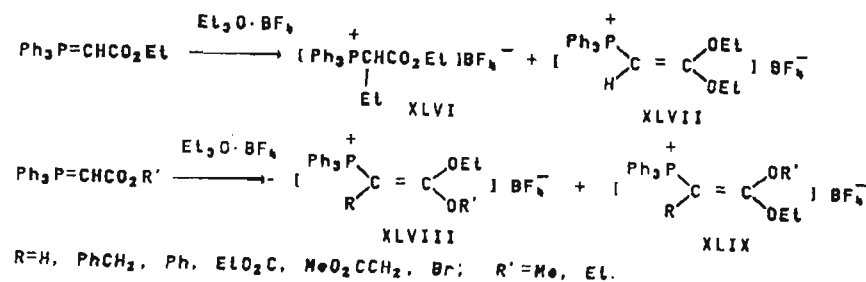
N-ацил- и N-тозилазиридины. Реакция протекает по илидному атому углерода, сопровождается раскрытием азиридинового цикла и прототропным сдвигом, вследствие чего образуются фосфоний 3-аминоалкилиды [119]:



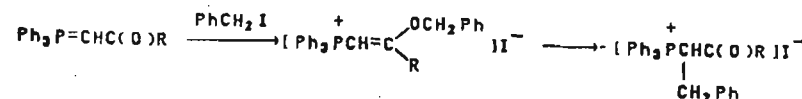
Алкилирование ацилидов алкилгалогенидами может протекать не только по α -атому углерода, но и по атому кислорода, вследствие чего образуются О-ацилированные продукты. Так, реакция трифенилфосфоний фенацетилметилда с галогеналкилами дает О-алкилированные фосфониевые соли [111, 120]:



Алкилирование трифенилфосфоний карбоэтоксиметилда триэтилоксоний борфторидом дает смесь продуктов О- и С-замещения (XLVI, XLVII). В этих же условиях трифенилфосфоний карбоалкоксиялкилиды образуют Z- и E-изомеры О-алкилированной фосфониевой соли (XLVIII, XLIX) [121, 122]:

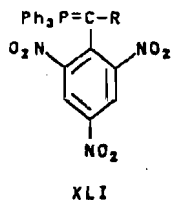


В некоторых случаях образующийся на первой стадии реакции О-алкилированные продукты затем перегруппировываются в С-ацилированные. Так, реакция фосфонийацилметилдов с иодистым бензилом сначала приводит к образованию О-алкилированной фосфониевой соли, которая затем превращается в С-алкилированную фосфониевую соль [118]:

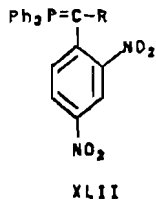


1.1.5.3. АРИЛИРОВАНИЕ ИЛИДОВ

Замещение у илидного атома углерода достигается и при взаимодействии фосфорилдов с ароматическими соединениями, содержащими активированный галоген. Палас и Гангер показали, что при взаимодействии стабилизированных илидов с пикрилхлоридом и 2,4-динитрохлорбензолом образуются С-арилзамещенные илиды (XLI, XLII) [123]:

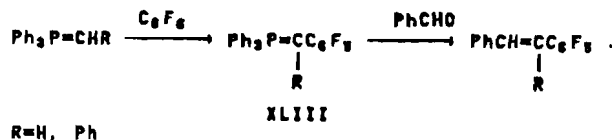


XLI

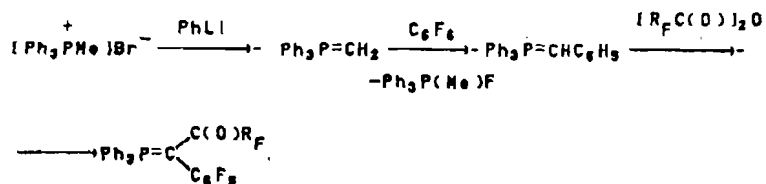


XLII

Н.А.Несмеянов реакцией илидов с гексафторбензолом синтезировал трифенилфосфоний пентафторфенилметилиты (XLIII), которые затем использовали для получения фторсодержащих стильбенов по реакции Виттига [124]:



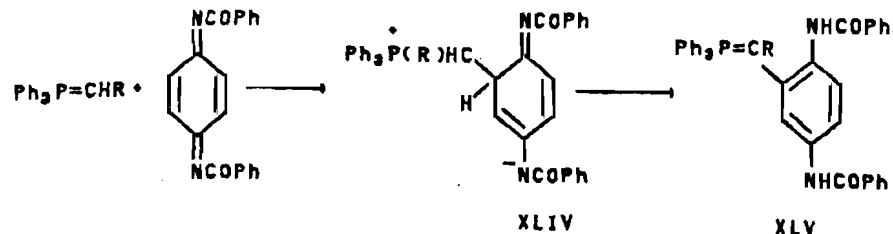
Трифенилфосфоний метилид в соотношении 2:1 реагирует с гексафторбензолом в эфире при комнатной температуре с образованием трифенилфосфоний пентафторфенилметилида и трифенилметилфосфоний фторида. Пентафторфенилметилид не выделяли из раствора в чистом виде, а вводили в реакцию с фторангидридами или ангидридами перфторалкановых кислот. В результате были получены трифенилфосфоний α -перфторацилпентафторфенилметилиды с выходами 51–83 %:



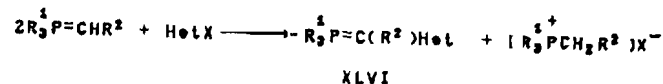
Трифенилфосфоний α -трифторацетилпентафторфенилметилд [125]. К раствору трифенилфосфоний метилда, полученного из 6 г (16,8 ммоль) метилтрифенилфосфоний бромид и 16,8 ммоль фениллития в 80 мл абсолютного эфира, при перемешивании и -30°C по каплям прибавляют раствор 1,6 г (8,6 ммоль) гексафторбензола в 8 мл эфира. Дают смеси нагреться до 25°C и оставляют на 3 ч. Затем

смесь охлаждают до -78°C и прибавляют раствор 4,2 ммоль ангидрида трифторуксусной кислоты в 5 мл эфира. Доводят температуру реакционной смеси до 25°C , перемешивают 5 ч, затем оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают, фильтруют, упаривают, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем. Элюент – петролейный эфир ($30-60^{\circ}\text{C}$) – этилацетат в соотношении 6:1. После кристаллизации из метанола получают продукт с выходом 83 %, т.пл. $209-210^{\circ}\text{C}$.

Фосфорилиды реагируют с хинонами и хинониминами с образованием С-арилзамещенных илидов (XLV). Предполагают, что реакция протекает через образование промежуточного продукта присоединения (XLIV), прототипная перегруппировка которого дает новый С-замещенный илид (XLV) [126, 127]. Аналогично проходит реакция фосфорилидов с хинонами [128]:

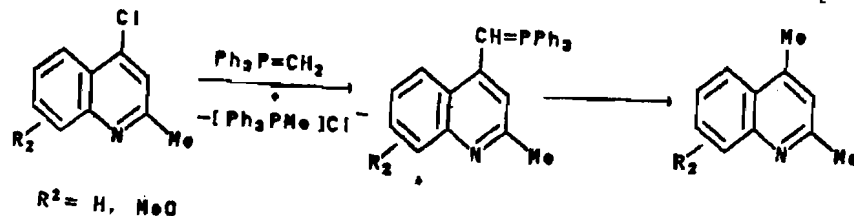


Тейлор и сотр. [129, 130] реакцией илтидов фосфора с различными ароматическими соединениями (галогенидами пиридина, пиразина, хинолина, изохинолина, бензоксазола, хиноксалина, 9-(тетрагидро-2-пиранил)пурина и др.) получили соответствующие илтиды (XLVI):



$R^1 = Bu, Ph; R^2 = H, Me, Et, Ph, Ar; X = Cl, Br, OSO_2Me; Het = \text{гетероарил}.$

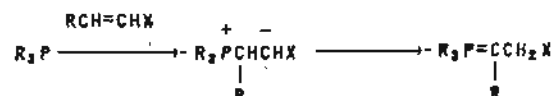
Реакция замещенных в ядре гетероциклов с активными илидами позволяет вводить алкильные заместители в гетероциклическое ядро. Полученные илиды можно гидролизовать или вводить в реакцию Виттига. Таким образом были синтезированы хинин и некоторые другие хининовые алкалоиды [131]:



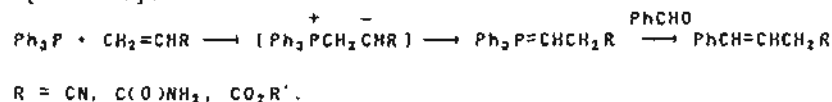
1.1.6. РЕАКЦИИ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ КРАТНЫЕ СВЯЗИ

Третичные фосфины при взаимодействии с соединениями, содержащими активированные кратные связи, образуют фосфорилиды.

Как установлено на основании детальных исследований, в результате присоединения третичного фосфина к непредельному соединению сначала образуется цвиттер-ионный интермедиат, имеющий подвижный атом водорода у α -углерода и отрицательно заряженный β -атом углерода, вследствие чего может осуществиться переход протона от α -атома углерода к β -атому углерода с образованием фосфорилида:

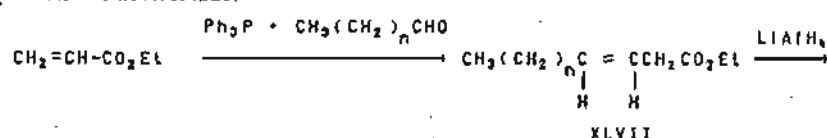


Если образующиеся илidy не содержат электроакцепторных заместителей R у α -углерода, то такие илidy высокоактивны и нестабильны. Поэтому их вводят в реакцию Виттига с карбонильными соединениями без выделения в чистом виде. Так, при нагревании до 140 °C акрилонитрила с трифенилфосфином и бензальдегидом с выходом 23 % получен *транс*-3-фенил-1-циано-2-пропен. В отсутствие карбонильного соединения илidy взаимодействует со второй молекулой акрилонитрила, вследствие чего протекает олигомеризация акрилонитрила. Обычно образуется гексамер акрилонитрила [132–135]:



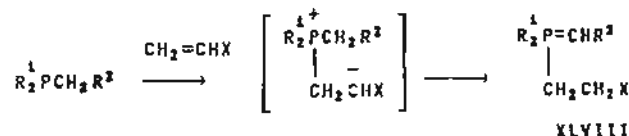
Реакция имеет определенное препаративное значение несмотря на невысокие выходы, обычно составляющие 30–40 %, которые ввиду доступности исходных реагентов можно считать приемлемыми.

Бестманом [135] кипячением смеси трифенилфосфина и этилакрилата с алкилальдегидами в течение 24 ч с выходом 28–32 % получены олефины (XLVII), которые затем использовали как полупродукты в синтезе половых феромонов насекомых:



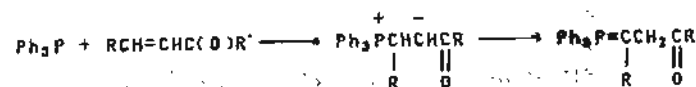
$n=3, 7$

Реакция третичных алкилфосфинов, имеющих подвижные атомы водорода у α -атома углерода, с непредельными соединениями сопровождается переходом протона от этого атома углерода к отрицательно заряженному β -атому углерода цвиттер-ионного интермедиата (XLVIII) [134]:

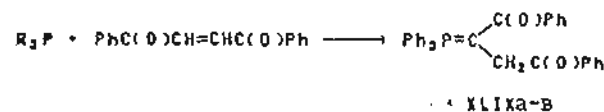


$R^1 = Ph; R^2 = CN, C(O)NH_2, CO_2Et; X = Ph, CO_2Et$

В то же время реакция третичных фосфинов с α, β -непредельными карбонильными соединениями дает устойчивые фосфорилиды, которые удается выделить в индивидуальном состоянии:



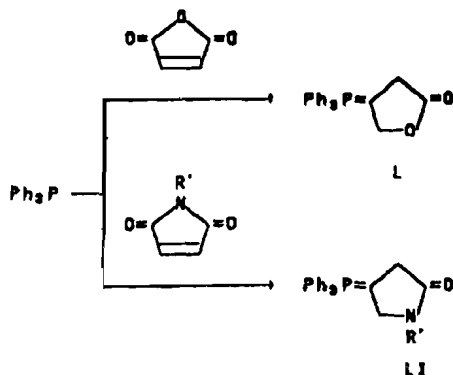
Транс-дibenзоилэтилен присоединяет третичные алкил- и арилфосфины с образованием фенацил (бензоил) метилидов (XLIX), которые выделяли с хорошими выходами в виде желтых кристаллических веществ [136, 137]:



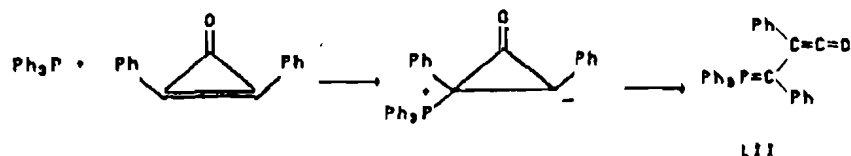
$R = Me (a), Bu (b), Ph (b)$

Трибутилфосфоний бензоил (фенацил) метилид (XLIXa) [137]. Прибавляют 11,11 г *транс*-дibenзоилэтилена к раствору 9,51 г трибутилфосфина в 20 мл хлористого метилена при температуре 0 °C. Протекает быстрая реакция. Поддерживают температуру 0 °C в течение 15 мин и 20 °C в течение 10 мин. Растворитель упаривают в вакууме, остаток растворяют в 50 мл безводного эфира. Через несколько часов при 20 °C начинают выпадать кристаллы. Охлаждают раствор до –20 °C и оставляют на 2 дня. Выход илidy 15,7 г, т.пл. 95–97 °C. После перекристаллизации из смеси бензол–гексан (1:1) получают 13 г желтых ил, т.пл. 96–97 °C.

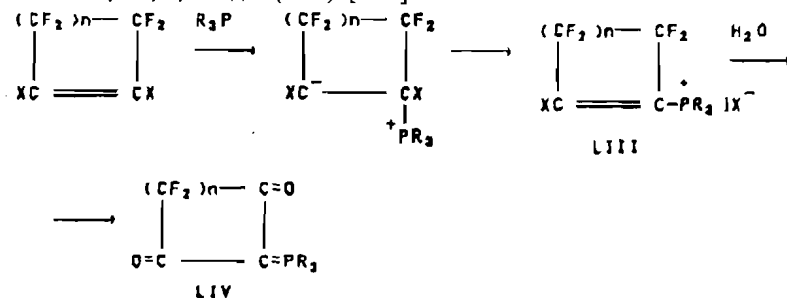
Трифенилфосфин легко присоединяется к малеиновому ангидриду [138, 139], а также имидам малеиновой и фумаровой кислот [140] с образованием стабильных фосфорилидов (L, LI):



Хамада и сотр. [141] показали, что реакция трифенилфосфина с дифенилциклопропеноном в бензоле при комнатной температуре в течение 3 ч протекает с раскрытием трехчленного цикла и приводит с 92 %-м выходом к образованию илидокетена (LII). α-(Трифенилфосфоний бензилид)фенилкетен (LII) получен в виде устойчивого оранжевого кристаллического вещества с четкой температурой плавления (т.пл. 125–127 °C):



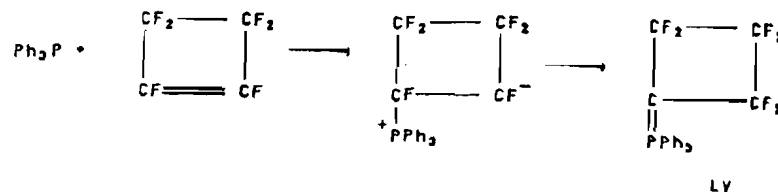
Взаимодействие 1,2-дихлор-перфторциклоалкенов, а также перфторциклоалкенов с третичными фосфинами приводит к винилфосфониевым солям (LIII), которые при гидролизе превращаются с хорошими выходами в стабильные фосфорилиды (LIV) [142]:



$n = 1-3$; $X = Cl, F$; $R_3P = Ph_3P, Ph_2(Bu)P, Bu_3P$.

Несколько иначе протекает реакция трифенилфосфина с перфторциклобутеном. В этом случае при низкой температуре сразу с количественным вы-

ходом образуется трифенилфосфоний перфторциклобутенилид (LV), строение которого установили рентгеноструктурным анализом [143]:

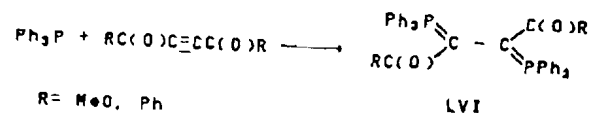


Реакции третичных фосфинов с перфторциклоалкенами препаративно очень простые, представление о чем дает приведенный ниже синтез перфторциклобутенилида (LV).

Трифенилфосфоний перфторциклобутенилид (LV) [143]. В трехгорлую колбу, снабженную холодильником, охлаждаемым сухим льдом, вводят 20 г перфторциклобутена. Затем при перемешивании прибавляют 26 г (0,1 моль) трифенилфосфина в 150 мл этилового эфира. Образуется белый осадок, который отфильтровывают и промывают этиловым эфиром. Выход 42 г.

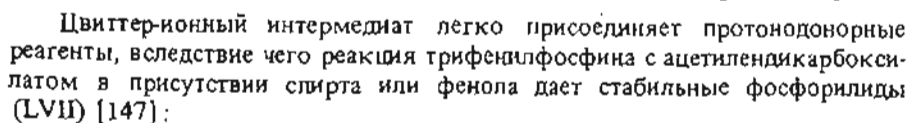
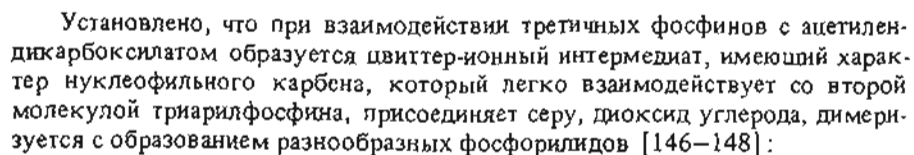
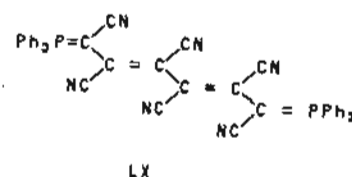
Интересно протекают реакции третичных фосфинов с эфирами ацетилендикарбоновой кислоты. Триарилфосфины чрезвычайно легко присоединяются к ацетилендикарбоксилату, причем характер образующихся при этом продуктов зависит от соотношения реагентов и условий проведения реакции.

Реакция трифенилфосфина с 2 экв диметил ацетилендикарбоксилата или дибензоилацетилена дает 1,2-алкилидендифосфораны практически с количественным выходом (LVI) [144, 145]:

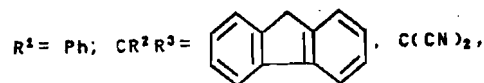


1,2-Бис-Метоксикарбонил-1,2-бис-трифенилфосфоран этилиден (LVD). К раствору 3,9 г трифенилфосфина в 30 мл безводного эфира по каплям при перемешивании в течение 20 мин прибавляют 0,7 диметил ацетилендикарбоксилата в 10 мл эфира. Через 10 мин отфильтровывают 3,5 г твердого продукта, промывают 5 мл метанола и 20 мл сухого эфира. Получают 2,7 г твердого продукта светло-коричневого цвета, который перекристаллизовывают из смеси хлороформ-эфир, т.пл. 220–222 °C (с разл.) ($\nu_{C=O}$ 1592 cm^{-1}).

Бис(дифенилфосфино)метан и диметиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты реагируют в соотношении 1:1 с образованием циклического илида производного 5Н-дифосф(V)ола, существующего в виде двух конформеров. Соотношение конформеров зависит от температуры и растворителя [148]:


$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{Ar}_3\text{P} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{PhC(O)} \end{array} - \begin{array}{c} \text{C(O)Ph} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{PPh}_3 \end{array} &
 \begin{array}{c} \text{Ar}_3\text{P} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{PhC(O)} \end{array} - \begin{array}{c} \text{C(O)Ph} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array} &
 \begin{array}{c} \text{Ar}_3\text{P} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{PhC(O)} \end{array} - \begin{array}{c} \text{C(O)Ph} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \\
 \text{LVII} & \text{LVIII} & \text{LIX}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{Ph}_3\text{P}^+ + \text{NCC}\equiv\text{CCN} \longrightarrow \text{Ph}_3\text{P}^+ \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} \text{CN} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Ph}_3\text{P}^+ \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} \text{CN} \longrightarrow \text{Ph}_3\text{P}=\text{O} + \text{NCCH}=\text{CHCN} \\ \text{LXI} \\ \downarrow \text{SO}_3 \\ \text{Ph}_3\text{P}^+ \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \end{array} \text{CN} \sim \begin{array}{c} \text{SO}_3^- \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \end{array} \text{CN} \longrightarrow \left[\text{Ph}_3\text{P}^+ \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} \text{CN} \right] \text{SO}_3\text{H}^- \end{array}$$

40

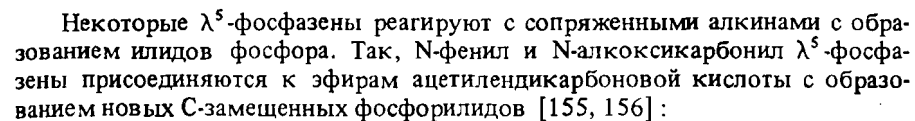


Гексафторизопропилиденвиниламины присоединяют третичные фосфины с образованием фосфорилидов (LXIV). Показано [151, 152], что реакция протекает через бетаиновый интермедиат:


$$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Me} \xrightarrow{\text{PhC(O)CH}=\text{CHCO}_2\text{Me}} \begin{array}{c} \text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CHCO}_2\text{Me} \\ | \\ \text{PhC(O)CHCHCO}_2\text{Me} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Ph}_3\text{P}=\text{C}-\text{CO}_2\text{Me} \\ | \\ \text{PhC(O)CHCH}_2\text{CO}_2\text{Me} \end{array}$$

LXV

42


$$\begin{array}{c} \text{NCC}\equiv\text{CCN} + \text{Ph}_3\text{PO} \rightleftharpoons \text{NCC}=\overset{\cdot}{\underset{\text{Ph}_3\text{P}-\text{O}}{\text{C}}}-\text{CN} \rightleftharpoons \text{NCC}-\overset{\cdot}{\underset{\text{Ph}_3\text{P}-\text{O}}{\text{C}}}-\text{CN} \\ \leftarrow \rightleftharpoons \text{Ph}_3\text{P}=\overset{\text{CN}}{\underset{\text{C(O)CN}}{\text{C}}} \end{array}$$

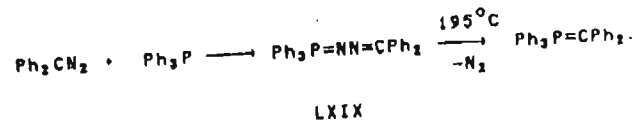
LXVIII

43

1.1.7. ДРУГИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА

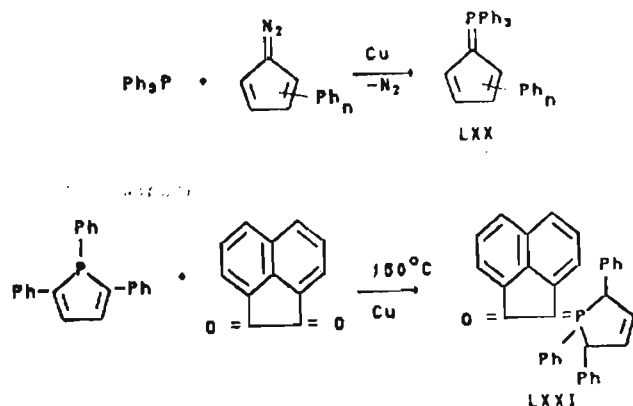
Известны разнообразные методы синтеза фосфорилидов, не имеющие общего характера и большого препаративного значения.

Самый старый метод синтеза фосфорилидов, которым Штаудингер [158, 159] синтезировал трифенилфосфоний дифенилметилд, заключается в пиролизе фосфиназинов. Азин (LXIX) получали реакцией трифенилфосфина с дифенилдиазометаном. Этот азин выделял азот при нагревании до 195 °С в течение 15 мин с образованием трифенилфосфоний дифенилметилда:



К сожалению, этот илид до сих пор является единственным примером получения фосфорилидов при пиролизе фосфиназинов. Попытки Штаудингера и других химиков получить илиды при пиролизе различных фосфиназинов успехом не увенчались. Однако найдено, что нагревание трифенилфосфина с диазосоединениями в присутствии хлорида меди ведет к образованию фосфорилидов, которые вступают в реакцию Виттига с карбонильными соединениями и дают при этом алкены [158]. Особенно эффективным катализатором образования фосфорилидов из диазосоединений и трифенилфосфина является медная бронза. Описаны примеры получения различных илидов этим способом [159–162].

При нагревании диазациклопентадиенов с трифенилфосфином до 150–160 °С в течение 10–60 мин с выходами 26–41 % получены трифенилфосфоний циклопентадиенилиды (LXX), а также фосфорный илид (LXXI):

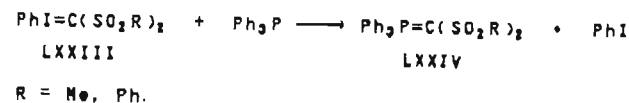


Хорошим катализатором разложения диазосоединений, который используется при получении илидов этим способом, является бис(гексафторацетил-ацетонат) меди [163].

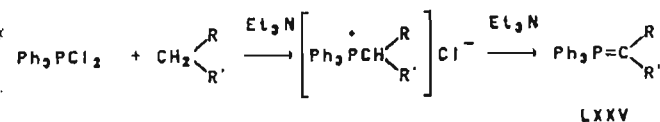
Нагревание трифенилфосфина с сульфоний дицианметилидами при 130–140 °С ведет к переносу илидного фрагмента от атома серы к атому фосфора, вследствие чего образуется трифенилфосфоний дицианметилд (LXXII) и сульфид [164]. Реакция, вероятно, протекает через карбен, образующийся в результате распада илида серы, который улавливается трифенилфосфином:



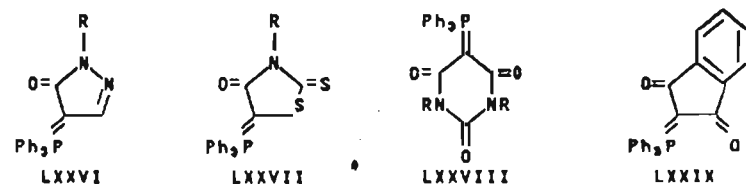
Фосфорилиды получали и с помощью илидов иода. Нагревание фенилиодониевых илидов (LXXIII) с трифенилфосфином в бензоле в присутствии ацетилацетоната меди в качестве катализатора с высоким выходом дает фосфониевые илиды (LXXIV) [165]:



Соединения с активной метиленовой группой реагируют с трифенилдихлорфосфором с образованием фосфорилидов (LXXV). Реакция заключается в фосфорилировании активной метиленовой группы с последующим пегидрохлорированием образующейся фосфониевой соли. Особенность метода состоит в том, что он позволяет получать только высокостабилизированные, обладающие низкой реакционной способностью илиды [166, 167]:

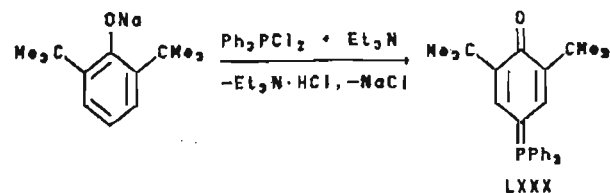


Замещенные пиразалоны, роданины, оксиндолы и барбитуровые кислоты реагируют с трифенилдихлорфосфором, давая соответствующие илиды (LXXVI–LXXIX) с выходами 50–98 % [168]:



Аналогично с образованием хинонилида протекает реакция 2,6-ди-трет-бутилфенолята натрия с трифенилдихлорфосфором в присутствии триэтил-

амина. Фосфорилируется, вероятно, сначала атом кислорода, после чего продукт О-замещения перегруппировывается в продукт С-замещения с миграцией фосфониевой группировки в *пара*-положении ароматического кольца. Дегидрохлорирование образующейся фосфониевой соли дает хинониlid (LXXX), обладающий инсектицидными свойствами [169]:



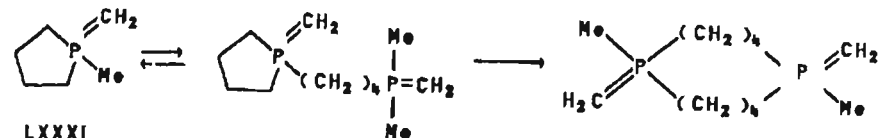
Таким образом, фосфониевые илиды являются доступными соединениями, которые можно получать простыми методами из дешевых реактивов. Высокая доступность фосфорилидов служит причиной интенсивного изучения их химических свойств, что привело к широкому распространению илидов в препаративной химии, а также в промышленном тонком органическом синтезе.

1.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЛИДОВ ФОСФОРА

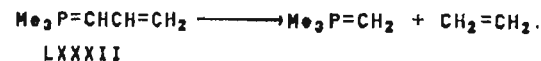
1.2.1. УСТОЙЧИВОСТЬ

Большинство фосфорилидов — термически сравнительно устойчивые соединения. Многие фосфорилиды удается очищать кристаллизацией из индифферентных растворителей или перегонять под пониженным давлением. Особенно устойчивы илиды, содержащие электроноакцепторные заместители у α -атома углерода, понижающие основность и нуклеофильность илидов. Такие соединения, получившие название стабилизированные илиды, выдерживают нагревание до высокой температуры, хорошо сохраняются, устойчивы к влаге и кислороду воздуха. Значительно менее устойчивы нестабилизированные илиды, содержащие у илидного атома углерода атомы водорода или алкильные группы. Нестабилизированные илиды легко окисляются и гидролизуются. Такие илиды довольно долго не удавалось получить в индивидуальном состоянии, поэтому их использовали для химических превращений без выделения из реакционных растворов. В настоящее время многие простые нестабилизированные фосфорилиды выделены и охарактеризованы. Причем, как оказалось, они не являются такими неустойчивыми соединениями. Например, трифенилфосфоний метилид представляет собой кристаллическое оранжевое вещество с температурой плавления 106 °С, а триалкилфосфоний алкилиды без разложения перегоняются в вакууме.

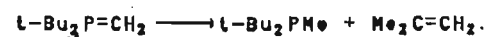
Однако известны и очень нестабильные илиды. Пятичленный циклический фосфорилид (LXXXI), например, легко димеризуется уже при 20 °С [171]:



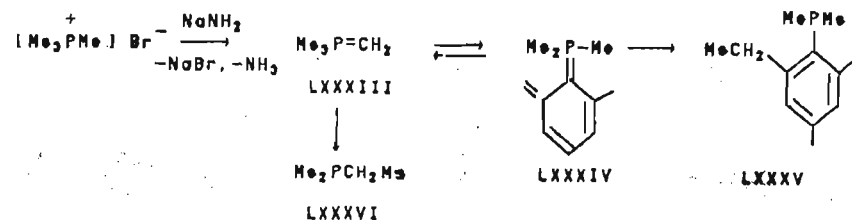
К термолабильным соединениям относится триметилфосфоний аллиlid (LXXXII), при 20 °С превращающийся вследствие отщепления этилена в триметилфосфоний метилид [172]:



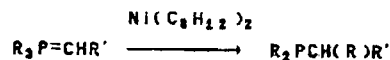
Стерически затрудненные фосфоний алкилиды, как правило, термически неустойчивы. Три-*трет*-бутилфосфоний метилид при комнатной температуре отщепляет изобутилен с образованием ди-*трет*-бутилметилфосфина [173]:



Илиды фосфора несравнимо более стабильны, чем их аналоги, илиды азота, которые легко вступают в перегруппировку Стивенса, превращаясь, вследствие миграции одного из лигандов от азота к α -атому углерода, в третичные амины [1, с. 274, 289]. Для фосфорилидов перегруппировка Стивенса менее характерна, чем, например, для илидов азота [1, с. 274], серы [1, с. 366] и мышьяка [1, с. 308], хотя в некоторых случаях возможна. Легче всего мигрируют к α -атому углерода арильные группы от атома фосфора группы $\text{P}=\text{C}$, причем с ростом стерических затруднений в молекуле склонность к перегруппировке усиливается. Так, тримезитилфосфоний метилид уже в момент образования вступает в перегруппировку Стивенса, превращаясь в соединение трехвалентного фосфора (LXXXV) [174]. Ранее Хейденрейх и сотр. [175] пришли к выводу, что при этом образуется димезитил (мезитилметил) фосфин (LXXXVI). Однако затем Шмидбаур и сотр. [174] уточнили строение продукта перегруппировки тримезитилфосфоний метилида. На основании детальных исследований методом ЯМР предложена структура третичного фосфина (LXXXV). По-видимому, тримезитилфосфоний метилид (LXXXIII) существует в таутомерном равновесии с илидом метиленихиноидного строения (LXXXIV), вследствие чего один из мезитилов у атома фосфора мигрирует к метильной группе другого мезитильного радикала:

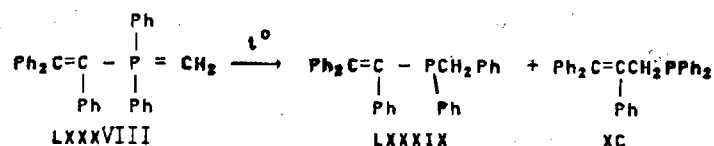


Менее стерически затрудненные триарилфосфоний алкилиды (LXXXVII) вступают в перегруппировку Стивенса только в присутствии никелькомплексных катализаторов. 2,2,1-Трифенилвинил-дифенилфосфоний метилид (LXXXVIII), как показали Маержер и др. [176], вступает в перегруппировку Стивенса при нагревании в тетралине до 200 °С, превращаясь в соединения трехвалентного фосфора (LXXXIX, XC). Наблюдаемый 1,2-сдвиг винильной и фенильной групп объясняется ионным присоединением — элиминированием через кольцо-цепное равновесие:



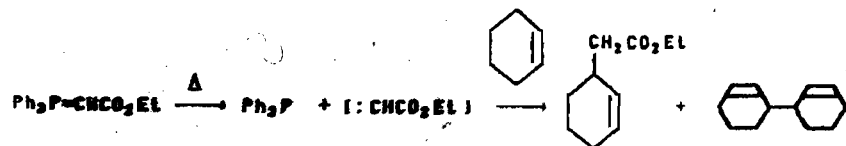
LXXXVII

R = Ph, PhCH₂; R' = H, Me, Et

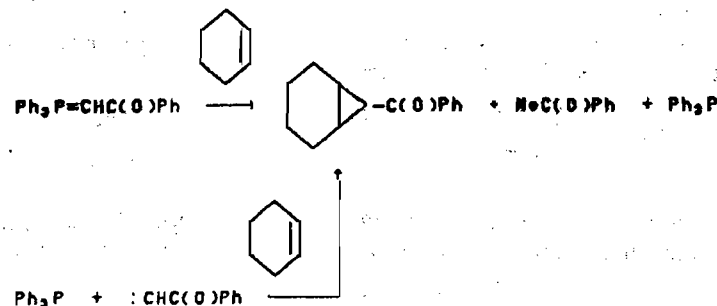


1.2.2. ПРЕВРАЩЕНИЯ ФОСФОРИЛИДОВ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ РАЗРЫВОМ СВЯЗИ P=C

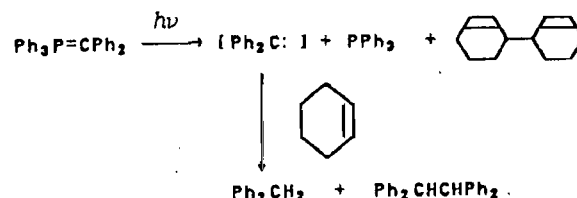
Илидная связь P=C термически устойчива, несмотря на высокую химическую активность фосфорилидов. Тем не менее в определенных условиях, например при нагревании или облучении ультрафиолетовым светом, илиды могут распадаться с разрывом связи P=C. Следует отметить, что по сравнению с илидами других элементов фосфорилиды наиболее устойчивы. В отличие от илидов азота [170, с. 344] и серы [171, с. 269], фосфорилиды не проявляют выраженной способности генерировать карбены при термоллизе. Единственный пример реакций этого типа, описанный в работе Нагао и соотр. [177], скорее исключение. Показано, что нагревание трифенилфосфоний карбоэтоксиметилида в циклогексене при 180 °С сопровождается разрывом связи P=C и образованием карбоэтоксикарбена, который вступает во взаимодействие с циклогексеном:



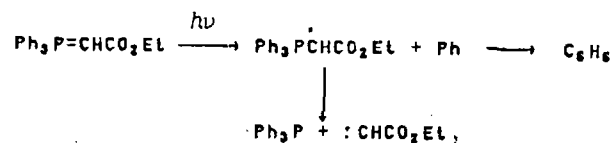
При фотолизе фосфорилидов генерирование карбенов протекает более гладко. Прямое облучение ($h\nu > 3000\text{\AA}$) трифенилфосфоний бензилидида, как сообщалось да Сильва и др., ведет к образованию трифенилфосфина и 7-норкарилфенилкетона, что убедительно свидетельствует об образовании бензоилкарбена в результате разрыва связи P=C [178]:



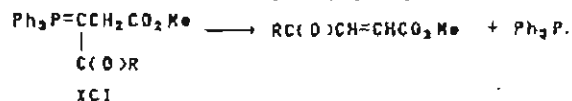
Облучение ультрафиолетовым светом трифенилфосфоний дифенилметида в циклогексене протекает с разрывом связи P=C и образованием трифенилфосфина, который выщелили с выходом 83 %, а также дифенилкарбена. В результате взаимодействия дифенилкарбена с циклогексеном получены дифенилметан и тетрафенилэтан [179]:



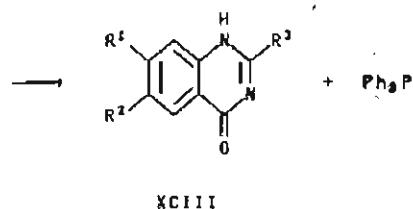
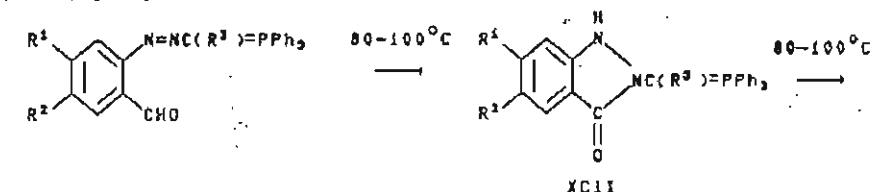
Фотолиз трифенилфосфоний карбоэтоксиметилида в циклогексене протекает с разрывом связи одного из бензольных колец с атомом фосфора. Отмечено образование с низким выходом этоксикарбонилкарбена. В результате фотолиза получена смесь продуктов, среди которых с количественным выходом бензол:



В некоторых случаях фосфорилиды при нагревании, а иногда и без него распадаются с отщеплением трифенилфосфина. Способность фосфорилидов к отщеплению третичного фосфина зависит от их строения и не имеет общего характера. Так, илиды (XCI), содержащие атомы водорода у β -атома углерода, и повышающий подвижность этих атомов электроноакцепторный заместитель при нагревании расщепляются с образованием трифенилфосфина и олефина. Эти реакции напоминают термическое расщепление четвертичных аммониевых оснований по Гофману [180]:

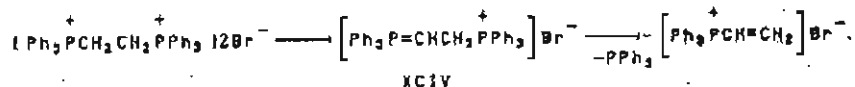


Термолиз *o*-формиларилазо метирида дает илиды (XCII), которые в дальнейшем при нагревании превращаются в 4-оксо-1,4-дигидрохинолины (XCIII) [181]:



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

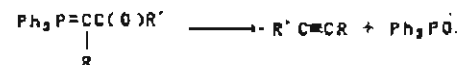
Илид (XCIV) отщепляет трифенилфосфин практически в момент его образования из бис(трифенилфосфоний)этана [182]:



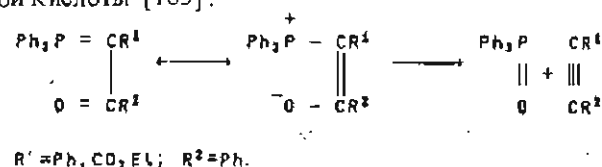
1.2.2.1. ТЕРМОЛИЗ С-КАРБОНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФОРИЛЛОВ

Большое препаративное значение имеет термолиз С-карбонилзамещенных фосфорилидов, которые при нагревании претерпевают внутримолекулярную реакцию Виттига, превращаясь после отщепления трифенилфосфиноксида

в алкины. Данная реакция настолько характерна для С-ацилзамещенных фосфорилидов, что нередко используется для их идентификации:

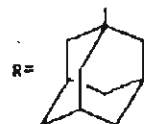
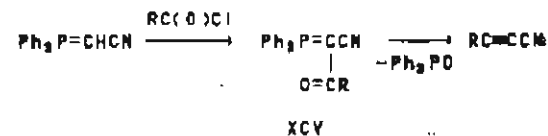


Первый пример внутримолекулярной реакции Виттига описан Триппетом, который показал, что трифенилфосфоний α -бензоилбензилид при нагревании отщепляет трифенилфосфиноксид и дает с выходом 59 % дифенилацетилен. Этим же способом получен с выходом 91 % этиловый эфир фенилпропиоловой кислоты [183]:



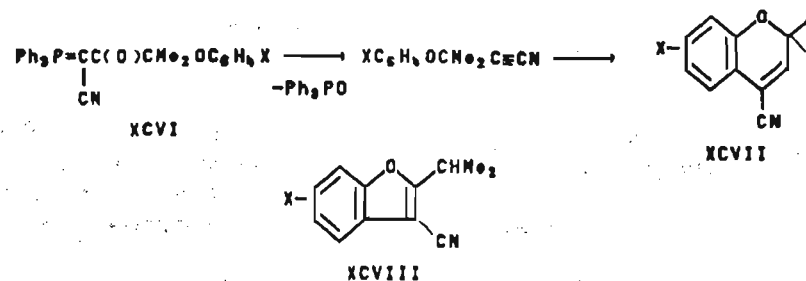
Позднее были описаны многочисленные примеры применения внутримолекулярной реакции для получения разнообразных дизамещенных ацетиленов [183, 184]. Наиболее легко вступают во внутримолекулярную реакцию Виттига С-карбонилзамещенные илиды, содержащие у α -атома углерода электроноакцепторную группу R' , в частности $\text{C}(\text{O})\text{R}$ [185], CO_2R [186, 187], CN [188], SR [189], SeAr [190], Ph [183, 184, 191].

Термолизом в вакууме цианаэтилидов (XCV) Ядла и Рао [192] получили цианацетилены, а Регман и Рао [193] термолизом трифенилфосфоний феноксиацетилцианметилида и его производных — соответствующие феноксиацетиленнитрилы (XCVI):

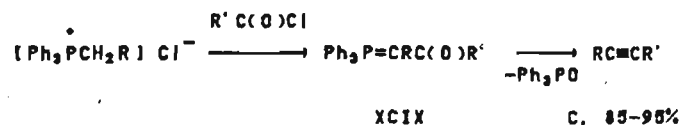


Нагревание до 260–270 °С в вакууме трифенилфосфоний 2-феноксипропионил-цианометилидов (XCVI), вследствие перегруппировки Кляйзена образующихся пропаргиловых эфиров, дает 1-бензопираны (XCVII) или бензофураны (XCVIII). Направление реакции зависит от заместителей X

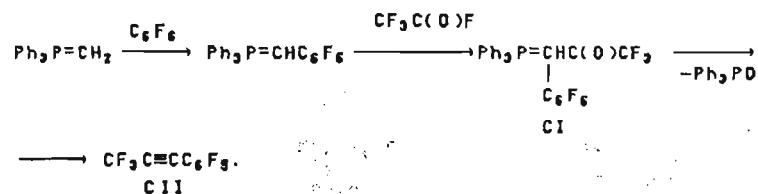
в бензольном кольце. Бензопираны (XCVIII), выходы которых составляют 50–58 %, образуются, если X = H, 2-MeO, 4-Me, 2-Me [194]:



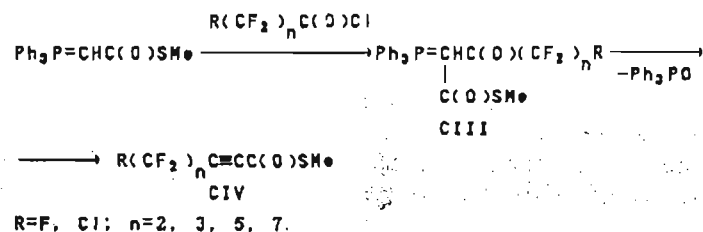
Листван и сотр. [195] реакцией фосфорилидов с ацилирующими реагентами в двухфазной системе получили ацилилиды (XCIX), которые затем термоллизом превратили в ацетилены (C) с высокими выходами:



Шен и Као [196] последовательной реакцией трифенилфосфоний метида с гексафторбензолом и трифторацетилфторидом получили илид (CI), содержащий при α-атоме углерода пентафторфенильную и трифторметилацетильную группы. Термоллизом этого илида выше 200 °C в вакууме с высоким выходом получено производное перфторацетилена (CII):



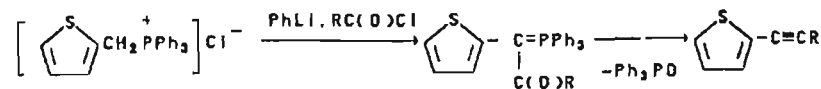
Термоллизом другого перфторацилсодержащего илида (CIII) с выходами 90–95 % получены тиозфиры полифторацетиленкарбоновых кислот (CIV) [197]:



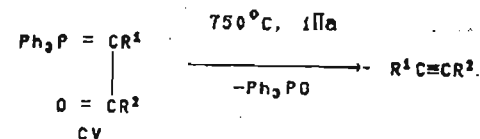
Методика проведения реакции сравнительно проста, о чем дает представление синтез одного из ацетиленов (CIV).

Метил пентафтортиопент-2-иноат (CIV, R=F, n=2) [197]. Нагревают при 70 °C, под азотом в течение 2 ч 3,0 г (6 ммоль) илида (CIII, n=2, R=F). Затем илид пиролизуют при 190–220 °C под азотом и уменьшенном давлении (100 Па). Пиролизат собирают в охлажденную ловушку, которая погружена в смесь сухого льда с этанолом. После перегонки получают алкины (CIV) с выходом 1,2 г (92 %), т. кип. 122 °C.

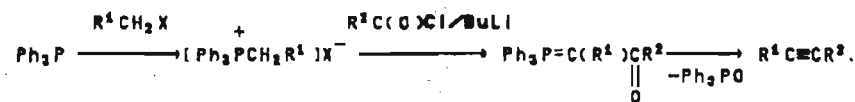
Этим способом можно синтезировать и алкины, содержащие при атомах углерода гетероциклы [198]:



Значительно труднее осуществляется превращение илидов (CV) в алкины, если заместитель R¹ представляет собой H или Alk. При обычной технике термоллиза такие илиды превращаются в алкины с очень низкими выходами. Только техника флеш-пиролиза, предложенная Эйткеном и Атертоном [199], дает очень хорошие результаты. В соответствии с этой техникой кратковременное нагревание C-карбонилзамещенных фосфорилидов (CV) до 750 °C в вакууме 1 Па дает с высокими выходами высокочистые алкины, которые собирают в охлажденную ловушку. Авторы отмечают, что высокая селективность, хорошие выходы и чистота алкинов достигаются сочетанием оптимальной температуры, низкого давления и короткого времени высокотемпературного контакта. Понижение температуры пиролиза до 600 °C существенно снижает полноту превращения фосфорилидов в алкины. При оптимальных условиях флеш-вакуум пиролиза не отщепляется трифенилфосфин и не образуются аллены, что имеет место при низкотемпературном термоллизе:

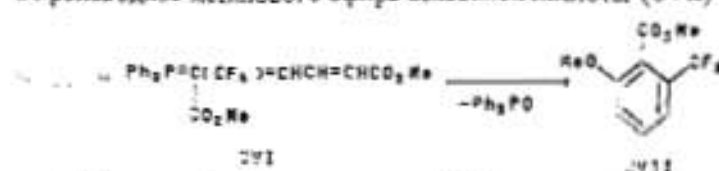


Сочетание внутримолекулярной реакции Виттига с кватернизацией трифенилфосфина галогеналкилом R¹CH₂X и ацилированием фосфорилида хлорацетилем R²C(O)Cl позволяет получать ацетилены R¹C≡CR², содержащие разнообразные заместители R¹ и R²:

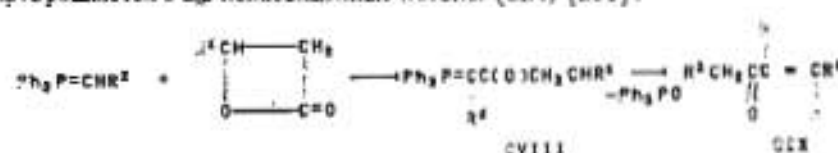


Известны и некоторые другие направления термолитического распада С-замещенных илтидов.

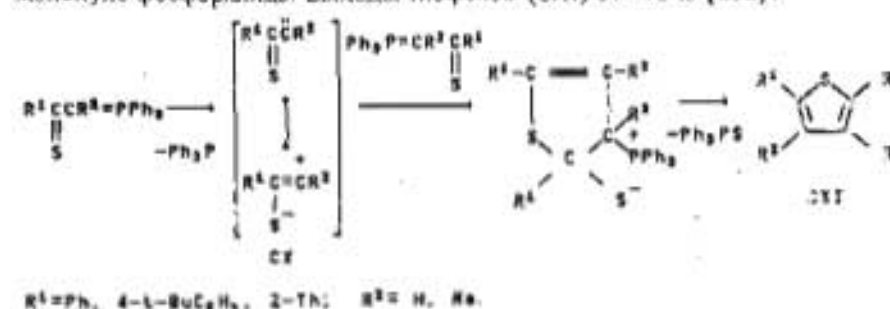
Например, кипячение сопряженного илтида (CVI) в ксеноле хотя и сопровождается отщеплением трифенилфосфиноксида, однако дает не алкил, а производное метилового эфира бензойной кислоты (CVII) [200]:



β-Гидроксид-β-кетопропилиды (CVIII), полученные из илтидов и пропио- лактона, при нагревании отщепляют фосфиноксид и с хорошими выходами превращаются в α,β-ненасыщенные кетоны (CIX) [201]:



Нагревание трифенилфосфоний тиоацилалкилидов до температуры плавления приводит к образованию замещенных тиофенов (CXI). Меха- низм реакции включает отщепление трифенилфосфина и [2+3]-циклоприсое- единение образующегося при этом тиокарбонильного карбена (CX) ко второй молекуле фосфорилида. Выходы тиофенов (CXI) 37–73 % [202]:



Кипячение трифенилфосфоний-α-циклооксалилидов в толуоле дает 2,3-дигидрофураны, тогда как в трет-бутаноле образуются циклопропил- кетоны [203, 204]:



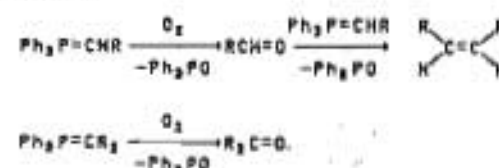
Строение продуктов, образующихся при термолитическом расходе α-циклооксалили- дов, зависит от длины алкильной цепи. Так, при нагревании фосфорилида

(CXII), алкильная цепь которого включает три метиленовые группы, образу- ются α-ацилированные илтиды (CXIII) в трет-бутаноле и 3,4-дигидро-2H-пира- ны (CXIV) в толуоле [203, 204]:



1.2.3. ОКИСЛЕНИЕ ФОСФОРИЛИДОВ

Окисление илтидов фосфора относится к имеющим препаративное значе- ние реакциям данного класса соединений. При взаимодействии илтидов фос- фора с кислородом разрывается связь P=C и образуются карбонильные соединения и фосфиноксиды. Карбонильные соединения способны реагиро- вать с избытком исходного илтида давая симметричные алкены. Обычно, если при илтидном атоме углерода имеется атом водорода и в результате окисления образуются альдегиды, то они с высокой скоростью взаимодей- ствуют с илтидом, вследствие чего получаются алкены. Если в результате окисления образуются кетоны, то их взаимодействие с илтидом протекает сравнительно медленно и в этом случае весь илтид успевает превратиться в кетон прежде, чем в реакционной смеси появится заметное количество алкена [172, 205, 206]:

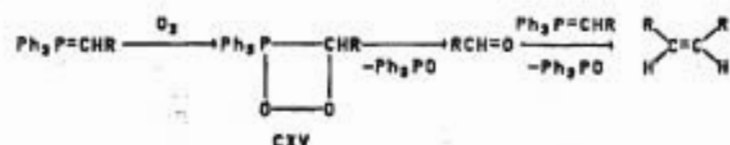


В качестве окислителей использовали озон [208], синглетный кислород [209], надкислоты [210, 211], перманганат калия [212], пероксид водоро- да [213], диоксид селена [214].

Активность фосфорилидов по отношению к окислителям зависит от их нуклеофильности. Наиболее энергично окисляются нестабилизированные илтиды, наименее энергично – стабилизированные илтиды. Для окисления последних требуются более активные окислители.

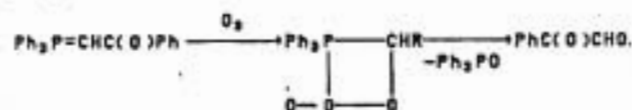
Нестабилизированные илтиды фосфора обычно поддаются реакции авто- окисления. При избытке кислорода образуются трифенилфосфиноксид и карбонильное соединение, тогда как в присутствии ограниченного коли- чества кислорода происходит реакция сдвигания. Автоокисление илтидов вероятно протекает через образование четырехчленных циклических интер-

медиаторов (CXV), подобных тем, которые образуются в реакции Виттига [215]:

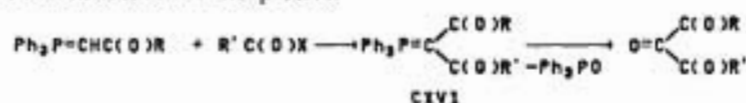


Аказака и Сато [215] исследовали окисление трифенилфосфоний 1-метилтриметилсилилбензилида при низкой температуре и установили, что реакция действительно протекает через четырехчленный циклический фосфатиоксетан (CXV, R=Me₃Si), содержащий пентакоординированный атом фосфора.

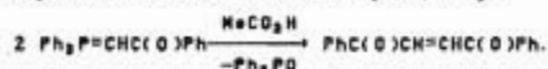
Стабилизированные фосфорилиды, устойчивые к действию кислорода, легко подвергаются окислению озоном. Например, трифенилфосфоний-фенацилид, инертный по отношению к кислороду, взаимодействует с озоном при -70 °C в хлористом метиле с образованием фенилглиоксали и трифенилфосфиноксида:



Вассерман и соотр. [217] разработали способ получения 1,2,3-трикарбонильных соединений через окисление кето-карбоксильных илидов (CXVI) озоном и синглетным кислородом:



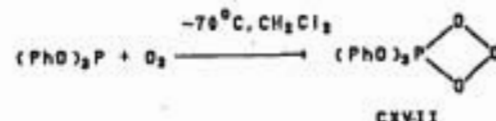
Окисление стабилизированных фосфорилидов надкислотами приводит к образованию фосфиноксидов и олефинов, представляющих собой продукты сдвигания карбанионных остатков илида [218, 219]:



Хорошие результаты достигнуты при окислении стабильных илидов 50 %-м пероксидом водорода. Этим способом, в частности, получены симметричные каротиноиды.

Удобным окислителем илидов является аддукт трифенилфосфита и озона (CXV) [205]. Фосфорилиды, имеющие атом водорода у α-атома углерода, при этом дают алкены, тогда как C-дизамещенные фосфорилиды образуют кетоны. Преимуществом аддукта трифенилфосфита и озона перед другими окислителями является отсутствие протонов. Реактив доступен, так как легко получается при обработке трифенилфосфита озоном при -78 °C

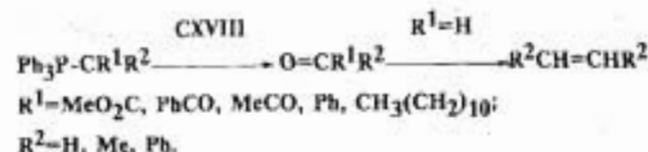
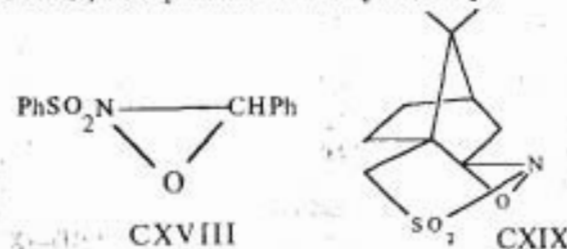
[220]. Недостатком реактива является неустойчивость: выше -35 °C аддукт (CXV) распадается на трифенилфосфат и кислород. Однако он очень активен, благодаря чему и при низкой температуре с его помощью получают кетоны с выходами 73–81 % и олефины с выходами 48–87 % [205]:



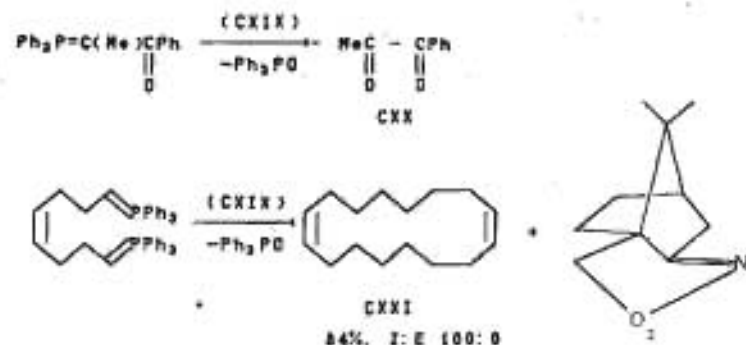
Окислением C-кремнийзамещенных фосфониевых илидов аддуктом озона (CXVII) получены арилсиланы, в том числе бис(триметилсилил)кетон [221]:



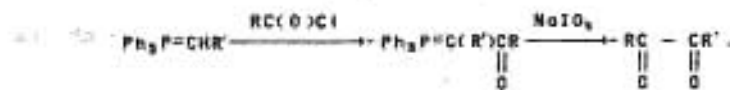
Недавно предложены новые апротонные окислители фосфорилидов – N-сульфонилоксазиридины (CXVIII, CXIX). Эти реагенты по своему действию напоминают аддукты трифенилфосфита и озона. Они доступны и хорошо сохраняются. Камфорсульфонилоксазиридин, в том числе его левый и правый оптически активные изомеры, являются реактивами, выпускаемыми фирмой Aldrich (номера по каталогу 34.535–0 и 34.900–3). N-Сульфонилоксазиридины дают более высокие выходы продуктов реакции и более удобны, чем аддукт трифенилфосфита с озоном. Выходы кетонов по этой методике достигают 100 %, а олефинов 60–100 % [222, 223]:



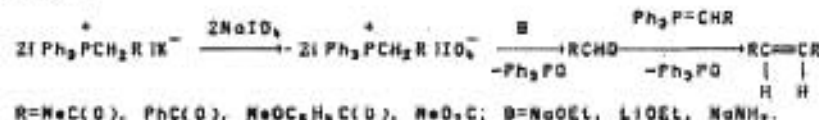
При окислении арилидов N-сульфонилоксазиридинами (CXVIII, CXIX) получены 1,2-дикетоны (CXXII), при окислении дилидов – непредельные макроциклы (CXXI) [223]:



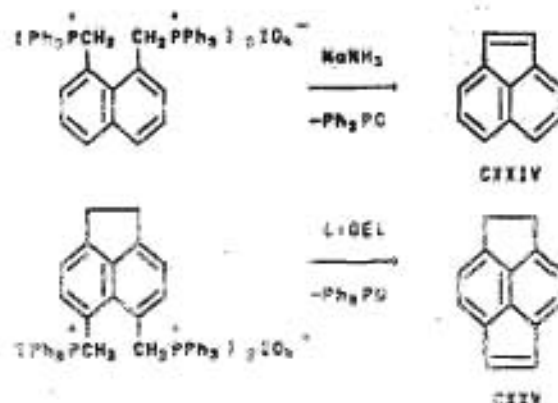
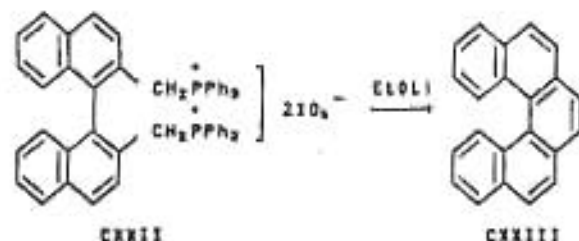
Как один из наиболее эффективных окислителей илидов, Бестманом [224] предложен периодат натрия, с помощью которого С-ацилзамещенные илиды с выходом 33–100 % превращали в 1,2-дикетоны:



Окисление фосфорилидов до алкенов гладко протекает при обмене аниона фосфониевых солей на периодат-анион. При действии на такие соли оснований с высокими выходами получают алкены преимущественно Z-конфигурации:

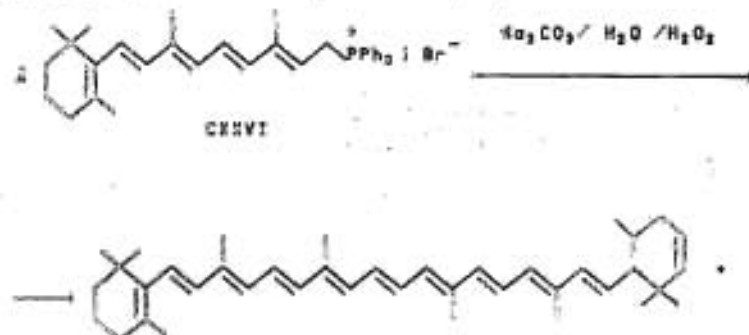


Этот препаративный прием особенно эффективен при проведении внутримолекулярных циклизаций. Реакцию проводили при обработке бис-фосфоний периодатов различными основаниями. Например, бис(фосфоний)периодат (CXXII) при обработке этилатом лития при -50°C дает (R)-пентагелицен (CXXIII). Выходы циклических соединений (CXXIII)–(CXXV) 75–85 %:



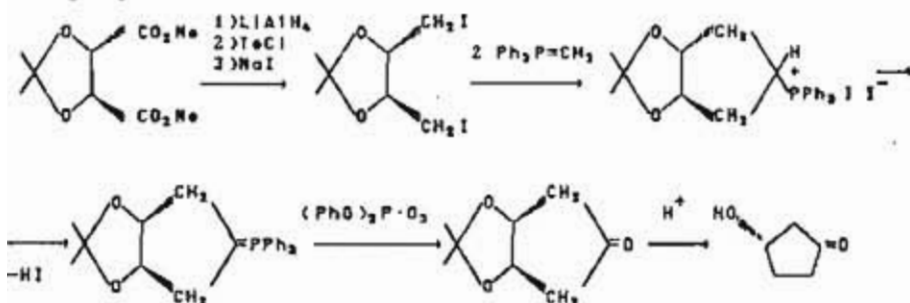
Реакция окисления позволяет осуществить многие важные превращения, например, получение β-каротина из двух молекул витамина А. Окисление илида, образующегося при дегидрогалогенировании фосфониевой соли (CXXVI), молекулярным кислородом, а также аддуктом трифенилфосфита с озном, приводит к образованию β-каротина.

Использование для этой цели пероксида водорода позволило сотрудникам фирмы БАСФ АГ создать простой процесс синтеза β-каротина, который получил промышленное применение [225]:



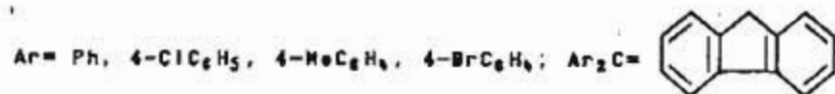
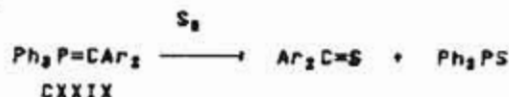
Синтез β-каротина [213]. К раствору 314 г (0,5 моль) фосфониевой соли (CXXVI) в 2,5 л воды при 10°C и перемешивании прибавляют 72,5 мл 30 % пероксида водорода и затем по каплям в течение 1 ч раствор 75 г (0,8 моль) карбоната натрия в 250 мл воды. Перемешивают в течение ночи при комнатной температуре. Затем выпавшую смесь β-каротина и трифенилфосфиноксида фильтруют и промывают горячей до 70°C водой. Осадок суспендируют в 4,5 л воды и для изомеризации кипятят 20 ч в атмосфере азота. Затем β-каротин снова фильтруют и для удаления трифенилфосфиноксида дважды нагревают с 1,5 л метанола. Фильтруют, высушивают. Получают 107 г (80 %) β-каротина, т. пл. $181\text{--}183^\circ\text{C}$.

Окисление фосфорилидов является ключевой стадией в методе синтеза производных гидроксиклопентенона, представляющих собой структурный фрагмент цикlopentanонидных природных соединений, в том числе простагландинов. Бис-иодид, полученный из диметилового эфира (R, R) винной кислоты, реагирует с 2 экв. трифенилфосфоний метилица с образованием циклической фосфониевой соли, дегидрогалогенирование которой дает илид. Окисление илида комплексом трифенилфосфита с озоном ведет к образованию кетона, гидролизом которого получен гидроксиклопентенон [226]:



Фосфорилиды реагируют с серой с образованием тиокарбонильных соединений и фосфинсульфидов. Как и при окислении фосфорилидов, реакция вероятно начинается с атаки илидного атома углерода на атом серы, вследствие чего образуется сначала промежуточный бетаин (CXXXVII), а затем четырехчленный циклический интермедиат (CXXXVIII), расщепление которого дает тиокарбонильное соединение и фосфиносульфид [227].

Реакция триарилфосфоний диарилметилов (CXXXIX) с серой дает тиобензофеноны и трифенилфосфинсульфид с выходами 51–85 %. В некоторых случаях, однако, образуются трудно идентифицируемые полисульфиды [227, 228]:



Тиобензофенон [228]. Смесь 23,4 г (0,055 моль) трифенилфосфоний дифенилметилица, 3,5 г серы и 200 мл бензола кипятят в течение 1 ч под азотом. Затем растворитель упаривают, остаток перегоняют в вакууме, т. кип. 104–107 °С (50 Па). Окрашенный в синий цвет дистиллат затвердевает, т. пл. 49–51 °С. Выход 9,3 г (85 %). Кристаллизация остатка в перегонной колбе из этанола дает трифенилфосфинсульфид, т. пл. 156–158 °С. Выход 15,5 г (96 %).

Реакция C-монозамещенных илидов с серой дает олефины и фосфинсульфид. Например, как показано Майером [229], при взаимодействии

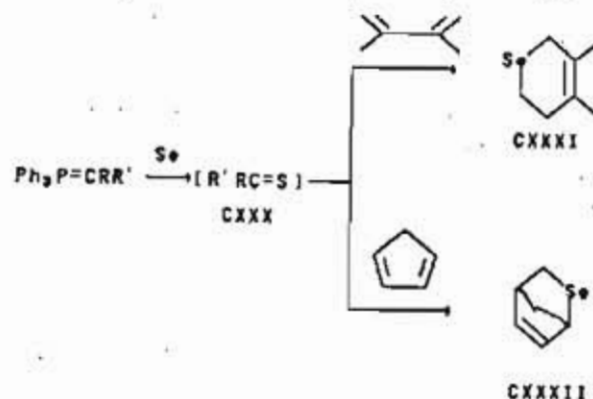
трифенилфосфоний арилидов с элементарной серой в толуоле при 110 °С образуются 1,2-диарилэтилены с выходами 71–92,5 %. Реакция трифенилфосфоний пропилида с серой, однако, дает 3-гексен с выходом только 28 % [229].

Элементарный селен катализирует расщепление фосфорилидов по связи P=C, вследствие чего образуются трифенилфосфин и олефины, представляющие собой двоякую углеродную часть молекулы илида. Превращение фосфорилидов в олефины в присутствии элементарного селена протекает вполне гладко. Так, нагревание трифенилфосфоний бензилида (58 ммоль) в 100 мл толуола с 5,8 ммоль селена в течение 6 ч дает стилибен с выходом 64 % и трифенилфосфин с выходом 70 %.

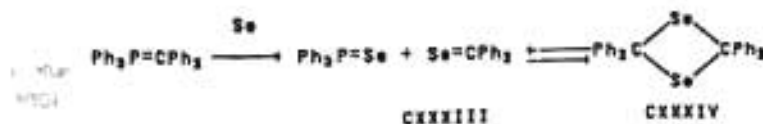
Также получены 2-бутен (53 %), 3-гексен (50 %), 4-октен (50 %), 5-децен (63 %), представляющие собой смеси Z- и E-изомеров (~85:15). Фосфинселенид катализирует превращение фосфорилидов в олефины [230, 231]:



Реакция протекает через селенкарбонильные соединения (CXXX), которые в виду их неустойчивости перехватывали с помощью 2,3-диметилбутадиена или цикlopentадиена по реакции Дильса–Альдера с образованием селеносодержащих гетероциклических соединений (CXXXI), (CXXXII)



Недавно Эркер и сотр. [232], реакцией трифенилфосфоний дифенилметилица с элементарным селеном с толуоле при 85 °С получили устойчивый в растворе селенобензофенон (CXXXIII). Это соединение в растворе окрашено в интенсивно зеленый цвет, вступает в реакции [2+4]-циклоприсоединения с различными диенами. При удалении растворителя селенобензофенон превращается в циклический димер (CXXXIV), который выделили в кристаллическом виде с выходом 76 %. Его строение доказали рентгеноструктурным анализом [232]:

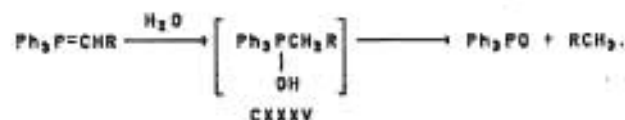


1.2.4. ГИДРОЛИЗ ФОСФОРИЛИДОВ

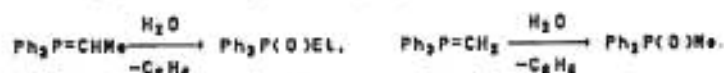
Илидная связь P=C гидролитически неустойчива, в связи с чем фосфорилиды при взаимодействии с водой расщепляются до углеводородов и окисей фосфинов. Условия необходимые для такого расщепления зависят от строения илида. Некоторые илиды, такие как трифенилфосфонийалкилиды, гидролизуются следами влаги, которая присутствует в растворителе или поглощается из атмосферы.

Между тем илиды, стабилизированные акцепторными группами у α-углерода, гидролитически вполне устойчивы и могут получаться из фосфониевых солей даже в водных растворах. Гидролиз таких илидов достигается при длительном нагревании в водно-спиртовых растворах.

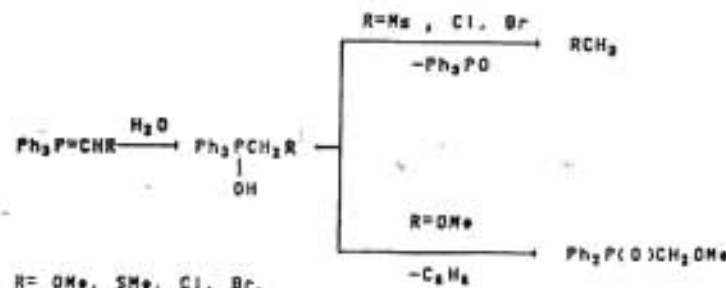
Реакция вероятно протекает через гидроксифосфоран (CXXXV), который неустойчив и с отщеплением одной из групп, находившихся у атома фосфора дает фосфиноксид и соответствующий углеводород:



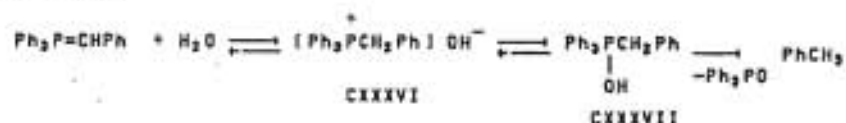
Гидролиз фосфорилидов не обязательно протекает с расщеплением связи P=C. Возможно отщепление других групп у атома фосфора. Например, гидролиз трифенилфосфоний этилида протекает с отщеплением бензола. Аналогично гидролизуется трифенилфосфоний метилид



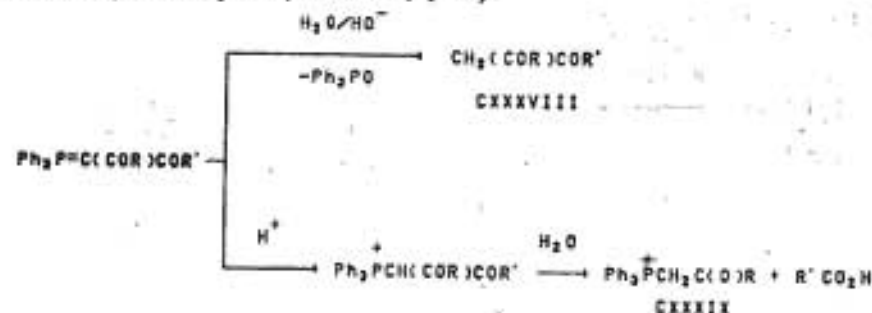
Легкость отрыва групп от фосфониевых солей при гидролизе уменьшается в ряду бензил > фенил > алкил. В первую очередь из фосфониевой соли удаляется та группа, которая образует наиболее стабильный карбанион [233]. Введение к α-атому углерода трифенилфосфониевых илидов заместителей, понижающих стабильность карбаниона, например алкоксила, способствует отщеплению при гидролизе бензола. В то же время электроноакцепторные группы у α-углерода, стабилизирующие карбанион, такие как тиоалкил, атомы галогенов благоприятствуют гидролитическому расщеплению илида на трифенилфосфиноксид и замещенный метан [234, 235]:



Исследования кинетики гидролиза фосфорилидов показали, что медленной стадией реакции является удаление карбанионной группы [233]. Механизм гидролиза фосфорилидов аналогичен механизму гидролиза фосфониевых солей. Понижение полярности растворов, в которых протекает гидролиз, увеличивает равновесную концентрацию гидроксифосфорана (CXXXVII), находящегося в равновесии с фосфоний гидроксидом (CXXXVI) [236–238]:

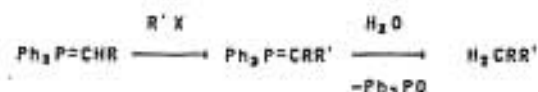


Гидролиз фосфорилидов проводят в присутствии щелочей и водных растворов кислот или в отсутствие того и другого. В зависимости от среды гидролиз фосфорилидов может протекать по различным направлениям. Например, в присутствии кислоты α,α-диацетилметиличида отщепляют одну ацетильную группу с образованием ацетилметилтрифенилфосфониевой соли (CXXXIX) [234]. Между тем, в отсутствие кислот ацетилметиличида гидролизуются с расщеплением связи P=C и образованием трифенилфосфиноксида и углеводорода (CXXXVIII) [239]:

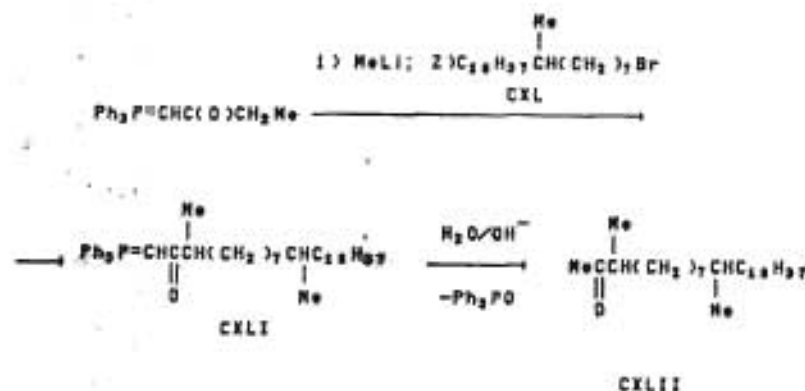


Гидролиз фосфорилидов имеет препаративное значение. Это одна из немногих реакций, которая ведет к разрыву углерод-фосфорной связи

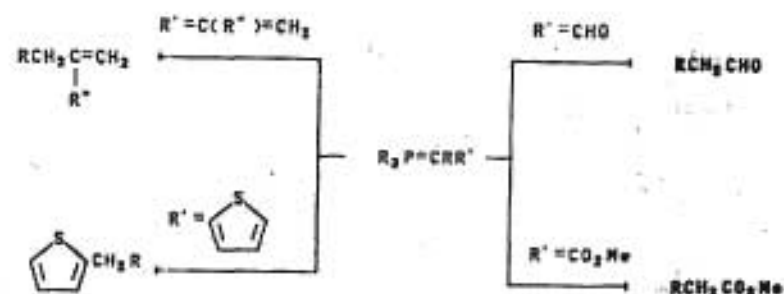
P=C после модификации исходного ильида ацилированием или алкилированием в сочетании с реакцией переилидирования:



Например, половой феромон (CXLII) синтезирован алкилированием трифенилфосфоний 2-оксобутильида алкилбромидом (CXL) с последующим щелочным гидролизом образующегося при этом С-алкилированного ильида [240]:



С помощью реакции гидролиза фосфорилидов получают разнообразные соединения: альдегиды [241], кислоты [242], гетероциклы [243], углеводороды [245], циклические углеводороды [246] и т.д.



1.2.3. ЗАМЕЩЕНИЕ У ИЛИДНОГО АТОМА УГЛЕРОДА

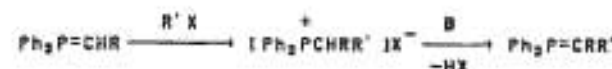
Атомы водорода у илидного атома углерода сравнительно подвижны и легко вступают в реакцию дейтерообмена. При добавлении тяжелой воды в растворы фосфорилидов сигналы атомов водорода при илидном атоме углерода перестают быть заметными в спектрах ПМР [247]:



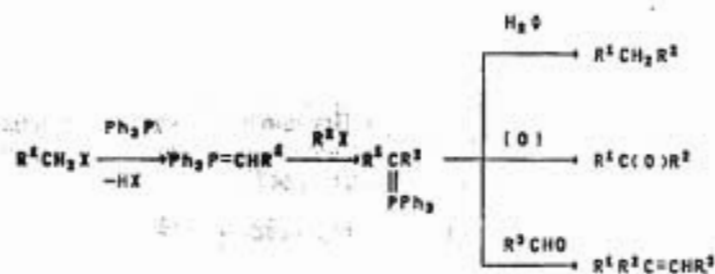
Атомы водорода у илидного атома углерода удается замещать на различные группы, что является одним из методов синтеза новых фосфорилидов. Замещение атомов водорода у илидного атома углерода на алкильные группы может происходить двумя путями: а) электрофильным замещением атомов водорода при взаимодействии фосфорилидов с галогенсодержащими соединениями; б) присоединением по Михаэлю к илидному атому углерода электронодефицитных кратных связей C=C и C≡C.

1.2.5.1. АЛКИЛИРОВАНИЕ ФОСФОРИДИДОВ АЛКИЛГАЛОГЕНИДАМИ

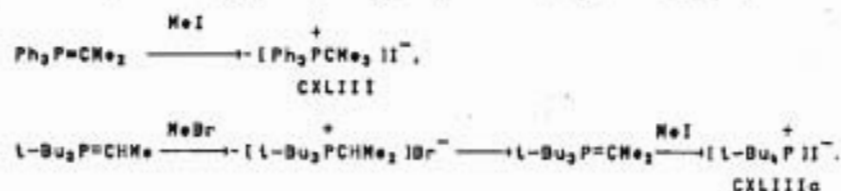
Фосфорилиды, являясь активными нуклеофилами, алкилируются алкилгалогенидами с образованием солей фосфония, которые могут вступать в реакцию переилидирования с избытком исходного ильида, давая новый С-алкилированный илид, или же реакция останавливается на стадии образования фосфониевой соли:



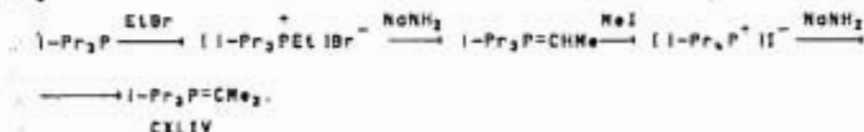
Однако алкилирование илидов не ограничивается только синтезом новых, С-алкилированных илидов, что было подробно описано в разделе 1.2. Алкилирование илидов имеет разносторонние синтетические применения. На основании этой в принципе простой химической реакции были разработаны общие методы синтеза фосфониевых солей, малых, средних и больших циклов, гетероциклов, производных непредельных карбоновых кислот и др. Алкилирование фосфорилидов является важным синтетическим приемом, позволяющим формировать новую углерод-углеродную связь, в частности соединять вместе два различных радикала галогидных алкилов. После алкилирования илида фосфониевая группировка удаляется с помощью реакций окисления, гидролиза, Виттига, что дает органические соединения с удлиненной углеводородной цепью:



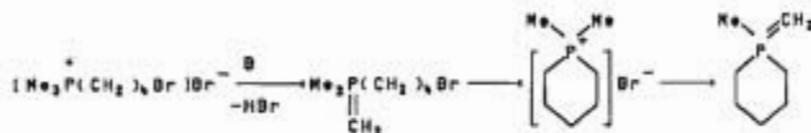
С помощью алкилирования фосфорилидов можно синтезировать фосфониевые соли труднодоступные иными путями. Например, *трет*-бутилтрифенилфосфоний иодид (CXLII), который не удается получить кватернизацией трифенилфосфина, можно синтезировать этим методом [248]. Алкилированием три (*трет*-бутил) фосфоний этилида бромистым метилом Шмидбауру удалось получить тетра (*трет*-бутил) фосфоний иодид (CXLIII) [249]:



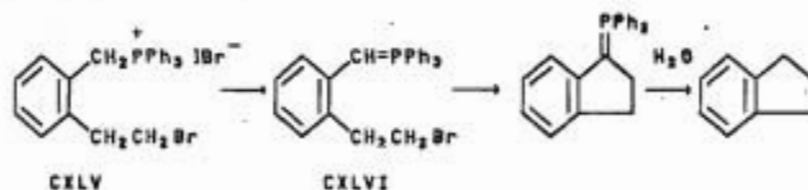
Синтез стерически затрудненного триизопропилфосфоний изопропилида (CXLIV) также не удается осуществить прямым путем — через кватернизацию триизопропилфосфина изопропилгалогенидом. Однако тетраизопропилфосфониевая соль может быть легко получена алкилированием триизопропилфосфонийэтилида иодистым метилом. Дегидрогалогенирование тетраизопропилфосфонийиодида амидом натрия дает фосфорилид (CXLIV) [250, 251]:



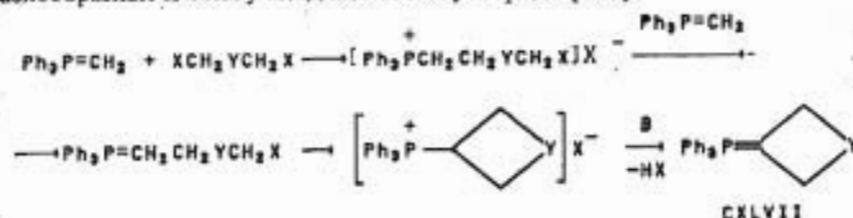
Удобным способом получения фосфониевых солей, содержащих циклические заместители, является внутримолекулярное алкилирование илидов, содержащих ω -бромалкильные заместители [246, 252–254]:



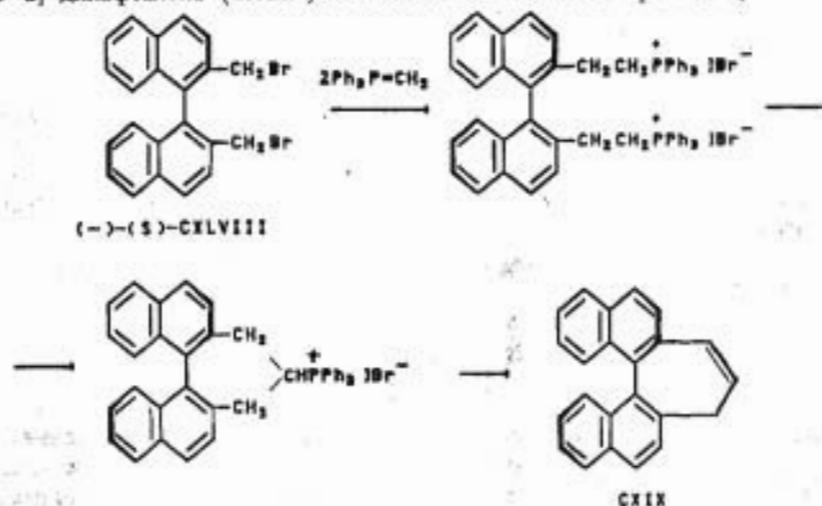
Дегидробромированием фосфониевой соли (CXLV) голубым раствором калия в гексаметаполе с одновременным внутримолекулярным алкилированием образующегося при этом илида (CXLVI) и последующим гидролизом фосфониевой соли Бестманом и сопр. [255] получен с выходом 62 % индан:



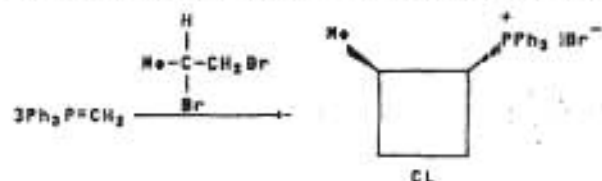
Этим способом синтезированы фосфорилиды (CXLVII), содержащие разнообразные циклы у илидного атома углерода [256]:



Алкилирование фосфорилидов оптически активным алкилгалогенидами используется при получении энантиомеров различных циклических соединений. Интересным примером реакций этого типа является синтез оптически активного циклического углеводорода 3-Н-циклопента [2, 1-а; 3,3-а] динифталена (CXLIX) из оптически активного бромид (CXLVIII):

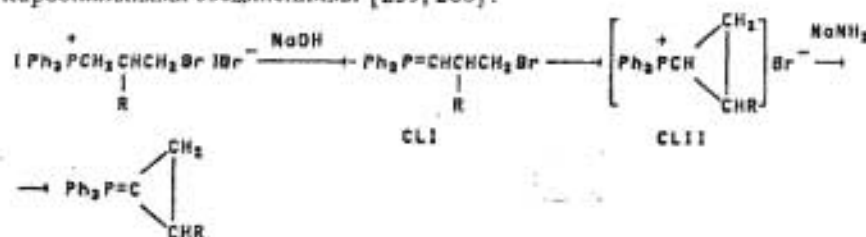


Другим примером синтезов этого типа является реакция трифенилфосфоний метида с оптически активным 1,2-дибромпропаном, которая дает оптически активную циклобутилфосфониевую соль (CL) [257, 258]:



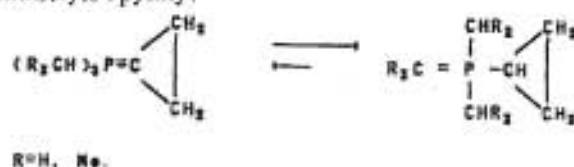
Внутримолекулярное алкилирование β-бромалкилидов является простым способом получения фосфониевых солей и илидов, содержащих циклопропильные группы.

3-Бромпропилтрифенилфосфоний бромид при взаимодействии с основаниями превращается в циклопропил(трифенил)фосфоний бромид (CLII). На первой стадии реакции образуются илиды (CLI), после чего следует внутримолекулярное присоединение галогеналкила. Дегидрохлорирование образующихся при этом фосфониевых солей (CLII) дает высокоактивный трифенилфосфоний циклопропилид, легко вступающий в реакцию Виттига с карбонильными соединениями [259, 260]:



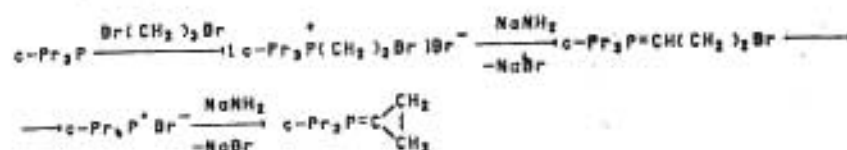
R = H, Me; R' = Bu, Ph; R² = H, Me, Et, Ph.

Этим же способом Шмидбауэр [260] получены фосфорилиды, содержащие у фосфора алкильную и циклопропильную группу. В связи с прототропным обменом между различными заместителями, находящимися у фосфора, чаще всего образуются илиды, содержащие циклопропильную и нециклическую алкильную группу:



Авторы объясняют это тем, что пирамидальная карбанионная геометрия циклопропилидов менее выгодна, чем планарная карбанионная геометрия нециклических алкилидов. Поэтому прототропное равновесие смещается

в сторону более выгодной структуры нециклических алкилидов. Циклопропилиды образуются, если прототропный обмен не осуществляется, как в случае трифенилфосфоний циклопропилидов, а также трициклопропилфосфонийциклопропилида, который получают дегидрохлорированием трициклопропил-3-бромпропилфосфоний бромида в жидком аммиаке при -78 °C [260]:



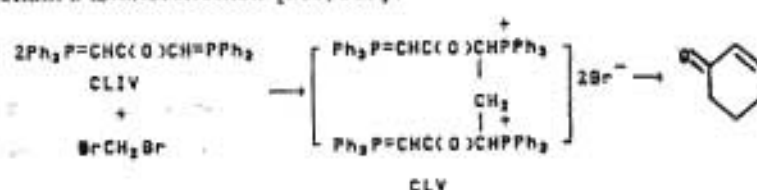
Реакцией фосфорилидов с алкилдигалогенидами получены фосфониевые соли (CLIII), содержащие различные циклоалкильные группы:



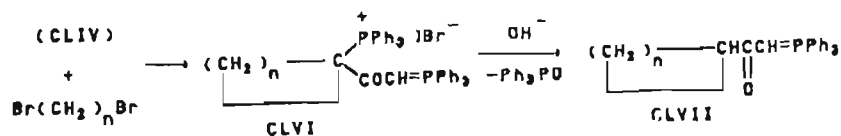
Препаративную доступность этой реакции можно продемонстрировать приведенным ниже синтезом.

Циклогексил-трифенилфосфоний бромид [261]. К раствору 60 ммоль трифенилфосфоний метида в тетрагидрофуране при 50–60 °C прибавляют раствор 6,9 г (30 ммоль) 1,5-дибромпентана в 30 мл ТГФ. Оставляют реакционную смесь на 7 ч, фильтруют осадок и кристаллизуют из воды. Выход 11,3 г (88 %), т. пл. 267–269 °C.

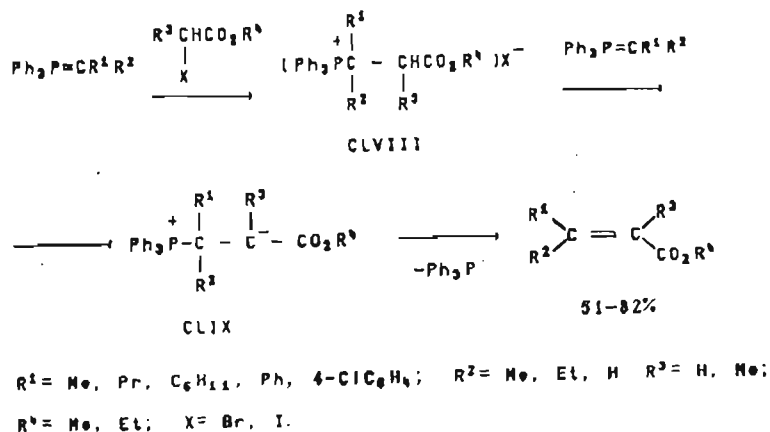
Реакции алкилирования, ведущие к образованию циклических соединений, могут быть и интермолекулярными. Алкилирование бис-илида (CLIV) дибромметаном дает бис-илидфосфониевую соль (CLV), которую затем дегидробромированием в сочетании с последующим гидролизом превратили в циклогексенон [262, 263]:



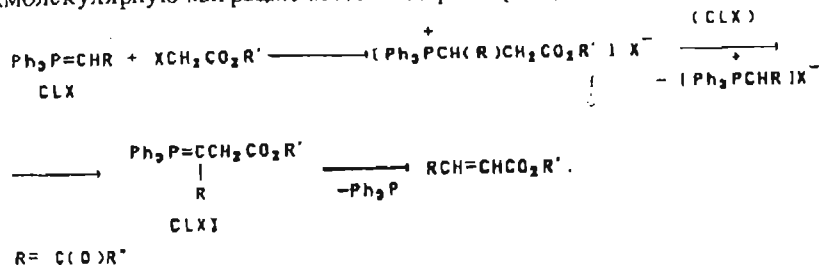
С другими дибромалкенами илид (CLIV) дает циклоалкилфосфониевые соли (CLVI), гидролизом которых получены стабильные циклические илиды (CLVII) [262]:



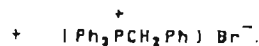
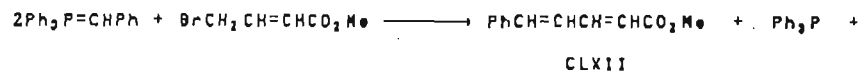
Алкилирование фосфорилидов в некоторых случаях приводит к фосфониевым солям, способным распадаться по Гоффману, что открывает интересные синтетические возможности. Например, фосфониевые соли (CLVIII), полученные реакцией замещенных фосфорилидов с эфирами α-иод и α-бромкарбоновых кислот образуют фосфониевые соли (CLVIII), легко дегидрогалогенирующиеся избытком фосфорилида с образованием бетаинов (CLIX), которые распадаются по Гоффману на эфиры β-ненасыщенных карбоновых кислот и трифенилфосфин [264]:



По Гоффману распадаются и некоторые фосфорилиды. Так, реакция стабилизированных илидов с эфирами бромуксусной кислоты дает фосфорилиды (CLXI), которые при нагревании разлагаются до α,β-ненасыщенных эфиров и трифенилфосфина. Атом водорода у β-углерода таких илидов активирован, вследствие чего они легко депротонируются избытком исходного илида и распадаются по Гоффману. Конечная стадия реакции включает межмолекулярную миграцию атома водорода [265, 266]:

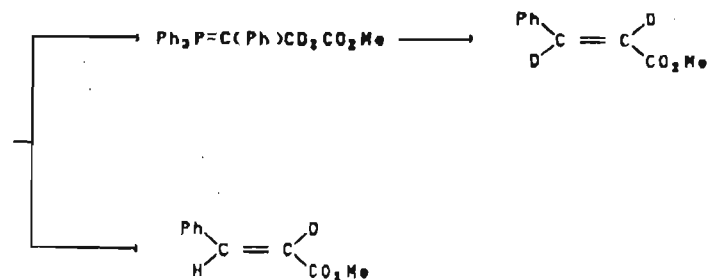
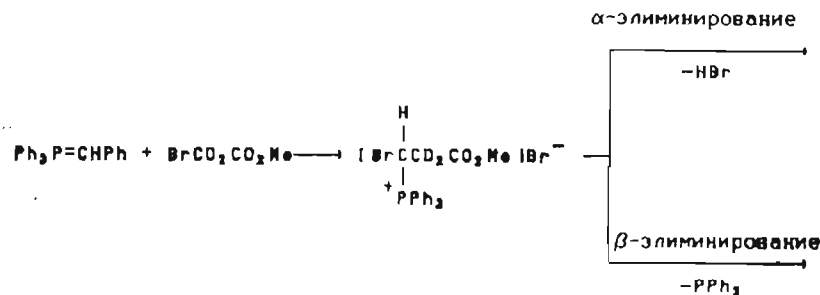


Реакция трифенилфосфоний бензилида с метиловым эфиром γ-бромкотоновой кислоты протекает при соотношении реагентов 2:1 и приводит к образованию метилового эфира 5-фенил-пентандион(2,4)овой кислоты (CLXII), а также трифенилфосфина и фосфониевой соли (CLXIII) [267]:

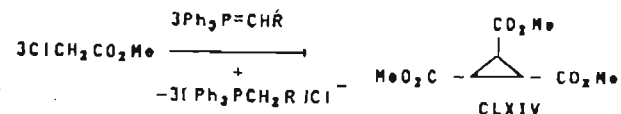


CLXIII

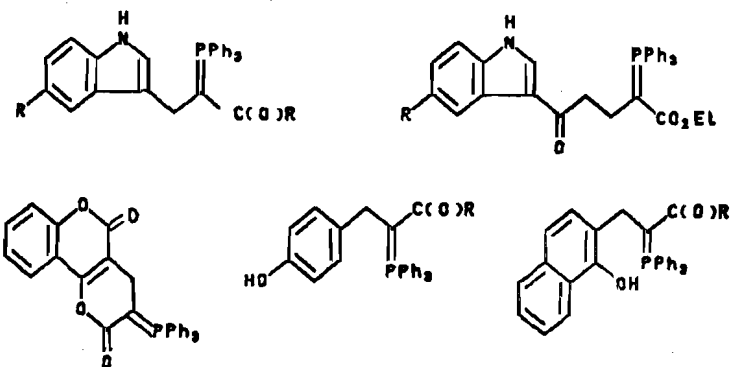
Изучение механизма данной реакции позволило установить, что при взаимодействии трифенилфосфоний бензилида с метиловым эфиром дейтерированной бромуксусной кислоты образуется 53 % α-дейтерированной и 47 % α,β-дидейтерированной коричной кислоты. На основании этого был сделан вывод, что реакция протекает в двух направлениях — с α-элиминированием бромистого водорода и β-элиминированием трифенилфосфина:



Реакция трифенилфосфоний алкилидов с метил хлорацетатом ведет к образованию *трис* (метоксикарбонил) *транс*-циклопропана (CLXIV) [268]:

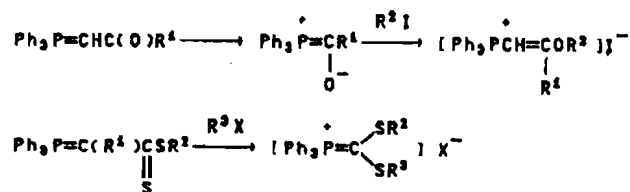


углерода, ввести их в реакцию Виттига и получить новые производные α -замещенных β -арилакриловых кислот [273]:

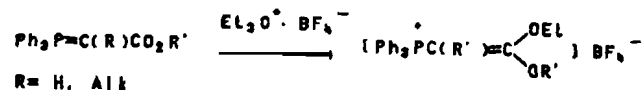


Реакция фосфорилидов с основаниями Манниха. Раствор 0,1 моль основания Манниха и 0,1 моль фосфорилида в 500 мл толуола кипятят 6–7 ч с одновременным пропусканием сухого азота через раствор. Смесь охлаждают, кристаллический осадок фильтруют и промывают безводными толуолом и петролейным эфиром.

Алкилирование илидов, содержащих при α -углероде ацильные или тиоацильные группы, протекает по атому кислорода или серы с образованием винилфосфониевых солей, которые в некоторых случаях удается выделять и затем использовать для органических синтезов [274, 275]:

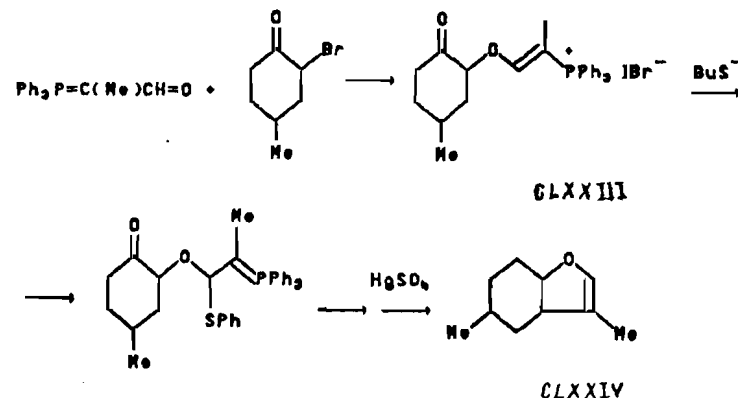


C-Алкоксикарбонилстабилизированные фосфорилиды алкилируются триэтилоксоний тетрафторборатом по атому кислорода с образованием 2-алкокси-2-этоксивинил-трифенилфосфоний тетрафторборатов, которые после обработки основаниями ($\text{R}=\text{H}$) превращаются в кумулилиды [276]:



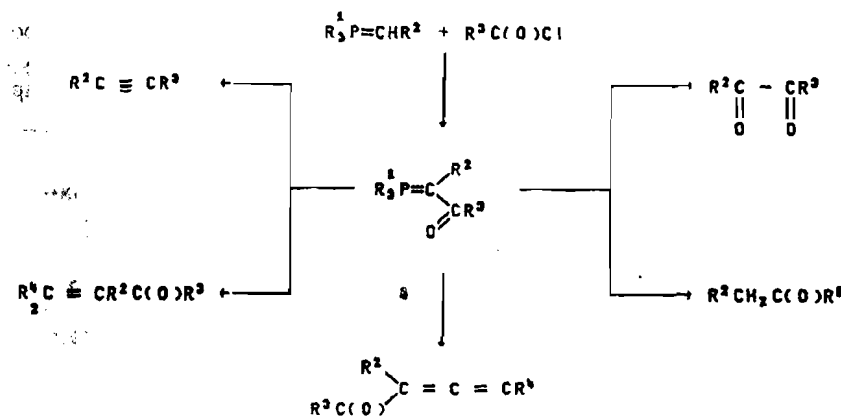
С помощью C-алкилирования трифенилфосфоний α -формилалкилидов α -бромкетонами удалось разработать "однореакторный" метод синтеза фуранов (CLXXIV). Метод включает реакцию винилфосфониевой соли (CLXXIII) с бутилмеркаптидом, внутримолекулярную реакцию Вит-

тига и, наконец, десульфиризацию продукта реакции сульфатом ртути [271]:

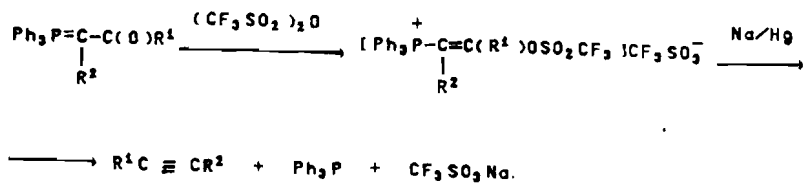


1.2.5.2. АЦИЛИРОВАНИЕ ФОСФОРИЛИДОВ

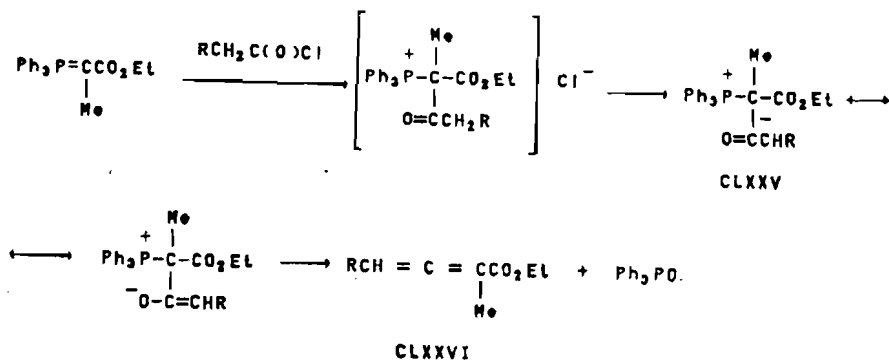
Реакция фосфорилидов с ацилхлоридами представляет собой один из основных способов модификации илидов. Ацилирование фосфорилидов в сочетании с реакциями окисления, гидролиза, термолитиза, реакцией Виттига является гибким методом построения молекул эфиров кетокислот, карбоновых кислот, ацетиленов, непредельных карбоновых кислот, алленов и др.:



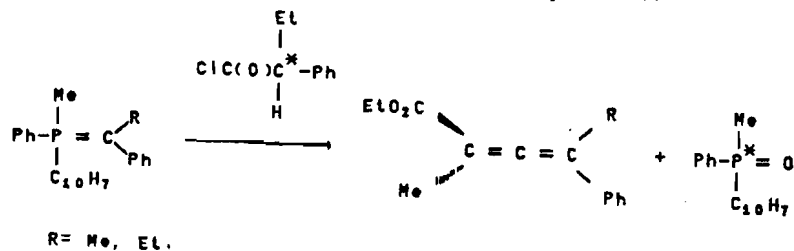
Описан способ получения ацетиленов, заключающийся во взаимодействии ацилидов с ангидридом трифторсульфоновой кислоты, протекающем с образованием O-замещенных винилфосфониевых солей, и последующей обработке винилфосфониевых солей амальгамой натрия [277]:



Реакция дизамещенных фосфорилидов с ацилхлоридами ведет к образованию солей фосфония, распадающихся при нагревании на фосфиноксид и эфиры алленкарбоновых кислот (CLXXVI). Предполагают, что в присутствии избытка илида депротонируется α -углеродный атом фосфониевой соли с образованием бетаин-интермедиата (CLXXV), легко элиминирующего трифенилфосфиноксид по типу внутримолекулярной реакции Виттига [278, 279]:

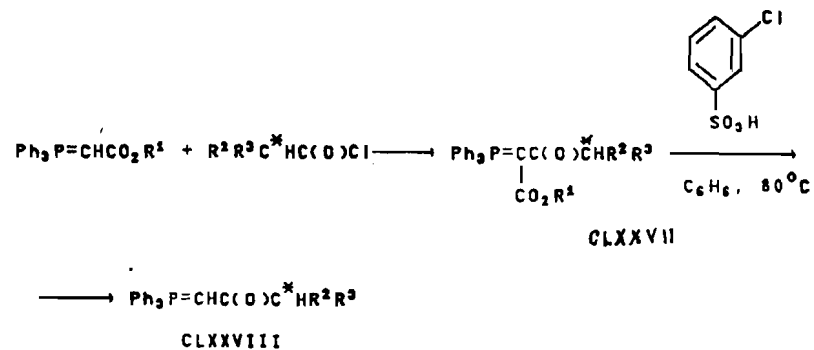


С помощью этого метода Бестманом [280] реакцией трифенилфосфонийилида с оптически активным ацилхлоридом благодаря частичной ассиметрической индукции получены оптически активные эфиры алленкарбоновых кислот, а также оптически активные фосфиноксиды:

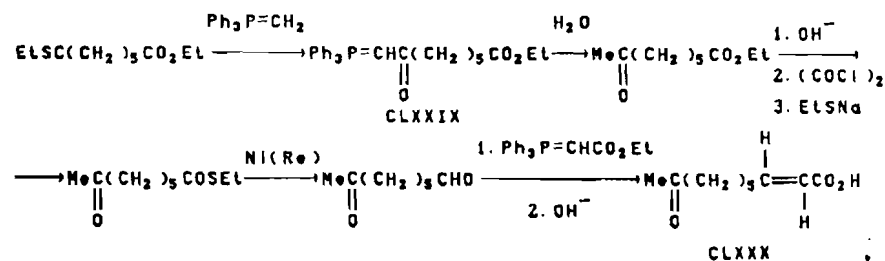


Описаны различные способы использования ацилирования фосфорилидов в органическом синтезе. Например, путь к синтону боковой цепи простагландина (CLXXVIII), требующей высокой оптической чистоты, реализован через ацилирование *трет*-бутоксикарбонилметилида хлорангидридом

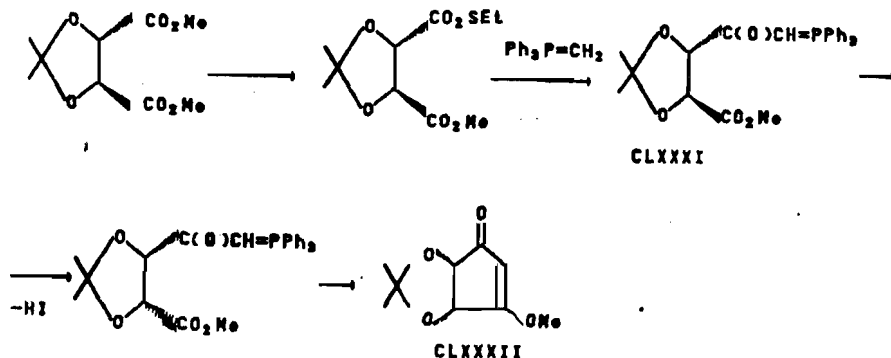
оптически активной кислоты с последующим декарбоксилированием фосфо-
рилида (CLXXVII) [281]



Реакция ацилирования с успехом используется и в синтезе природных соединений. Среди других природных соединений с их помощью синтезирована субстанция пчелиной царичи (CLXXX), найденная в выделениях пчел. Реакция тиозфира гептан-1,7-дикарбоновой кислоты с трифенилфосфоний метилидом протекает избирательно по тиокарбонильной группе с образованием ацил-илида (CLXXIX). Гидролиз ацилида дает кетозфир, который превращали в кетотиозфир. Десульфуризацией кетотиозфира никелем Рене в присутствии трифенилфосфоний этоксикарбонилметилида получили альдегид, который ввели в реакцию Виттига с трифенилфосфоний карбоэтоксиметилидом с образованием искомого продукта (CLXXX) [226, 282]:

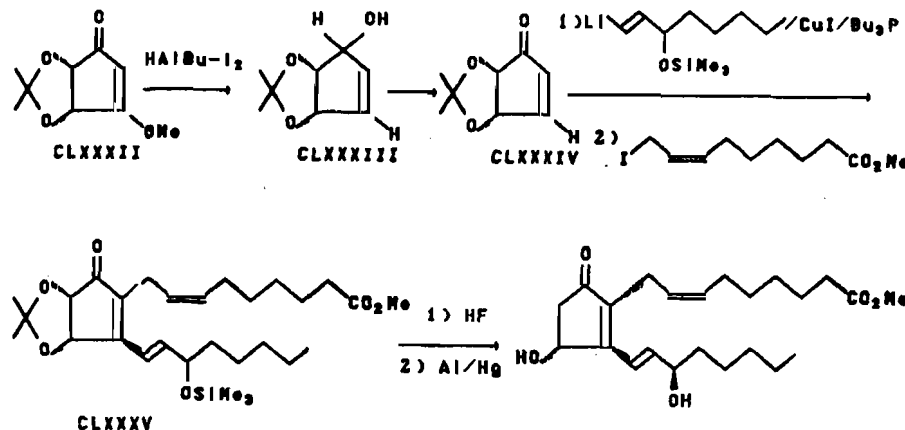


Ацилирование илидов открывает путь к оптически активным гидросициклопентанам, а также цикlopентаноидным природным соединениям, которые можно получать из доступной винной кислоты. Так, из моноэфира R,R-винной кислоты получили тиозфир, реакция которого с трифенилфосфоний метилидом дала ацил-илид (CLXXXI). Нагревание илида при 135 °C и давлении 1·10⁵ ГПа сопровождается эпимеризацией у хирального центра и внутримолекулярной реакцией Виттига, вследствие чего образуется ацетонид (4R, 5S)-4,5-дигидрокси-3-метокси-2-циклопентенона (CLXXXII) [283]:



Данная реакция представляет собой интересный пример внутримолекулярного олефинирования сложноэфирной группы, возможность которого объясняют энтропийным эффектом [284].

Циклопентенон является ключевым соединением для энантиоселективных синтезов ацетонидов 3-алкил-4,5-дигидрокси-2-циклопентенонов, являющихся исходными соединениями для получения простагландинов. Так, на основе циклопентенона (CLXXXII) получен метиловый эфир простагландина PGE_2 . Для этого реакцией циклопентенона (CLXXXII) с реактивом ДИБАЛЬ получили спирт (CLXXXIII), который в результате аллильной перегруппировки превратился в энантиомер (S,S)-(CLXXXIV). Присоединение по Михаэлю к этому соединению CuI -трибутилфосфинового комплекса виниллитиевого соединения и затем аллилийодида ведет к образованию PGE_2 — метилового эфира (CLXXXV). Удаление защитных групп и омыление сложноэфирной группировки в δ -положении осуществили селективным восстановлением [284, 285]:



1.2.6. РЕАКЦИИ ФОСФОРИЛИДОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ КРАТНЫЕ СВЯЗИ

Реакции фосфорилидов с соединениями, содержащие кратные связи, представляют собой чрезвычайно важный в теоретическом и препаративном отношении тип превращений. Кратные связи с большинством случаев обладают относительно большим запасом энергии, что придает им высокую реакционную способность. Активность кратных связей по отношению к идидам возрастает с ростом полярности связей, так как приближению партнера содействует электростатическое взаимодействие и поляризация электронов. Важнейшими для таких превращений несомненно являются реакции илидов с карбонильными соединениями (реакция Виттига), а также гетероаналогами карбонильных соединений (нитрилами, азометинами, нитрозосоединениями и др.) [286].

К этому типу превращений относятся и реакции илидов с соединениями, содержащими кратную углерод-углеродную связь, нуклеофильный характер которой усилен электроноакцепторными заместителями (соединения с активированной кратной связью). Акцептор электронов оттягивает на себя электронное облако, создавая некоторый положительный заряд на углероде при двойной или тройной связи. Фосфорилиды вступают в реакцию только с соединениями, содержащими поляризованные кратные связи. С электростатически симметричными кратными связями, например, изолированной двойной или тройной углерод-углеродной связью, они не взаимодействуют.

Наиболее известной реакцией фосфорилидов, имеющей огромное теоретическое и практическое значение, является реакция Виттига, которая рассмотрена в следующей главе. Первая стадия реакции Виттига заключается в нуклеофильной атаке отрицательно заряженного атома углерода связи $\text{P}=\text{C}$ по карбонильному атому углерода с образованием четырехчленного циклического продукта [2+2]-циклоприсоединения, распадающегося затем на алкен и трифенилфосфиноксид.

Кроме реакции Виттига большое препаративное значение приобрели также реакции фосфорилидов с гетероаналогами карбонильных соединений, которые служат для получения ряда важных типов органических соединений.

1.2.6.1. РЕАКЦИИ ФОСФОРИЛИДОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ КРАТНЫЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ СВЯЗИ

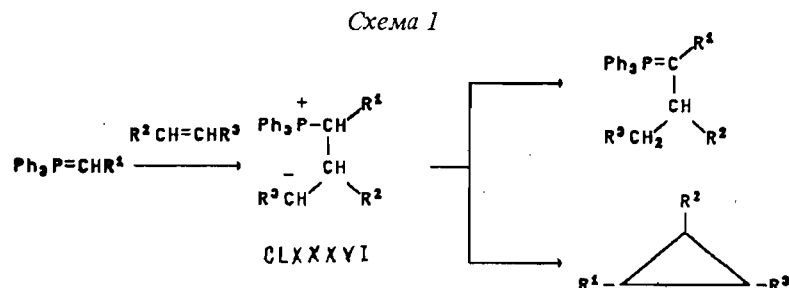
Одним из наиболее интересных и важных свойств фосфорилидов является их способность вступать в реакцию присоединения к кратным углерод-углеродным связям. Фосфорилиды инертны по отношению к изолированным связям $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$, но охотно вступают в реакцию с электронодефицитными

алкенами и алкинами, электрофильность которых повышена за счет воздействия электроакцепторных групп.

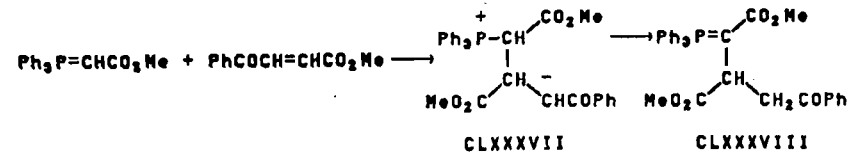
Реакции с кратными углерод-углеродными связями являются одними из наиболее детально изученных в химии илидов фосфора. Внимание к данному типу реакций определено прежде всего препаративной ценностью образующихся при этом продуктов: производных циклопропана, пирана, циклогексена и др.

Реакция с сопряженными алкенами. В зависимости от природы заместителей R^1 у илیدного атома углерода и заместителей R^2 , R^3 у кратной связи реакция илидов с активированными алкенами может приводить к образованию различных продуктов в частности циклопропанов или новых С-замещенных илидов.

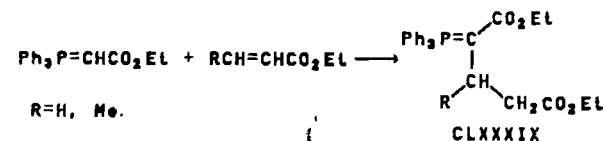
Эти два различных направления реакции присоединения фосфониевых илидов к активированным алкенам можно объяснить одним общим механизмом. Сначала происходит присоединение по Михаэлю, т.е. нуклеофильная атака илیدного атома углерода на электронодефицитный атом углерода при кратной связи, что ведет к образованию промежуточного бетаина (CLXXXVI) (схема 1):



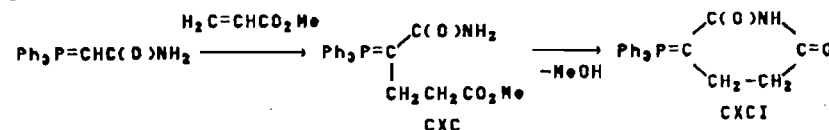
Дальнейшее превращение бетаинового интермедиата (CLXXXVI) зависит от природы заместителей R^1 , R^2 , R^3 . Если заместитель R^1 — электроакцепторная группа, повышающая подвижность α -протона, то в этом случае бетаин в результате миграции протона к γ -атому углерода перегруппировывается в илید. Если же заместитель R^1 проявляет положительные индуктивный и мезомерный эффекты в связи с чем подвижность α -протона недостаточна для перегруппировки бетаина в илید, то в результате реакции внутримолекулярного элиминирования отщепляется трифенилфосфин и образуется циклопропан. Присоединение стабильных илидов фосфора к акцепторам Михаэля имеет препаративное значение как метод их модификации. Описаны несколько примеров этой реакции для получения новых С-замещенных илидов. Так, Бестман и Сенг [287] показали, что трифенилфосфоний карбометоксиметилид присоединяется по Михаэлю к метилому эфиру α -бензоил-акриловой кислоты, образуя илید (CLXXXVIII) в результате прототропной перегруппировки бетаин-интермедиата (CLXXXVII):



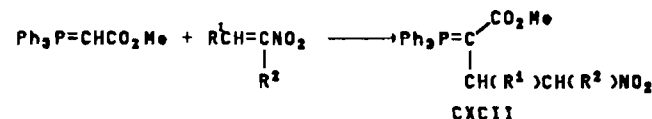
Эфиры акриловой и метакриловой кислот присоединяют трифенилфосфоний карбоэтоксиметилид с образованием трифенилфосфоний карбоэтоксималидов (CLXXXIX) [288, 289]:



Трифенилфосфоний карбоамидометилид также присоединяется по Михаэлю к метилому эфиру акриловой кислоты. Однако образующийся при этом илید (CX) легко циклизуется с отщеплением метилового эфира и образованием илید-производного глутарамида (CXCI). Илید вводили в реакцию Виттига с альдегидами для получения производных алкилиденглутарамида [290]:



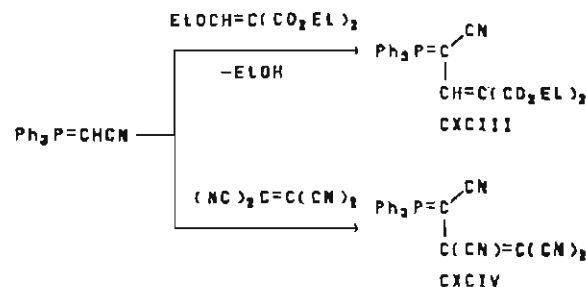
Трифенилфосфоний метоксикарбонилметирид присоединяет нитроалкены с образованием трифенилфосфоний 1-метоксикарбонил-3-нитроалкилидов (CXCI) с удовлетворительными выходами [291, 292]:



Трифенилфосфоний 3-нитробутирид (CXCI, $R^1=\text{H}$, $R^2=\text{Me}$) 2-Нитропропен (3,5 г, 0,04 моль) и илید (13,4 г, 0,04 моль) перемешивают в безводном толуоле (180 мл) 40 ч при 90–100 °С. Затем смесь охлаждают и толуол упаривают. Абсолютный эфир (200 мл) прибавляют к темнокоричневому остатку и выделившийся твердый продукт отфильтровывают. Частичным упариванием фильтрата получают дополнительное количество продукта. Кристаллизация твердого продукта из этилацетата с выходом 57 % дает чистый илید, т. пл. 161,5–163,5 °С.

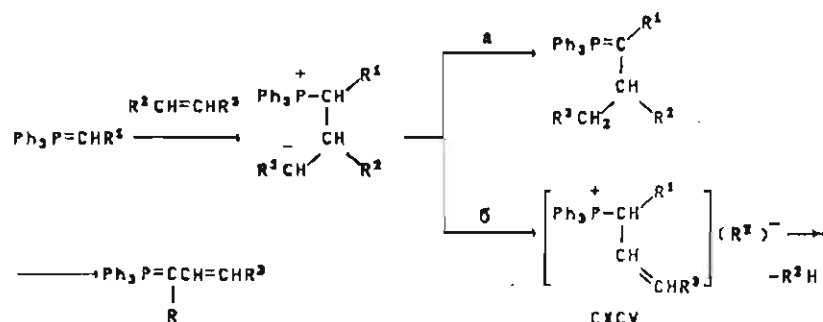
Трипет обнаружил [293–295], что реакция трифенилфосфоний циан-метирида с эфиром этоксиметиленмалоновой кислоты или с тетрацианэтаном приводит к образованию аллил-илидов (CXCI, CXIV). При этом в

первом случае отщепляется этиловый спирт, а во втором дианитный водород. Выходы илидов около 60 %:

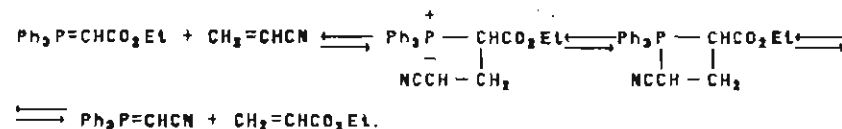


Присоединение фосфорилидов к сопряженным олефинам сопровождается не прототропным сдвигом, а отщеплением способной к образованию аниона группы R. В обоих случаях сначала происходит присоединение по Михаэлю и образуется промежуточный бетаин, дальнейшее превращение которого может происходить по пути а или б в зависимости от природы заместителей R¹ и R². Если заместитель R¹ — электроноакцепторная группа, повышающая подвижность протона, то происходит прототропный сдвиг. Если же группа R² способна отщепиться в виде аниона, то этот анион R² играет роль основания и депротонирует соль (CXCV) с образованием нового фосфорилида (схема 2):

Схема 2



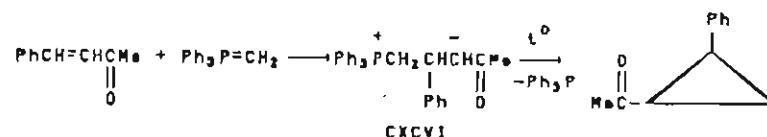
Единственный пример реакции фосфорилидов с сопряженными алкенами обнаружен Макклифом [296]. Реакция трифенилфосфоний карбометоксиметилида с эквимолекулярным количеством акрилонитрила в бензоле при 90 °С дает с 90 %-м выходом трифенилфосфоний цианметирид. Предполагают, что эта своеобразная реакция обмена протекает через четырехчленный циклический интермедиат, образовавшийся в результате циклоприсоединения связи P=C к связи C=C:



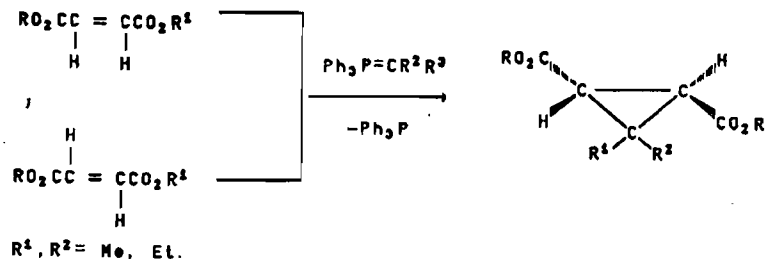
Трифенилфосфоний цианметирид [296]. Раствор 63,0 г (0,18 моль) трифенилфосфоний карбометоксиметилида в 9,6 г (0,18 моль) акрилонитрила в 350 мл бензола нагревают в атмосфере азота в автоклаве при 90 °С в течение 16 ч. Затем растворитель улавливают в вакууме, остаток кристаллизуют из 400 мл бензола. Получают 33,5 г (90 %) бесцветных кристаллов, т. пл. 185–190 °С. После повторной кристаллизации т. пл. 192–193 °С.

Реакции циклизации илидов с алкенами. Реакция нестабилизированных фосфорилидов с алкенами, протекающая по типу [1+2]-циклоприсоединения, в результате которой образуются трехчленные циклические соединения (циклопропаны), начала интенсивно исследоваться в последние 10–15 лет. В настоящее время это одна из наиболее интересных и полезных в препаративном отношении реакций в химии фосфора. Общий механизм реакции обсужден выше (схема 1). Циклоприсоединение илида к алкену осуществляется в две стадии. Сначала образуется бетаин, который в результате внутримолекулярного нуклеофильного замещения, протекающего с элиминированием трифенилфосфина, превращается в циклопропан [297]. Приведенный механизм реакции в настоящее время не вызывает сомнений, тем более что в некоторых случаях промежуточные бетаины удавалось регистрировать или даже выделять в индивидуальном состоянии.

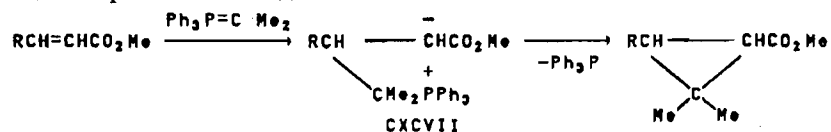
Например, как показано Фриманом [298], мезитил-β-стирилкетон реагирует с трифенилфосфоний метилидом в эфире с образованием бесцветного нерастворимого в этом растворителе твердого продукта, которому было приписано строение бетаина (CXCVI). При замене эфира на ксилол и последующем нагревании при 115–120 °С в течение 4 ч бетаин (CXCVI) превращается в 2-фенилциклопропилмезитилкетон с выходом 50 % и трифенилфосфин:



Трифенилфосфонийалкилиды реагируют при комнатной температуре с эфирами фумаровой и малеиновой кислот с образованием соответствующих *транс*-циклопропан-1,2-дикарбоксилатов, выходы которых составляют 55–70 %. Реакция практически на 100 % региоселективна (схема 3) [299]:

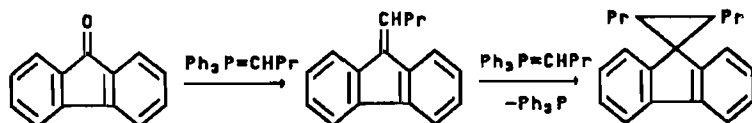


Греко и Финкельгор [300] показали, что трифенилфосфоний изопронилид присоединяется к α, β -ненасыщенным эфирам с образованием бетаин-интермедиата (CXC VII), который после элиминирования трифенилфосфина дает циклопропаны с выходами 65–75 %:



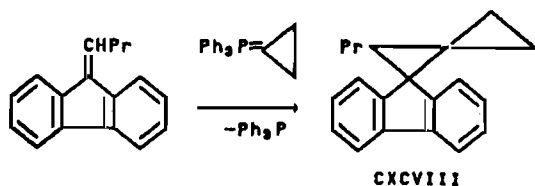
$\text{R} = 3\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 3\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2, \text{Bu}, \text{C}_5\text{H}_{11}.$

Мехоулам и Зондмейер [301] установили, что флуоренон реагирует с избытком трифенилфосфоний бутилида с образованием спиро-9-флуоренциклопропана:

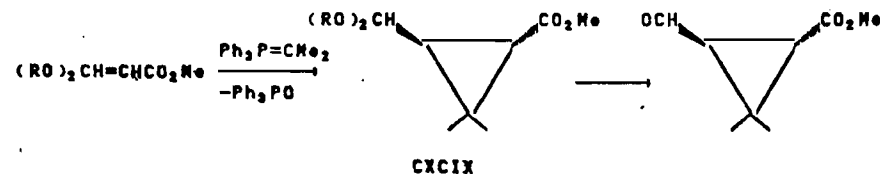


Очевидно первая молекула трифенилфосфоний бутилида превращает флуоренон в алкен, который при взаимодействии со второй молекулой илида дает циклопропан. Это подтверждено реакцией 9-бутилендифлуорена с трифенилфосфоний бутилидом, в результате которой с хорошим выходом получили также спиро-9-флуоренциклопропан.

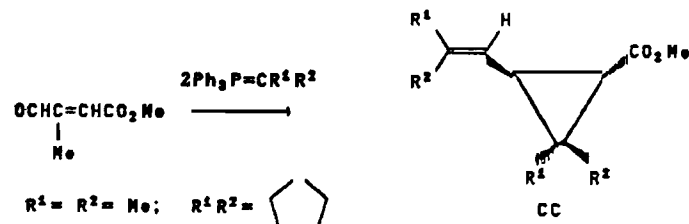
Аналогично протекает реакция 9-бутилендифлуорена с трифенилфосфоний циклопропилидом, с помощью которой Бестман и сотр. [302] с выходом 65 % получили бис-циклопентановое производное (CXC VIII). Соединение (CXC VIII) представляет собой кристаллическое вещество с т.пл. 74 °C:



Значительный препаративный интерес представляют реакции фосфорилидов с эфирами 4-оксобутенной кислоты, которые ведут к производным хризантемовой кислоты, являющихся исходными соединениями при получении пиретроидов. Так, реакция трифенилфосфоний изопронилида с ацеталем метил *транс*-оксибутената дает производное циклопропанкарбоновой кислоты (CXC IX), гидролизом которого получен хризантемовый альдегид [299, 303]:

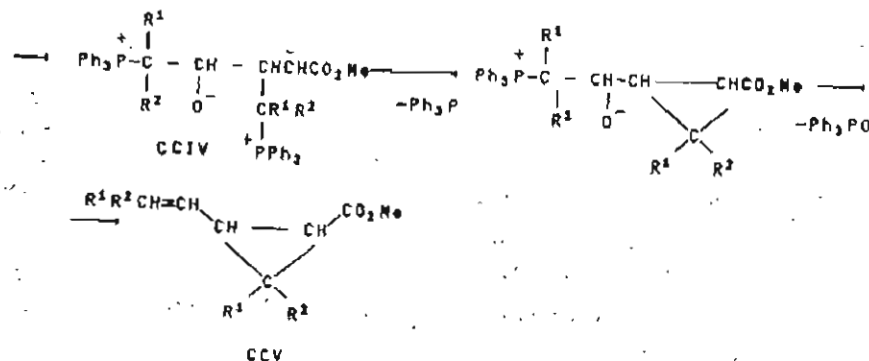
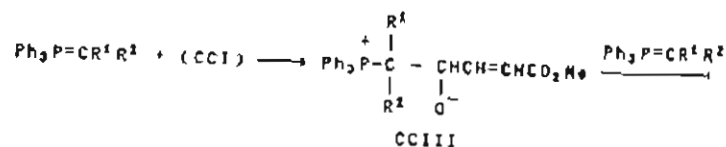
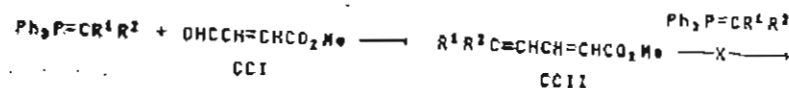


Реакция трифенилфосфоний изопронилида с метил *транс*-4-оксобутенатом протекает в тетрагидрофуране при соотношении реагентов 2.4:1.0 и постепенном повышении температуры реакционной смеси от 78 до 20 °C. Выход метил *транс*-хризантемата (CC) 60 %, стереоспецифичность реакции не ниже 98 % [304]:

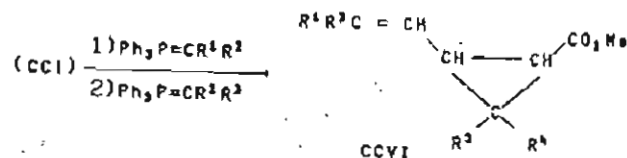


Важным условием успешного проведения реакции является прибавление при -78°C к 4-оксобутенату (CCI) всего количества илида и затем постепенное повышение температуры, что связано с особенностями механизма реакции (схема 4) [305]. Как оказалось, диен (CCII), образующийся при действии 1 моль Р-илида на 4-оксобутенат (CCI), не является промежуточным соединением в синтезе хризантемата, так как в реакцию со вторым молекулой илида не вступает и в циклопропан не превращается. Установлено, что 4-оксобутенат (CCI) с илидом образует бетаин (CCIII), который вовлекается в реакцию со второй молекулой илида и дает бис-бетаин (CCIV). Отщепление от этого интермедиата сначала молекулы трифенилфосфина, а затем трифенилфосфиноксида дает производное хризантемовой кислоты (CCV):

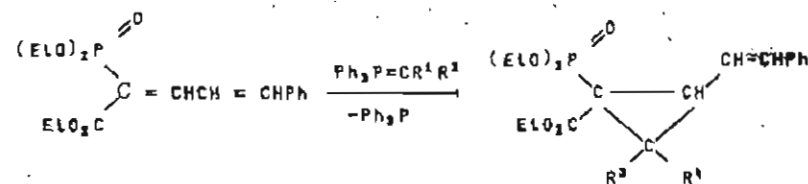
Схема 4



Благодаря установленному механизму реакции удалось синтезировать значительное количество аналогов эфиров хризантемовой кислоты, содержащих различные заместители R^3 , R^4 у циклопропанового цикла и R^1 , R^2 у кратной связи $\text{C}=\text{C}$. Эти соединения получали в одном реакторе, последовательно обрабатывая метил 4-оксобутеноат двумя различными фосфорилидами [305, 306]:



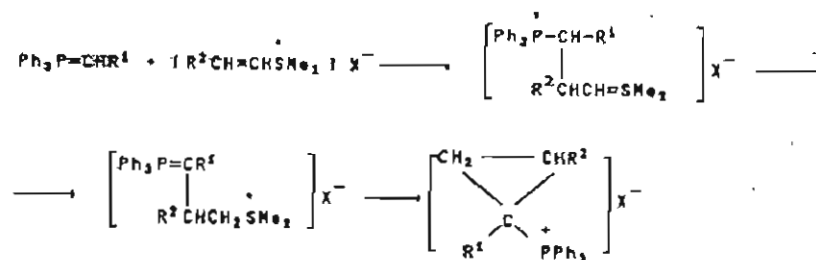
Мианами и сотр. [307] и несколько позже Бестман [308] использовали реакцию диенфосфонатов с трифенилфосфоний алкилидами для получения фосфорных аналогов хризантемовой кислоты:



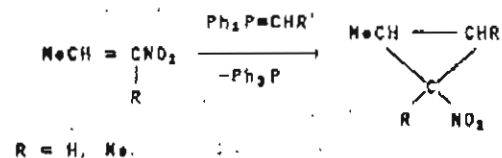
$\text{R}=\text{Me}$, C_5H_{11} , $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$; $\text{R}^1=\text{H}$.

45–58%

Реакция фосфорилидов с винилсульфониевыми солями приводит к образованию циклопропилтрифенилфосфониевых солей. Реакцию проводили в ТГФ при температуре 20–65 °С в течение 10–12 ч. Выходы очищенных перекристаллизацией циклопропилфосфониевых солей 32–65 %, причем до очистки выходы не ниже 75–87 % [309]:

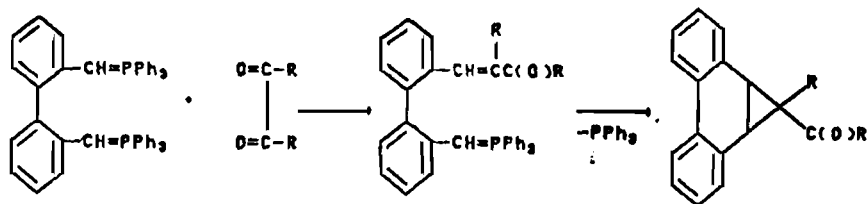


Трифенилфосфоний метилид реагирует с сопряженными нитроалкенами в диметилсульфоксиде при 10 °С с образованием нитроциклопропанов с невысоким выходом [310, 311]:



$\text{R}=\text{H}$, Me .

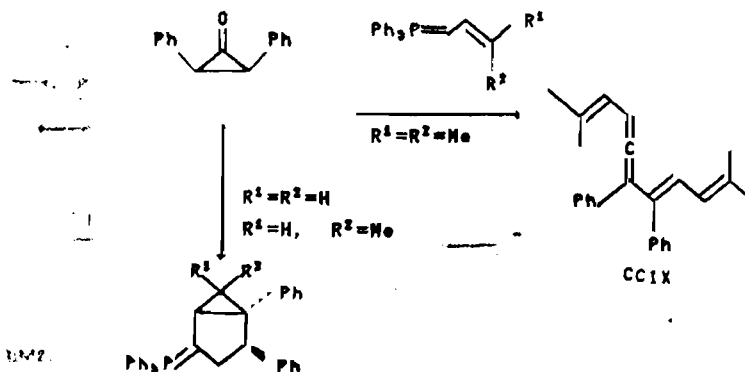
Дифенил-бис-трифенилфосфоний метилид олефинирует по Виттигу только одну карбоильную группу 1,2-дикетонов с образованием илidalкена, который затем в результате внутримолекулярного присоединения иллада по двойной связи $\text{C}=\text{C}$ дает, дибензоноркардиеновые производные (ССУП) с выходами 25–60 % [312]:



CCVII

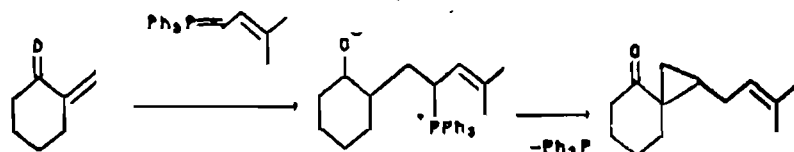
Аллилилиды реагируют с дифенилциклопропеноном с образованием бициклических фосфоранов (CCVIII) или алленов (CCIX), в зависимости от природы заместителей R^1 , R^2 (схема 5) [313]:

Схема 5



CCVIII

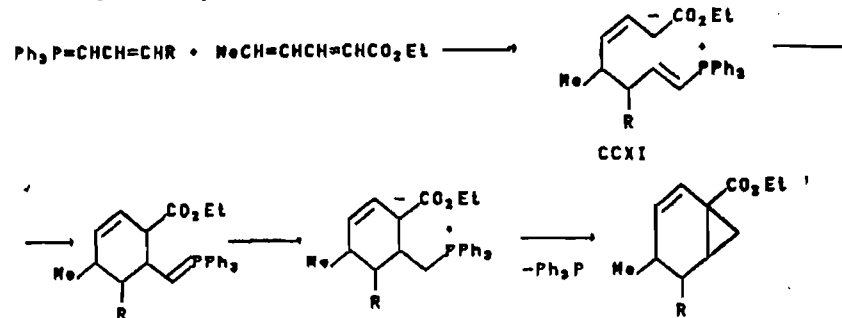
2-Метилциклогексанон, являющийся акцептором по Михаэлю, вступает в сопряженное присоединение к фосфорилиду с образованием бетаина (CCX), который превращается в циклопропан [314]:



CCX

Реакция аллилилидов с эфирами 2,4-алкадиеновой кислоты протекает в тетрагидрофуране при комнатной температуре и ведет к образованию производных норкарена-2. На первой стадии реакции, вероятно в результате нуклеофильной атаки γ -атома углерода аллилилида на δ -атом углерода

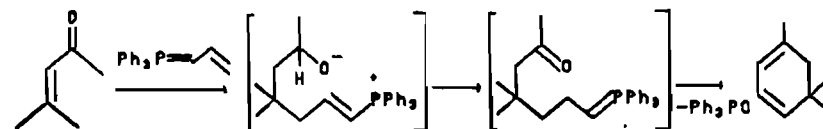
диена образуется бетаин (CCXI), циклизующий затем в ирид (CCXII). Последний отщепляет трифенилфосфин и превращается в норкарен-2 (CCXIII) [315, 316]:



CCXII

CCXIII

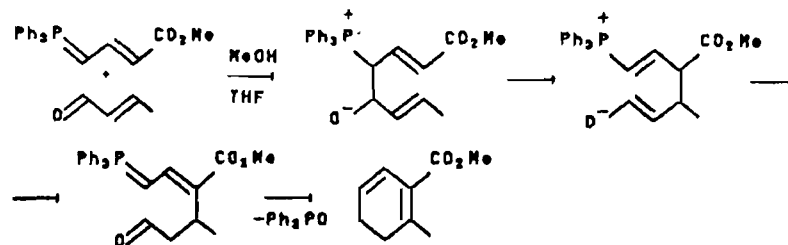
Аналогично протекает реакция мезитилоксида с трифенилфосфоний аллилилидом, которая с выходом 50 % дает 1,5,5-триметилциклогекса-1,3-диен, образование которого авторы объясняют следующим механизмом. Нуклеофильная атака γ -углерода аллилилида на β -атом углерода мезитилоксида дает бетаин (CCXIV), который в результате прототропной перегруппировки превращается в ирид (CCXV). Далее следует внутримолекулярная реакция Виттига с образованием триметилциклогексадиена [314]:



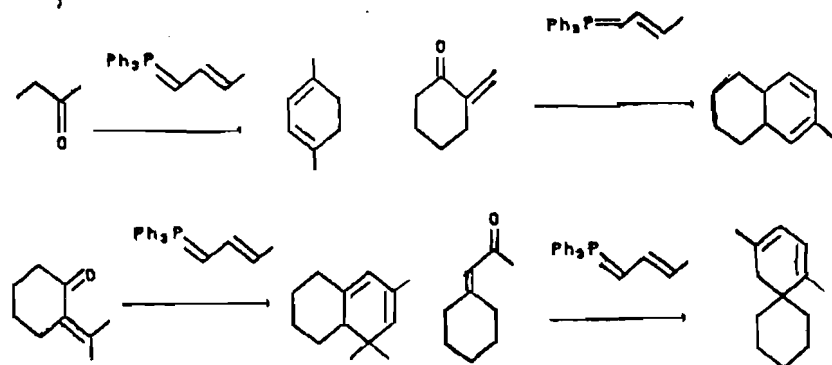
CCXIV

CCXV

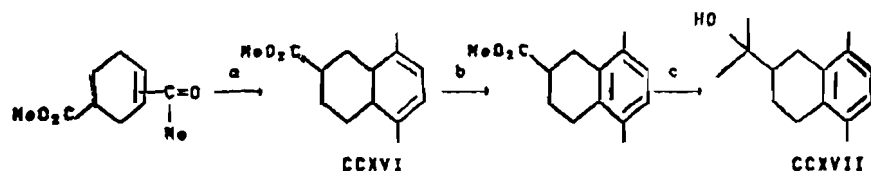
Неф и сотр. [317] пришли к выводу, что при взаимодействии аллилилидов с α,β -ненасыщенными альдегидами сначала образуется нормальный продукт присоединения по Михаэлю, который затем в результате [3,3]-сигматропной перегруппировки и сдвига протона из α -положения к γ -атому углерода превращается в новый ирид:



С помощью реакции ацилилидов с сопряженными алкен-кетонами Даубен и сотр. [314] получили ряд различных циклогексаниенов:

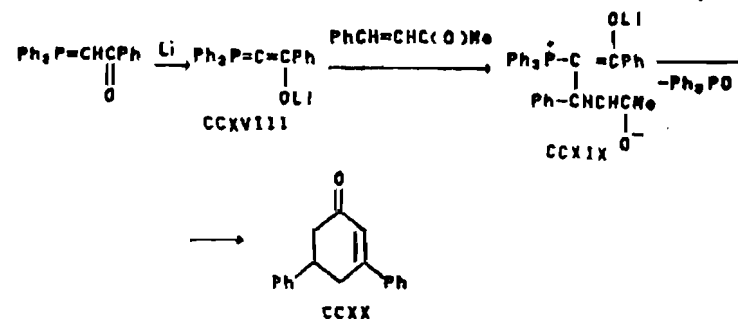


Этот метод применяли также для синтеза сексвитеренового соединения — оксида (CCXVII). Карбометоксаацетилциклогексен кипячением в течение 3 ч с трифенилфосфоний 2-бутенилидом превратили в производное циклогексена (CCXVI), а затем соединение (CCXVI) последовательно сернокислотной дегидрогенизацией и восстановлением метилитием — в оксидол (CCXVII) [314]:

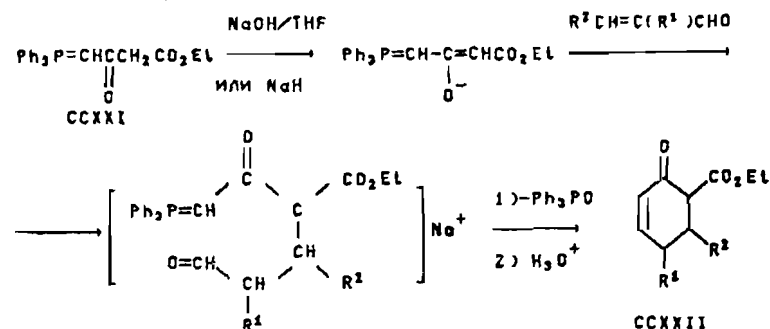


a = $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCH}=\text{CHMe}$; b = H_2SO_4 ; c = MeLi .

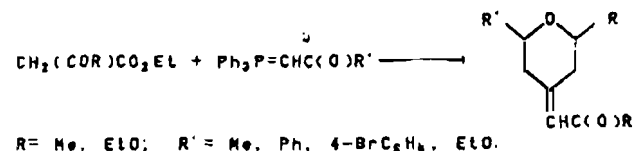
Стабилизированные илidy, в частности α -кетонилidy, относительно малоактивны по отношению к сопряженным алкенам. Однако активность таких илidy можно повысить за счет их превращения в илidy-еноляты. Так, илidy-еноляты (CCXVIII), полученные действием лития в гексаметаполе на трифенилфосфоний фенилметилид, легко конденсируются с α,β -ненасыщенными алифатическими кетонами. Образующиеся при этом бетанны (CCXIX) подвергаются внутримолекулярной кетонизации, превращаясь в замещенные циклогексеноны (CCXX) [319]:



Кетонилid (CCXXI) гладко вступает в конденсацию Михаэля—Виттига с α,β -ненасыщенными альдегидами в присутствии оснований. Реакция по-видимому протекает с образованием высокоактивного илidy-енолята и приводит к циклогексенонам (CCXXII). Реакцию предлагается проводить в тетрагидрофуране в присутствии мелкоаертого гидроксида натрия. Выходы циклогексенонов (CCXXII) достигают 66 % [319, 320]:

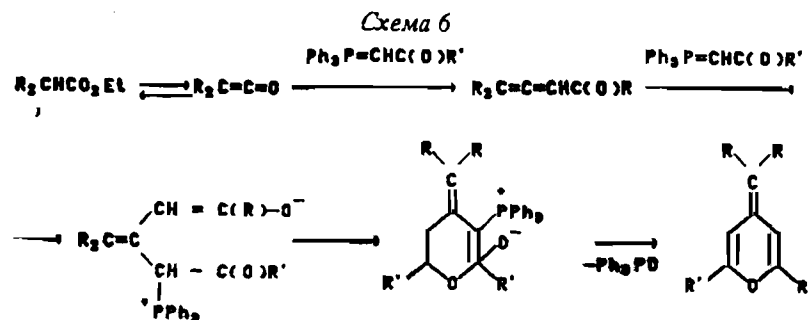


β -Дикарбонильные соединения (малоновый эфир, ацетоуксусный эфир) реагируют при нагревании в ксилоле с ацилилидами и с выходами около 70 % образуют пираны [321, 322]:

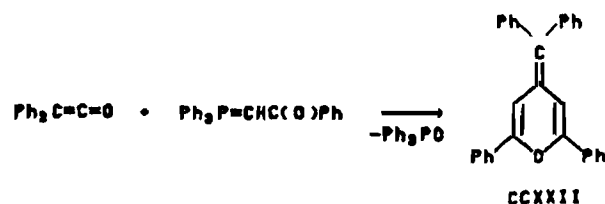


R = Me, EtO; R' = Me, Ph, 4-BrC₆H₄, EtO.

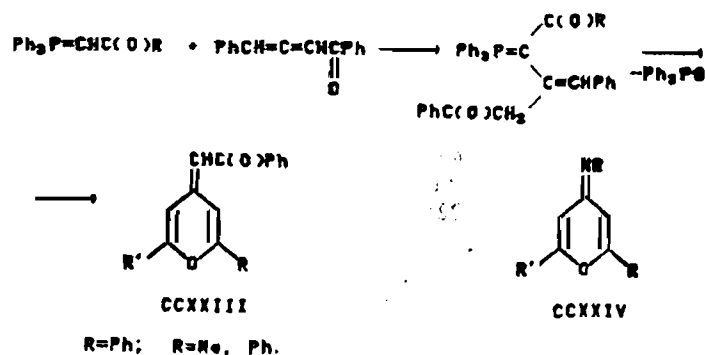
Установлено, что реакция протекает через образование кетенов, генерируемых при термоллизе β -дикарбонильного соединения. Кетены вступают в реакцию Виттига с илidy с образованием ацилалленов, которые присоединяют вторую молекулу илidy, давая при этом производные пирана (схема 6) [327]:



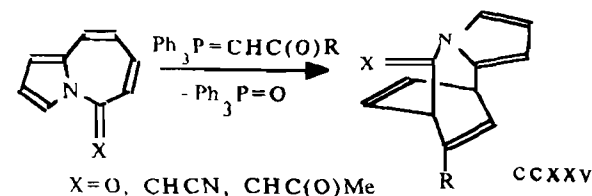
Для доказательства предложенного механизма Стрелецкая и Дюпре [323] провели реакцию дифенилкетона с илидом и получили пиран (ССХХII):



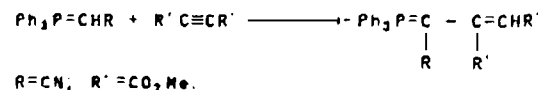
Алленкетоны при взаимодействии с фосфорилидами дают также 4-алкилден-4Н-пираны (ССХХIII), а с ацилкетенимидами образуют 4-имино-4Н-пираны (ССХХIV) [324]:



Реакция азазуленов со стабилизированными илидами, в частности с трифенилфосфорией ацилидами, дает производные циклогексан-1,4-диена (ССХХV). Изучение реакции, проведенное Флейшем и сотр. [325], позволило установить, что илиды присоединяются по Михаэлю к азазуленам после чего следует циклизация трифенилфосфиноксида:

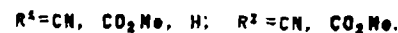
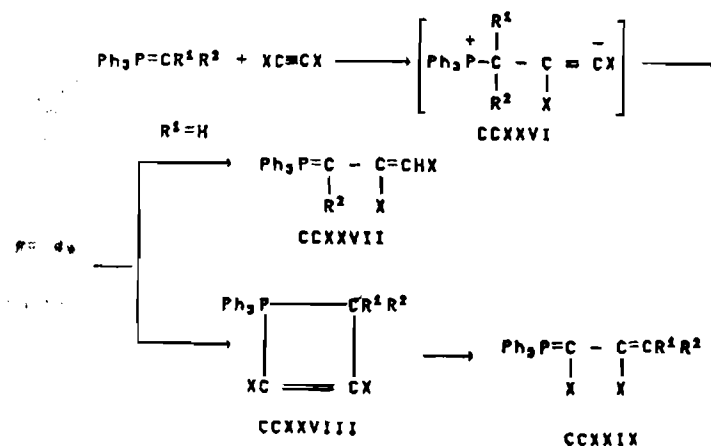


Реакция с сопряженными алкинами. Начало исследованиям реакции фосфорилидов с сопряженными алкинами было положено в работах Хендрикса и Триппета [326, 327], впервые получившим этим методом новые илidy



Хендриксон и Триппет предполагали, что происходит присоединение фосфорилида к алкину по Михаэлю. Однако позже, как показали детальные исследования, проведенные Брауном, Бестманом и др. [328, 329], реакция может протекать по двум различным механизмам: через присоединение по Михаэлю или [2+2]-циклоприсоединение. По-видимому, в обоих случаях сначала образуется промежуточный продукт присоединения илidy к ацетилену-бетаин (ССХХVI), который может превратиться в илidy (ССХХVII) в результате сдвига протона из α-положения к β-атому углерода. Бетаин может также образовать четырехчленный циклический интермедиат (ССХХVIII) разрыв связи P=C которого дает перегруппированный илidy (ССХХIX) (схема 7). Не исключено, однако, что четырехчленный циклический интермедиат получается в результате непосредственного [2+2]-циклоприсоединения илidy к ацетилену:

Схема 7



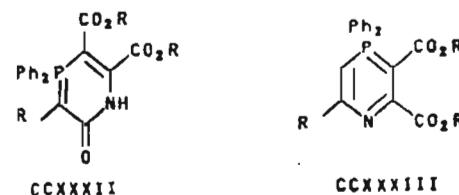
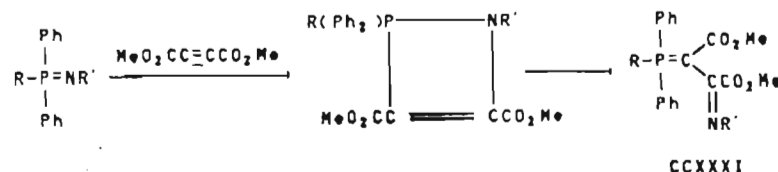
$$\begin{array}{l} \text{Ph}_3\text{P}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \text{Ar}_2 \\ \text{RO}_2\text{C} \quad \quad \quad \text{CO}_2\text{R} \end{array} \quad \text{Ar}_2\text{C} = \text{[fluorene ring system]}, \quad \text{Ph}_3\text{C}$$
$$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{R} + \text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{R}' \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Ph}_3\text{P} \quad \text{CH}-\text{CO}_2\text{R} \\ | \quad \quad | \\ \text{R}'\text{O}_2\text{C}-\text{C}=\text{CH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Ph}_3\text{P}=\text{C}-\text{C}=\text{CHCO}_2\text{R} \\ | \quad \quad | \\ \text{R}'\text{OCO} \quad \text{CXXXX} \end{array}$$

$\text{R}=\text{Me}, \text{Et}; \text{R}'=\text{Me}, \text{Et}.$

$$\begin{array}{l} \text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Et} + \text{DC}\equiv\text{CCO}_2\text{R}' \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Ph}_3\text{P} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}'\text{OCO} \end{array} - \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{D} \end{array} \begin{array}{c} \text{CHCO}_2\text{Et} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \\ \text{Ph}_3\text{P}=\text{COCO}_2\text{Et} + \text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{R}' \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Ph}_3\text{P} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}'\text{OCO} \end{array} - \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{COCO}_2\text{Et} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \end{array}$$
$$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CR}^1\text{R}^2 + \text{MeO}_2\text{C}=\text{CCO}_2\text{Me} \longrightarrow \text{Ph}_3\text{P}^+-\overset{\text{R}^1}{\underset{\text{R}^2}{\text{C}}}-\overset{-}{\text{C}}=\overset{\text{CO}_2\text{Me}}{\text{C}}=\overset{\text{CO}_2\text{Me}}{\text{C}} \longrightarrow$$

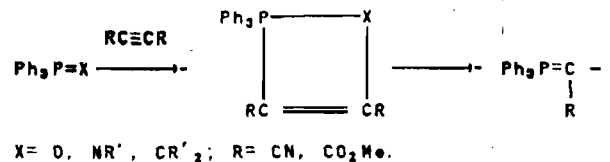
$$\longrightarrow \begin{array}{c} \text{Ph}_3\text{P} \quad \text{CO}_2\text{Me} \\ | \quad \quad | \\ \text{R}^1-\text{C} \quad \text{C} \\ | \quad \quad | \\ \text{R}^2 \quad \text{CO}_2\text{Me} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Ph}_3\text{P}=\text{C} \quad \text{CO}_2\text{Me} \\ \text{MeOCO} \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \text{CR}^1\text{R}^2 \end{array}$$

Аналогично илидам реагируют с эфирами ацетилендикарбоновой кислоты λ^5 -фосфазены. Реакция протекает через образование продуктов [2+2]-циклоприсоединения, разрыв связи P-N которых приводит к илидам (CCXXXI). Нагреванием илидов (CCXXXI) получены новые циклические илиды (CCXXXII, CCXXXIII) [335, 336]:



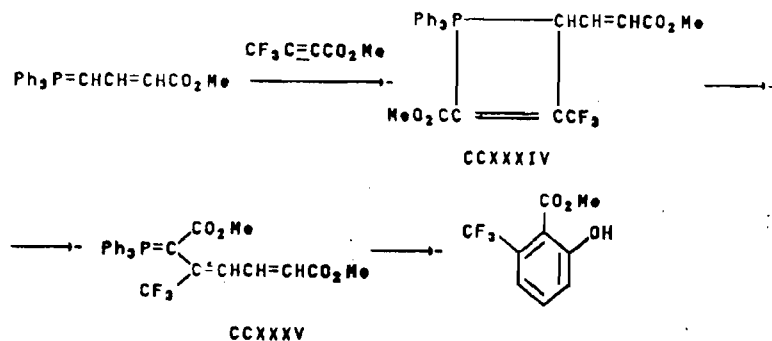
$R = \text{Me}, \text{Et}, \text{PhCH}_2, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}, \text{H}_2\text{NC}=\text{CH}; R' = \text{MeO}_2\text{C}, \text{EtO}_2\text{C}, \text{Ph},$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$

94

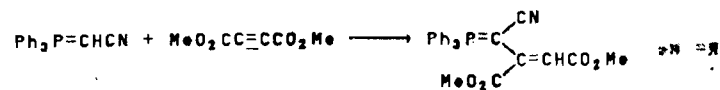


Реакция метилового эфира трифторметилацетиленкарбоновой кислоты с γ -метоксикарбонилметилилидом в хлористом метиле протекает с внедрением ацетиленовой группы между атомами фосфора и углерода связи $\text{P}=\text{C}$ исходного илида, вследствие чего углеводородная цепь илида увеличивается на два атома углерода.

Реакция протекает через [2+2]-циклоприсоединение связи $\text{C}=\text{C}$ к связи $\text{P}=\text{C}$ с образованием четырехчленного циклического интермедиата (ССХХХIV). Выход нового илида (ССХХХV) 94 %. Кипячением илида (ССХХХV) в ксилоле с выходом 56 % получен эфир трифторметилсалициловой кислоты [337]:

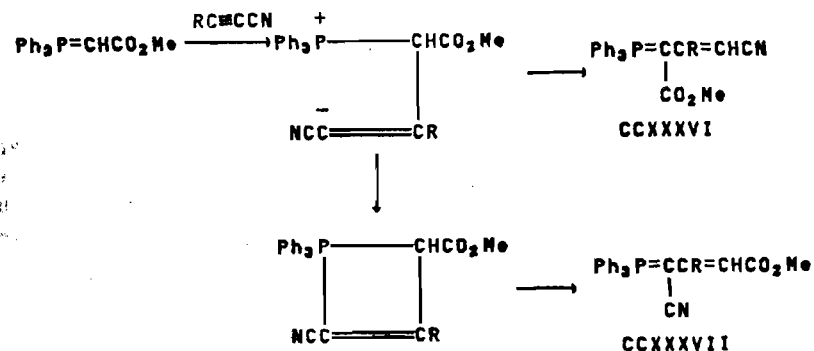


Имеются, однако, сообщения, что некоторые стабилизированные илиды, содержащие атомы водорода у α -атома углерода, присоединяют сопряженные алкины по Михаэлю [327, 337, 338]:

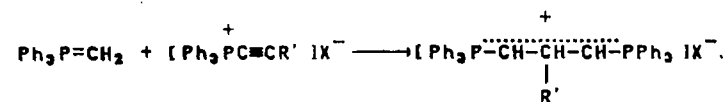


Направление реакции фосфорилидов с алкинами иногда зависит от температуры. Так, в работе опубликованной Дингом и сотр. [339], показано, что присоединение трифенилфосфоний карбометоксиметила к перфторалкиннитрилам при -78°C протекает по Михаэлю с образованием перегруппированного илида (ССХХХVI). Между тем при комнатной температуре получается смесь перегруппированного и неперегруппированного продуктов (ССХХХVI), (ССХХХVII) (схема 8):

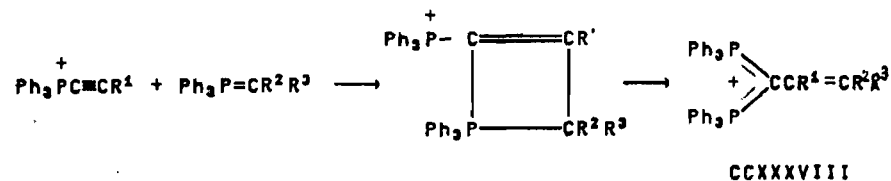
Схема 8



Недавно Бестманом [340] описано присоединение по Михаэлю трифенилфосфоний метида к алкин-трифенилфосфониевым солям, протекающее с образованием 1,3-бис(трифенилфосфоний) пропенидной соли:



Между тем реакция трифенилфосфоний бензила, также как и изопропила с алкинофосфониевой солью стереоспецифично дает 1,1-дифосфааллильную соль, образовавшуюся вследствие разрыва связи $\text{P}=\text{C}$ в промежуточном продукте [2+2]-циклоприсоединения [340]:

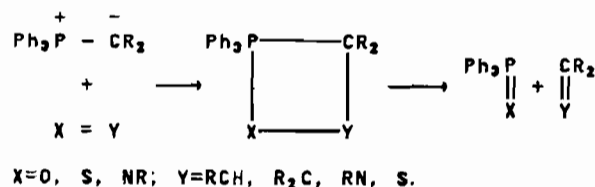


Как и реакция илидов с алкенами, присоединение алкинов к фосфорилидам является удобным способом получения новых, замещенных у α -атома углерода фосфорилидов. Недостатком данного метода является то, что с его помощью можно получать только очень стабильные, малоактивные в реакции Виттига илиды.

Очевидно, что присоединение фосфорилидов к сопряженным ацетиленам ведет к балансу между несколькими возможными продуктами. Показано, что соотношение продуктов зависит от строения индивидуальных реагентов.

1.2.6.2. РЕАКЦИИ ФОСФОРИЛИДОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ КРАТНУЮ СВЯЗЬ УГЛЕРОД-ГЕТЕРОАТОМ ИЛИ ГЕТЕРОАТОМ-ГЕТЕРОАТОМ

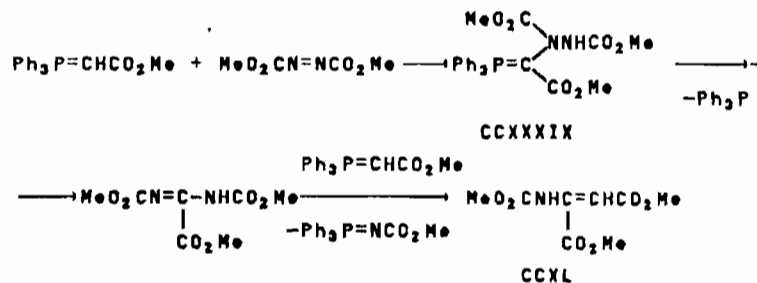
В данном разделе обсуждены реакции фосфорилидов с соединениями, содержащими при кратной связи гетероатомы, т.е. имеющими группы C=O, C=N, C=S, S=O, N=N, C=N. К реакциям этого типа относится и реакция Виттига, которая рассмотрена дальше. Следует отметить, что начальная стадия этой реакции заключается в нуклеофильной атаке карбаниона на несущий частичный положительный заряд атом углерода кетона или альдегида, а заключительная стадия включает отщепление трифенилфосфиноксида от промежуточного продукта присоединения:



По аналогичной схеме протекает реакция фосфорилидов, содержащими группы C=S, C=N, N=O и S=O. В то же время реакция илидов с азосоединениями и нитрилами напоминает реакции илидов с алкенами и алкинами, рассмотренные в предыдущем разделе.

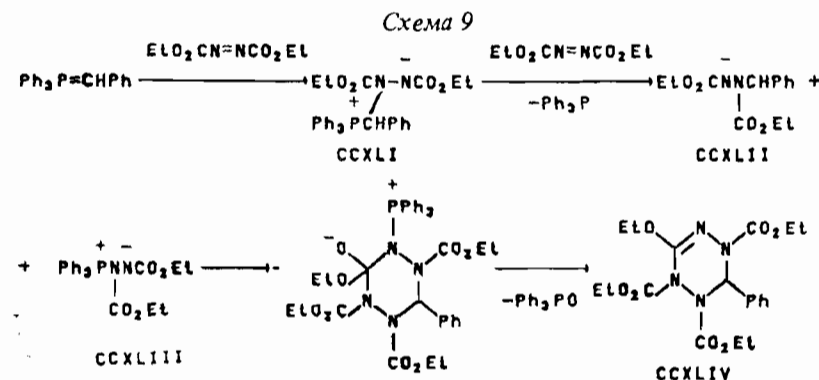
Реакция с азосоединениями. Азосоединения могут рассматриваться как соединения, изoeлектронные алкенам. По-видимому, по этой причине реакции тех и других с илидами в определенной степени похожи.

Стабильные фосфорилиды, содержащие при α-атоме углерода ацильную или алкоксикарбонильную группу, присоединяются по Михаэлю к диэфирам азодикарбоновой кислоты с образованием илида, который (CCXXXIX) при нагревании отщепляет трифенилфосфин. Образующиеся при этом иминосоединение реагирует с избытком исходного илида, превращаясь в диэфир дикарбоновой кислоты (CCXL) [341]:

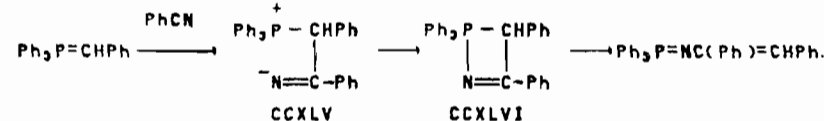


Нестабилизированные и полустабилизированные илиды, в частности трифенилфосфоний бензилид, с диэфирами азодикарбоновой кислоты дают 1,4,5,6-тетрагидротетразины. Вероятно, сначала образуется бетайн

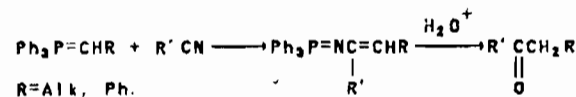
(CCXLI), который отщепляет трифенилфосфин, превращаясь в новый нефосфорсодержащий бетайн (CCXLII). Затем трифенилфосфин присоединяется к диэфир азодикарбоновой кислоты с образованием другого бетайна (CCXLIII). На конечной стадии реакции происходит [2+2]-циклоприсоединение двух, имеющихся в реакционной смеси бетайнов (CCXLII) и (CCXLIII) с образованием тетрагидротетразинов (CCXLIV) (схема 9) [342]:



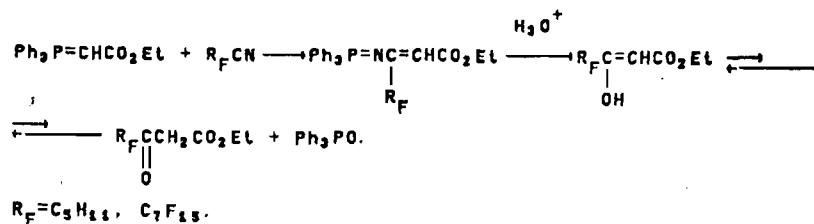
Реакция с нитрилами. Реакция фосфорилидов с нитрилами приводит к внедрению нитрильной группы между атомами фосфора и углерода группы P=C, вследствие чего образуются иминофосфораны. Предполагают, что нуклеофильная атака углерода на sp-гибридизованный атом углерода нитрильной группы дает бетайн (CCXLV), который через четырехчленный циклический интермедиат (CCLVI) перегруппировывается в иминофосфоран [343]:



Реакция фосфорилидов и нитрилов в сочетании с кислотным гидролизом продукта присоединения является удобным способом получения кетон [343]:

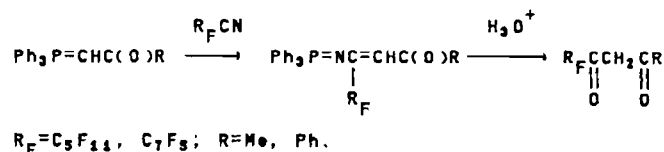


Очень гладко протекает реакция стабилизированных илидов с перфторалкилнитрилами. При взаимодействии трифенилфосфоний карбоэтоксиметилида с перфторнитрилами Тралелси и сотр. [344] получили практически с количественными выходами перфторалкилсодержащие λ⁵-фосфазены. Затем эти соединения гидролизуют спиртовым раствором соляной кислоты и получили с выходом более 90 % перфторалкил-β-кетозифры, существующие как кетонольные таутомеры (85 % енольной и 15 % кетоформы):

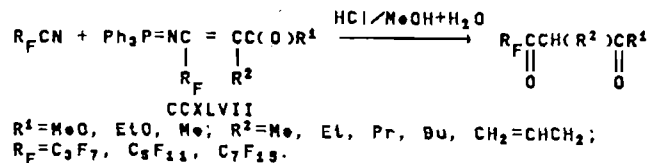


Этил-дигидро-2,2-оксо-3-перфтороктоноат. В колбу объемом 100 мл под инертным газом помещают 6,76 г (0,02 моль) трифенилфосфоний карбоэтоксиметилида, 20 мл безводного эфира и 6,9 г (0,023 моль) перфторгексанилнитрила. Смесь нагревают 15 ч при 30 °С. Затем эфир упаривают. В остатке получают λ⁵-фосфазен (R_F=C₅F₁₁) с количественным выходом. К нему прибавляют 20 мл метанола, 20 мл концентрированной соляной кислоты и 20 мл воды. Смесь кипятят с обратным холодильником 2 ч. Затем охлаждают и декантируют продукт реакции. После перегонки под пониженным давлением выход β-кетоефира 85 %, т. кип. 95 °С (130 ГПа).

Этим способом синтезированы перфторалкил-β-дикетоны, являющиеся хорошими комплексообразователями, позволяющими получать стабильные хелатные комплексы многих катионов металлов. Выходы перфторалкил-β-дикетонов превышают 90 % [345]:



Недавно описан способ получения 2-замещенных перфторалкил-1,3-дикарбонильных соединений. Реакцию илидов с перфторалкилнитрилами проводили в хлороформе при комнатной температуре или кипячении с обратным холодильником. Выходы λ⁵-фосфазенов (CCXLVII) достигают 85–97 %. Гидролиз λ⁵-фосфазенов кипячением в водно-метанольном растворе соляной кислоты давал β-дикарбонильные соединения с выходами 70–95 % [346]:



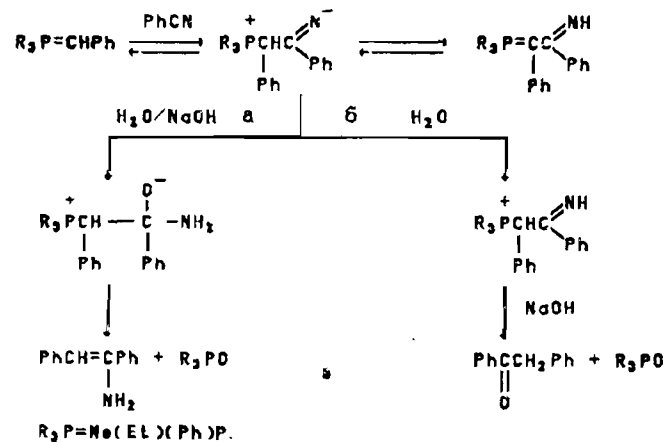
Синтез λ⁵-фосфазина (CCXLVIII), R¹=MeO, R²=Me, R_F=C₅F₁₁). Смесь 0,02 моль трифенилфосфоний 2-карбоэтоксиметилида, 0,022 моль перфторпентанилнитрила и 20 мл хлороформа перемешивают при 40 °С в течение 4 ч. Затем растворитель упаривают, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (50 г, Мерк 60, 70–230 меш), элюент – диэтиловый эфир. Выход 94 %.

Метил-2-метил-3-оксо-3-пентагеафторгептилпропананоат. К раствору 11,15 г (0,015 моль) λ⁵-фосфазена в 20 мл метанола прибавляют 20 мл соляной кислоты и 20 мл воды. Смесь кипятят 3 ч. После декантации β-кетоефира получают в виде достаточно чистом для проведения дальнейших синтезов. Выход 6,7 г (92 %), т. кип. 95 °С (2,67 ГПа), n_D²⁰=1,3407.

Отмечено, что выходы кетонов повышаются в присутствии солей лития. Роль иона лития, функционирующего как кислота Льюиса, вероятно, определена его способностью активировать нитрил [347].

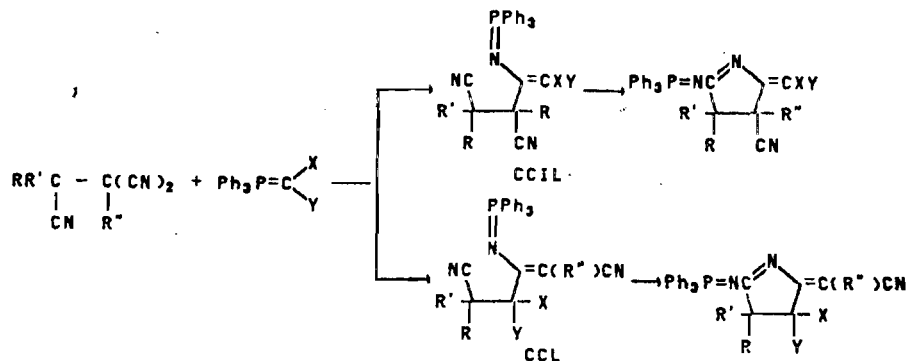
С помощью оптически активных илидов установлено, что атака воды на промежуточный бетаин протекает по атому фосфора с обращением его конфигурации. Реакция оптически активного фосфорилида, полученного действием фениллития на левовращающую метил-этил-фенил-бензилфосфониевую соль, с бензонитрилом при 25 °С полностью завершается за 12 ч. После удаления растворителя и обработки остатка спиртовой щелочью выделены дезоксибензоин с выходом 78 % и правовращающий метилэтилфенилфосфиноксид, который, однако, оказался продуктом с частично обращенной конфигурацией. На основании этого Мак Ивен и Ван дер Верф сделали вывод, что реакция протекает в двух направлениях а и б (схема 10) [348]:

Схема 10

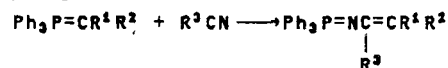


Кадро и Фуко [349, 350] установили, что полинитрилы при взаимодействии с илидами дают иминофосфораны (CCIL, CCL), вступающие в реакцию внутримолекулярной циклизации (схема 11):

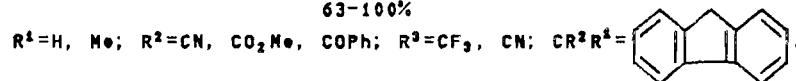
Схема 11



Нестабилизированные высокоактивные фосфорилиды легко реагируют не только с активными, но и с малоактивными нитрилами, давая после гидролиза кетоны. Между тем стабилизированные илиды в реакции с обычными малоактивными нитрилами не вступают, но легко взаимодействуют с такими высокоактивными нитрилами как дициан или трифторацетонитрил [343]:



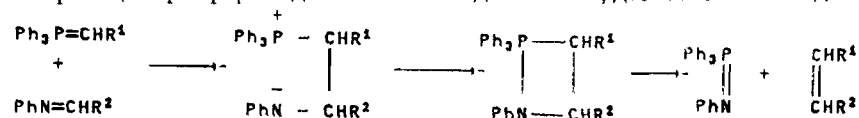
63–100%



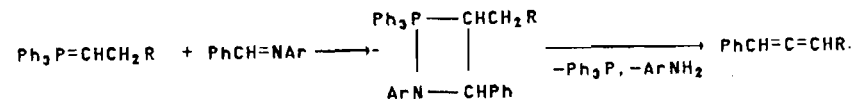
Реакция фосфорилидов с иминосоединениями. Фосфорилиды реагируют с иминосоединениями по типу реакции Виттига с образованием олефинов и иминофосфоранов [351].

Иминосоединения менее активны по отношению к илидам фосфора, чем карбонильные соединения. Так, реакция альдиминов с илидами протекает лишь при нагревании до 110–180 °С. О реакции илидов с кетимидами почти ничего не известно, вероятно потому, что она требует слишком жестких условий проведения.

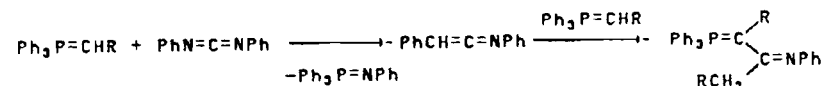
Как и реакция илидов с карбонильными соединениями, реакция с иминосоединениями, по-видимому, протекает через промежуточный бетаин и возможно через четырехчленный циклический азофосфетановый интермедиат, который распадается затем на олефин и λ⁵-фосфазен. К сожалению, механизм реакции фосфорилидов с иминосоединениями, детально не исследован:



Илиды, имеющие в α-положении метиленовую группу, присоединяются к фосфорилидам с образованием устойчивых бетаинов, которые лишь при нагревании отщепляют трифенилфосфин и анилин, превращаясь в аллены [351], что подтверждает приведенный выше механизм:



В результате реакции дифенилкарбодиимида с фосфорилидами образуются кетенимины и иминофосфораны. Избыток фосфорилида присоединяется к кетенимину с образованием нового фосфорилида [352]:



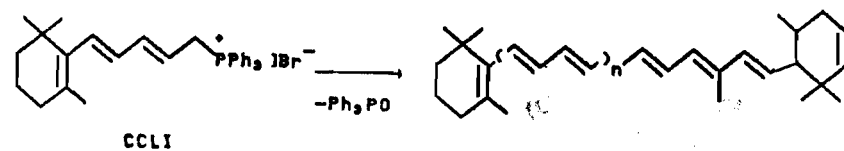
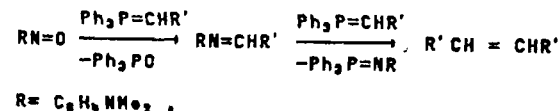
Реакция иминосоединений с фосфорилидами подобна реакции илидов с карбонильными соединениями, однако не имеет каких-либо преимуществ. Поэтому эта реакция интересна лишь в теоретическом отношении и почти не имеет препаративного значения.

Реакция с нитрозосоединениями. Нитрозосоединения, являющиеся соединениями изoeлектронными альдегидам и кетонам, вступают во взаимодействие с фосфорилидами по типу реакции Виттига с образованием имидов и окиси третичного фосфина [353, 354]:

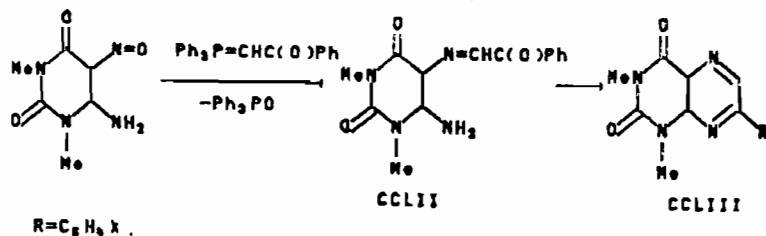


Шонберг и Брозовски [354] реакцией трифенилфосфоний флуоренилида с нитрозобензолом получили N-фенилфлуоренимин.

Нюрнбах и Поммер [355] обнаружили, что реакция илидов фосфора с N-нитрозодиметиланилином ведет не к азометинам, а к альдегидам и затем к продуктам их конденсации со второй молекулой фосфорилида. Этим способом, в частности, из аксерофтил-трифенилфосфониевой соли (CCL1), после обработки ее основанием и N-нитрозодиметиланилином получен с выходом 50 % β-каротин:



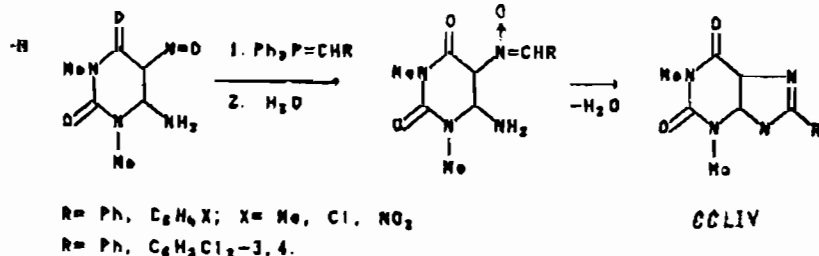
Японские химики использовали реакцию фосфорилидов с нитрозосоединениями при получении гетероциклов. 6-Амино-1,3-диметил-2,4-диоксо-5-нитрозогексагидропиримидин реагирует с трифенилфосфоний фенацтидом с образованием имида (CCLII), который затем претерпевает внутримолекулярную циклизацию и дегидратацию, превращаясь в производные 1,3-диметиллюмазина (CCLIII) с выходами 39–67 % [356]:



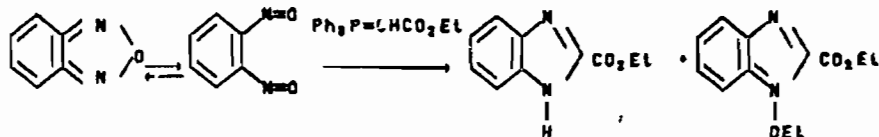
1,3-Диметил-7-фениллюмазин. К суспензии 0,5 ммоль 6-амино-1,3-диметил-5-нитроурацила, 0,75 ммоль фенацтилбромид и 0,75 ммоль трифенилфосфина в тетрагидрофуране добавляют 0,5 мл 10 %-водной гидроокиси натрия и смесь кипятят 30 мин. Затем растворитель упаривают в вакууме, остаток разбавляют этанолом. Отфильтровывают 1,3-диметил-7-фениллюмазин. Выход 67 %.

Аналогично получены производные пурина, птеризина, пиримидо-триазина, обладающие физиологически активными свойствами. Синтез одного из таких соединений — 8R-теофиллина (CCLIV) — показан на схеме 12 [357]:

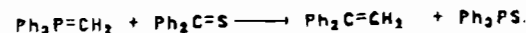
Схема 12



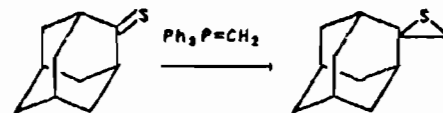
Реакция трифенилфосфоний карбоэтоксиметилида с бензофураксанами, существующими в таутомерном равновесии с *o*-динитрозоаренами, ведет к образованию этил 2-бензимидазолкарбоксилата и этил 1-этокси-2-бензимидазола [358]:



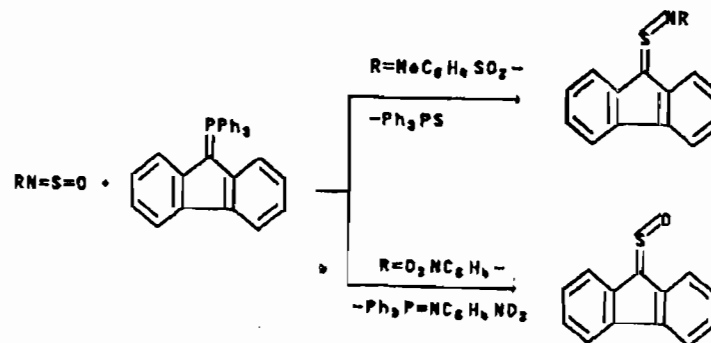
Реакция с тиокетонами. Тиокарбонильные соединения обычно реагируют с илидами аналогично карбонильным соединениям. Известны несколько примеров олефинирования тиокарбонильных соединений илидами фосфора. Например, Шелкопф показал, что дифенилтиокетоны реагируют с трифенилфосфоний метилидом с образованием 1,1-дифенилэтилена и трифенилфосфинсульфида [359, 360]:



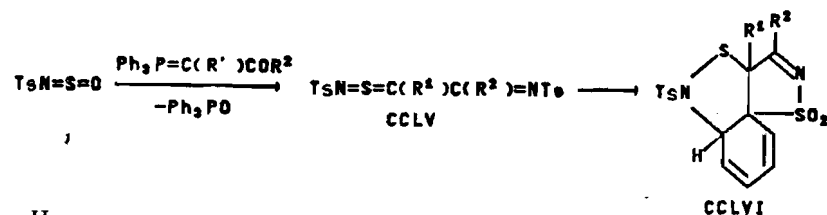
Однако имеются и исключения. Так, 2-адамантантион реагирует с трифенилфосфоний метилидом не по Виттигу, а по схеме реакции Кори—Чайковского — с отщеплением трифенилфосфина и образованием спироадамантанэписульфида. Между тем 2-адамантантион нормально олефинируется фосфорилидами в условиях реакции Виттига [361]:



Реакция с соединениями содержащими S=O группу. Саито и соавт. сообщили [362], что фосфорилиды реагируют по Виттигу с *N*-сульфиниламидами. Однако в зависимости от заместителей у азота реакция может протекать по S=N- и S=O-группам. Например, *N*-сульфинилтолуолсульфонамид реагирует с трифенилфосфонийфлуоренилидом по S=O группе с образованием тион-S-илида и трифенилфосфиноксида. В то же время *N*-сульфинил-*n*-нитроанилин взаимодействует с илидом по группе N=S с образованием сульфина и *n*-нитрофенилиминофосфорана:



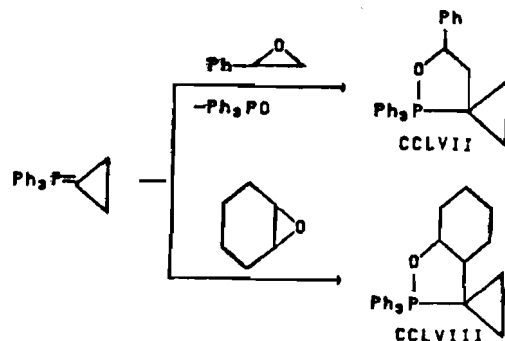
α -Ацилзамещенные илиды реагируют с *N*-сульфинил-*n*-толуолсульфонамидом по Виттигу, однако образующиеся при этом тионилиды (CCLV) при нагревании циклизуются с образованием спиро-трициклического продукта (CCLVI). Строение спиро-трициклана (CCLVI) установлено с помощью рентгеноструктурного анализа [363]:



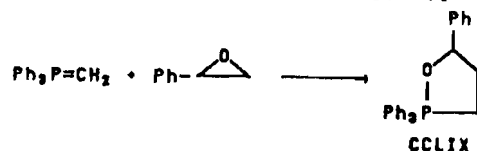
Нужно отметить, что эти реакции имеют скорее теоретическое, чем препаративное значение.

1.2.7. РЕАКЦИЯ С ЭПОКСИДАМИ

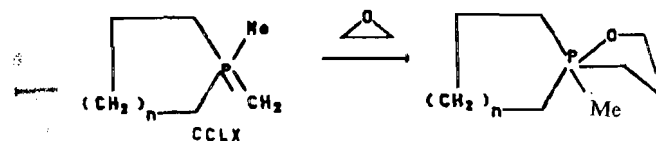
Фосфоний алкилиды присоединяют эпоксы с образованием пятичленных циклических аддуктов, 1,2-λ⁵-оксофосфоланов, которые в некоторых случаях удалось выделить в индивидуальном состоянии. Так, Бестман и сотр. реакцией трифенилфосфоний циклопропилида с циклогексеноксидами и стирилоксидами получили с высокими выходами кристаллические, с четкими температурами плавления, устойчивые 1,2-λ⁵-оксофосфоланы (CCLVII, CCLVIII) [364]:



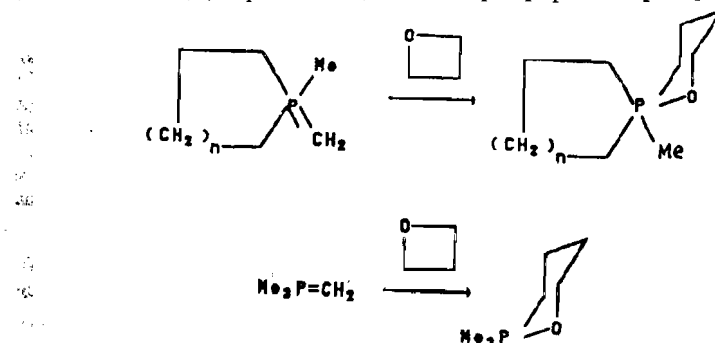
Вульф и Гуисген [365] реакцией стирилоксида и трифенилфосфоний метилица в эфире при комнатной температуре с выходом 71 % получили бесцветный кристаллический продукт циклоприсоединения, содержащий пентакоординированный атом фосфора в цикле. Строение аддукта (CCLIX) доказали с помощью ЯМР. В частности, сильнополюный химический сдвиг ³¹P-55,2 м.д. четко соответствует фосфорановой структуре:



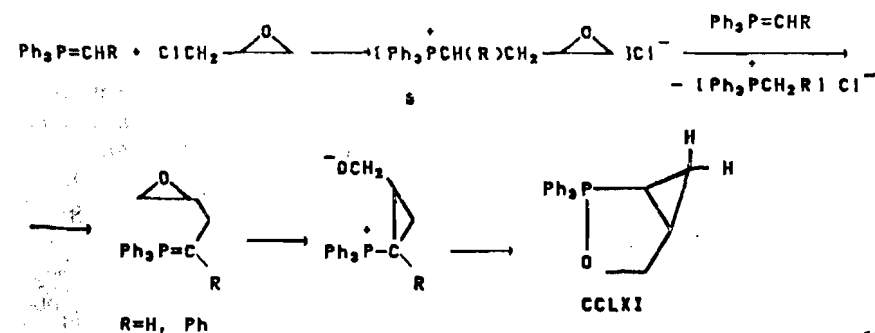
Шмидбаур и Холл [366] показали, что реакция фосфорилидов (CCLX), содержащих экзоциклическую группу P=C, с эпоксидами протекает в мягких условиях и приводит с высокими выходами к спиробициклическим фосфоранам:



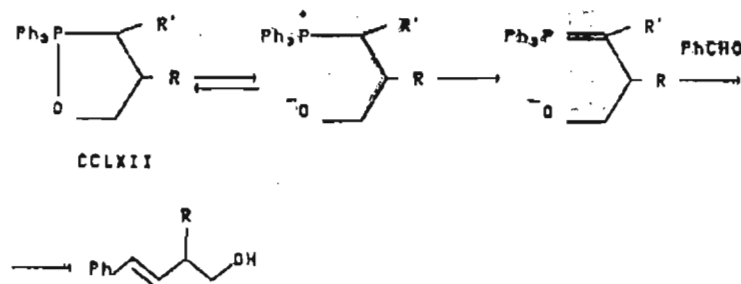
Между тем оксетаны превращают илиды (CCLX) в соответствующие гетероциклы только при нагревании в запаянных трубках. Аналогично триметилфосфоний метилид внедряется в оксетаны с образованием моноциклического 2,2,2-триметил-1,2-λ⁵-оксафосфоринана [366]:



Тюркан и Ле Корре [367, 368] ввели в реакцию с илидами эпихлоргидрин и получили бициклическое соединение, содержащее оксафосфолановый и циклопропильные циклы. Реакция протекает при соотношении реагентов 2:1 и, по-видимому, включает алкилирование илида эпихлоргидрином и затем внутримолекулярную атаку илидного атома углерода на эпоксидный цикл с образованием циклопропанового оксафосфолана (CCLXI):

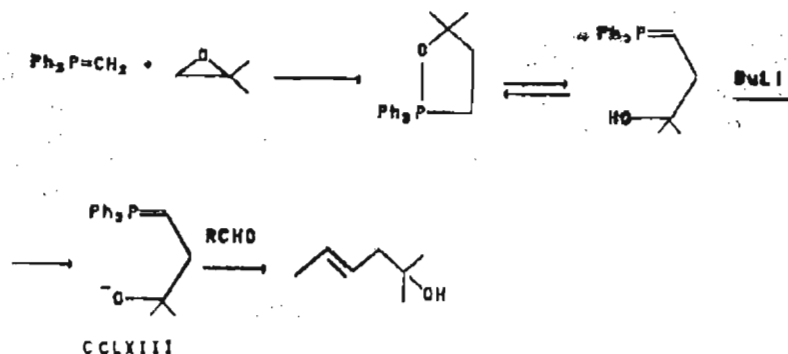


1,2-λ⁵-Оксафосфоланы (CCLXII), образующиеся при взаимодействии илидов с эпоксидами, существуют в таутомерном равновесии с γ-гидроксидилидами, в связи с чем вступают в реакцию Виттига с карбонильными соединениями [367–372]:



Реакция 2,2,2-трифенил-1,2-оксафосфа(V)-олана с бензальдегидом [373]. Нагревают 24 г оксафосфолана (CCLXII), R=R¹=H, с 8 г бензальдегида при температуре бани 90 °С в течение 2 ч. Затем реакционную смесь хроматографируют на колонке, наполненной оксидом алюминия (740 г). Сначала элюируют 1,5 л петролейного эфира, полученный раствор отбрасывают, потом элюируют смесью бензола с петролейным эфиром (3 л). Получают 9,7 г масла, которое растворяют в эфире, промывают водным раствором бисульфита натрия, сушат сульфатом натрия, упаривают, остаток перегоняют. Выход 4-фенил-бутен-3-ола-1 7,4 г (67 %), т. кип. 137–138 °С (16 гПа), n_D²⁰ = 1,5711.

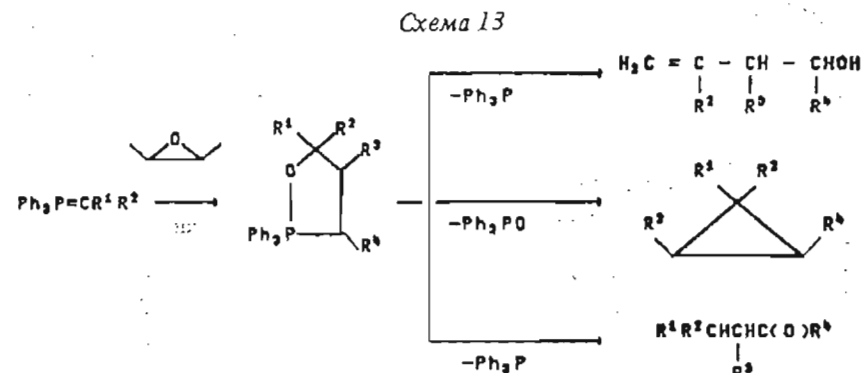
Обработка оксафосфоланов бутиллитием генерирует активные илиды (CCLXIII) с оксидной группой у α-атоме углерода. Эти илиды являются эффективными реагентами для получения гомоаллильных спиртов и поэтому широко используются в синтезе природных соединений [369, 370]:



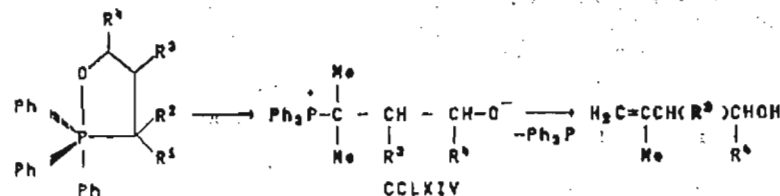
Детально механизм и стереохимия реакции γ-оксидных илидов с альдегидами описана в недавно опубликованном обзоре Марьяноффа [371].

Препаративное значение реакции фосфорилидов с эпоксидами не исчерпывается только синтезом γ-оксидных илидов. 1,2-λ⁵-Оксафосфетаны, об-

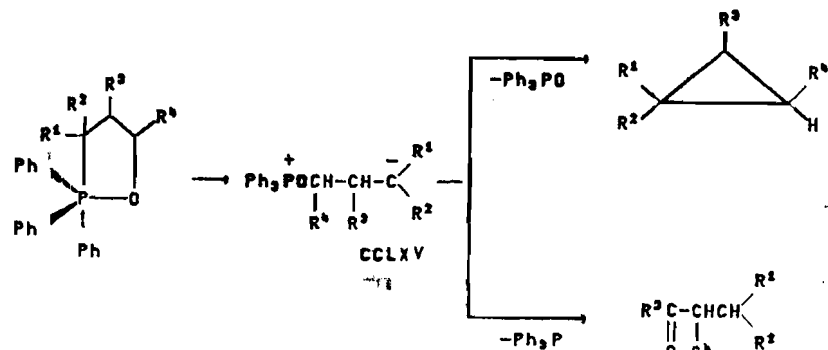
образующиеся в результате этой реакции, при нагревании распадаются с образованием гидроксиолефинов, кетонов или циклопропанов. Направление и региоселективность превращений 1,2-λ⁵-оксафосфоланов зависит от природы заместителей R¹, R², R³ (схема 13).



В случае, когда группа R³ является акцептором электронов, связь P=O занимает апикальное положение и рвется. В результате образуется бетаин (CCLXIV), который элиминирует трифенилфосфин, превращаясь в гидроксиолефин



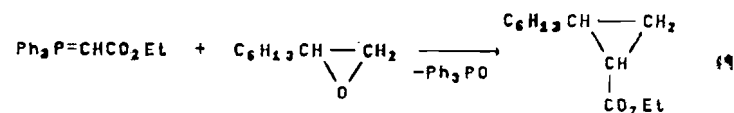
Если группы R¹, R² представляют собой акцепторы электронов, повышающие апикофильность α-углерода, то связь P=C занимает апикальное положение и поэтому рвется в первую очередь. В результате образуется бетаин (CCLXV), который распадается с отщеплением трифенилфосфина или трифенилфосфиноксида. Электроноакцепторные группы R¹, R², стабилизирующие отрицательный заряд, сосредоточенный на концевом атоме углерода, благоприятствуют отщеплению трифенилфосфиноксида и образованию циклопропана. Кроме того, электронодонорная группа R³ способствует отщеплению трифенилфосфиноксида и образованию кетона:



Механизм реакции илидов с эпоксидами, согласно которому атака илидного атома углерода на эпоксидный цикл дает оксафосфолан, распадающийся при нагревании на трифенилфосфиноксид и циклопропан, обоснован в работе Швейцера и сотр. [374].

Реакция фосфорилидов с эпоксидами является удобным методом синтеза циклопропанов. Она удачно дополняет метод синтеза циклопропанов с помощью реакции илидов с алкенами, в котором циклопропаны получают, исходя из нестабилизированных и стабилизированных илидов.

Хорошие выходы циклопропанов получают при взаимодействии трифенилфосфоний карбоалкоксиметилида с различными эпоксидами. Например, эти илиды реагируют с α -окисью октена-1, циклогексана и стирола с образованием соответствующих замещенных эфиров циклопропанкарбоновой кислоты и окиси трифенилфосфина. Выходы циклопропанов 30–60 %. Денни и сотр. [375] нашли, что при использовании (–)-окиси стирола образуется оптически активный *транс*-циклопропан, хотя и с низким оптическим выходом. Установлено, что гидрохинон слабо катализирует, а эфират трифторида бора, наоборот, ингибирует реакцию:

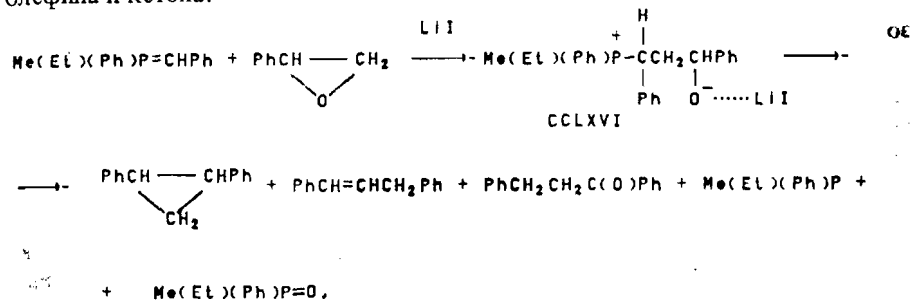


Этил *транс* 2-гексилциклопропанкарбоксилат. Смесь 17,6 г (0,051 моль) трифенилфосфоний карбоэтоксиметилида и 19,5 г (0,152 моль) окиси октена-1 нагревают с обратным холодильником при температуре бани 200 °С в течение 8 ч. Затем смесь фракционируют. Выход этил *транс*-2-гексилциклопропанкарбоксилата 4,62 г (46 %), т. кип. 120 °С с (13 ГПа).

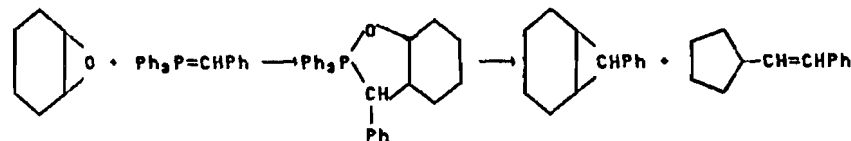
Мак Ивен и сотр. [376] реакцией трифенилфосфоний карбоэтоксиметилида с эпоксидами при 210–220 °С получили соответствующие эфиры циклопропанкарбоновой кислоты с выходами около 50 %.

Уолборски и др. [377] установили, что реакция оптически активных фосфорилидов с эпоксидами сопровождается обращением конфигурации

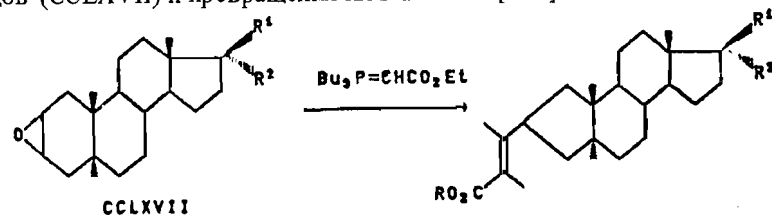
атома фосфора. Этот вывод подтвержден Мак Ивенем и сотр. [378, 379], которые показали, что при взаимодействии α -окиси стирола с оптически активным метил-этил-фенилфосфоний бензилом обращение конфигурации окиси фосфина происходит на 50 % [378, 379]. Реакция метил-этил-фенилфосфоний бензилида с α -окисью стирола в присутствии иодида лития приводит к аддукту промежуточного бетаина с иодидом лития (CCLXVI), который выделен в индивидуальном состоянии. При пиролизе в декалине аддукт образует смесь фосфина, окиси фосфина, дифенилциклопропана, олефина и кетона:



α -Окись циклогексена реагирует с трифенилфосфонийбензилидом с образованием 7-фенилноркорана и 1-фенил-2-циклопентилэтилена. Вероятно, олефин образуется в результате первоначального разрыва связи C=C в 1,2- λ^5 -оксафосфетане, вследствие чего генерируется карбониевый ион, претерпевающий затем перегруппировку с сужением кольца [380]:



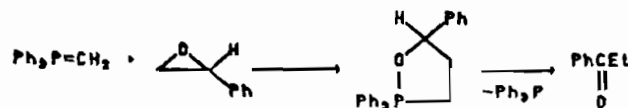
Эта реакция использована для сокращения цикла 2,3-стероидных эпоксидов (CCLXVII) и превращения их в алкены [381]:



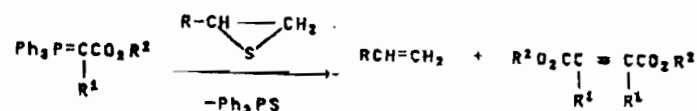
R=Et, Bu; R¹=C₈H₁₇, OC(O)Me, OCH₂CH₂O, OH; R²=H, Me

Образование кетонов при взаимодействии Р-илидов с эпоксидами имеет препаративное значение, так как в некоторых случаях протекает с вполне

удовлетворительными выходами, например термоллиз при 220 °С 2,2,2-трифенил-5-фенил-1,2-λ⁵-оксафосфолана, полученного реакцией трифенилфосфоний метилица с окисью стирола, дает пропиофенон с выходом 66 % [365]:

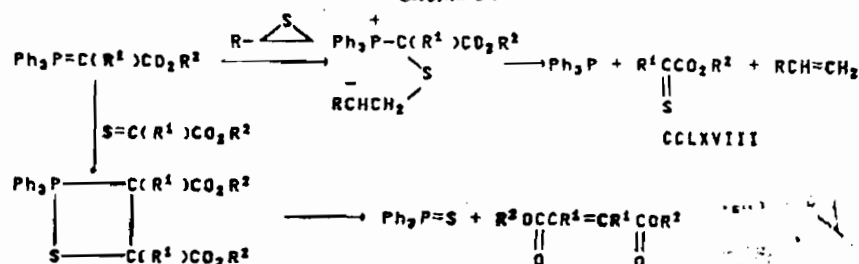


Значительно меньше исследовалась реакция фосфорилидов с эписульфидидами. Лишь сравнительно недавно Окума и сотр. [382] сообщили, что стабильные илidy фосфора реагируют при нагревании с эписульфидидами с образованием диалкил фумаратов и диалкил салеатов с хорошими выходами:



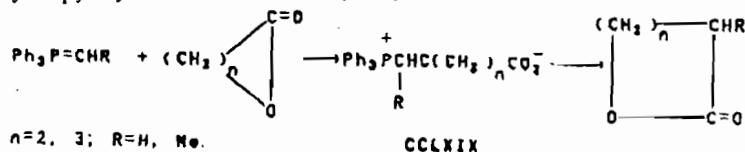
Реакция, вероятно, протекает через атаку илidyного карбаниона на эписульфидную серу с образованием тиокарбонильных интермедиатов (CCLXVIII). Илidy затем взаимодействуют с этими интермедиатами с образованием конечных олефинов (схема 14) [382]:

Схема 14



1.2.8. РЕАКЦИЯ С ЛАКТОНАМИ

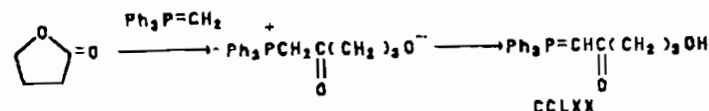
Реакция трифенилфосфоний алкилидов с лактонами дает трифенилфосфонийкарбоксилатбетайны (CCLXIX), которые при термоллизе отщепляют трифенилфосфин и образуют новые лактоны, содержащие в цикле алкилденовую группу исходного илidy [383]:



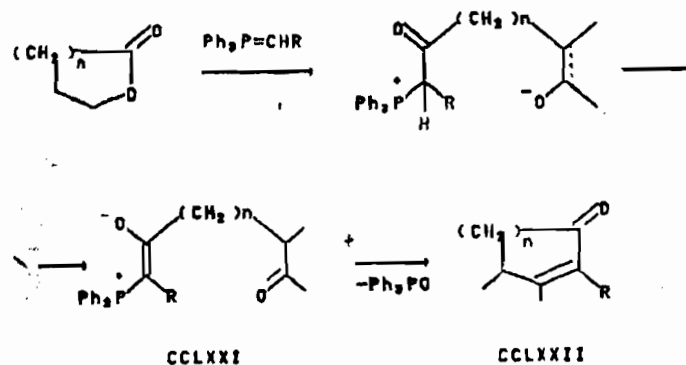
n=2, 3; R=H, Me.

γ-Бутиролактон [383]. К раствору β-пропиолактона по каплям и перемешивании прибавляют раствор трифенилфосфоний метилица в тетрагидрофуране (получен из метилтрифенилфосфоний бромид и амида натрия в ТГФ при 0 °С). Через 0.5 ч отделяют с выходом 85 % гигроскопический осадок бетайна, который подвергают термоллизу при 220 °С под азотом. Получают трифенилфосфин и γ-бутиролактон с выходом 74 %.

В некоторых случаях, как установлено Бестманом и др. [384], трифенилфосфоний метилид с лактонами образует гидроксидилы (CCLXX), вероятно вследствие прототропной перегруппировки бетайна:

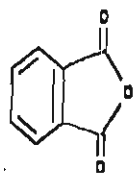


Реакция фосфорилидов с циклическими еноллактонами дает бетайны, которые после миграции протона превращаются в фосфонийенолаты (CCLXXI). Последние с отщеплением трифенилфосфиноксида циклизуются с образованием енонов (CCLXXII) [385]:

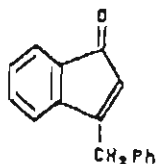


Реакция позволяет превращать в одну стадию циклические енол-лактоны в α,β-ненасыщенные кетоны. Так, при взаимодействии бензилиденфалида (CCLXXIII) с трифенилфосфоний метилидом в течение 24 ч при 23 °С получен с 44 %-м выходом 3-бензилиденидан-1-он (CCLXXIV), а с трифенилфосфоний бутилидом – 3-бензил-2-пропилиденион (CCLXXV).

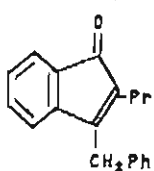
Тетрациклический енол-лактон (CCLXXV) с трифенилфосфоний метилидом дает α,β-ненасыщенный кетон (CCLXXVII) с выходом 60 %:



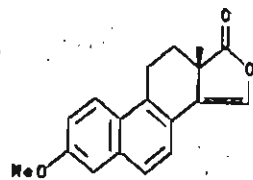
CCLXXIII



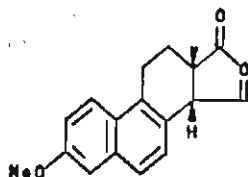
CCLXXIV



CCLXXV



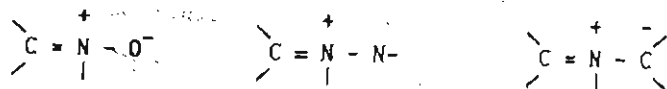
CCLXXVI



CCLXXVII

1.2.9. РЕАКЦИИ С 1,3-ДИПОЛЯРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

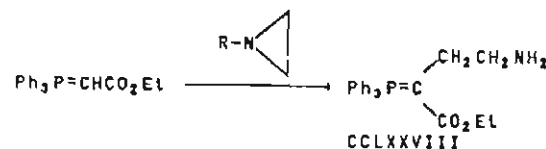
Дипольные системы, содержащие двойную связь углерод-азот (дипольные азометины), включают три важных класса соединений: N-оксиды азометинов (нитроны), азометинимины и азометинилиды. Эти структуры способны подвергаться 1,3-дипольному циклоприсоединению, относятся к октетностабилизированным 1,3-диполям, не содержащим ортогональной двойной связи:



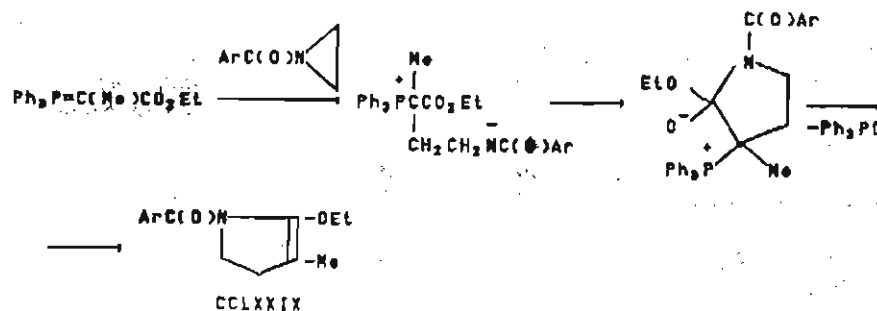
Фосфорилиды активно взаимодействуют с 1,3-дипольными соединениями, содержащими двойную связь. Реакции протекают с высокими выходами и служат для получения самых разнообразных гетероциклических соединений, которые обычно не содержат фосфора, так как образующиеся в результате взаимодействия циклоаддукты легко элиминируют трифенилфосфин или трифенилфосфиноксид.

1.2.9.1. РЕАКЦИИ С АЗИРИДИНАМИ И АЗОМЕТИНИЛИДАМИ

Реакции фосфорилидов с простыми азиридидами изучены сравнительно мало. Гейне и др. [386] показали, что трифенилфосфоний карбоэтоксиметилрид реагирует с 1-аллил и 1-тозилзамещенными азиридидами в кипящем толуоле с образованием новых C-замещенных илидов (CCLXXVIII):

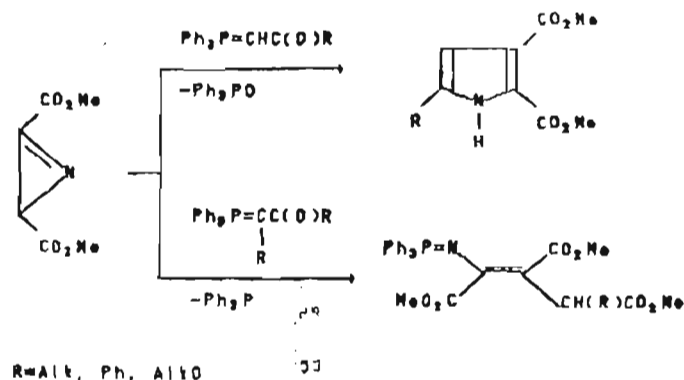


Между тем трифенилфосфоний карбоэтоксид с 1-(n-нитробензоил) азиридом при кипячении в толуоле дает 1-(n-нитробензоил)-2-этокси-3-метил-2-пирролин (CCXXIX), незначительное количество 2-n-нитробензоил-2-оксазолина и трифенилфосфиноксид [386]:



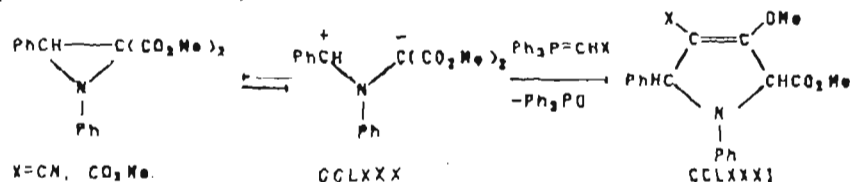
1-(n-Нитробензоил)-2-этокси-3-метил-2-пирролин [386]. Смесь 1,45 г трифенилфосфоний карбоэтоксиметилрида и 0,768 г 1-(n-нитробензоил)азиридина в 70 мл сухого толуола кипятят 6 ч. Затем растворитель упаривают и к остатку прибавляют 3-4 мл безводного эфира. Отфильтровывают трифенилфосфиноксид, растворитель упаривают, остаток растворяют в минимальном количестве сухого бензола и хроматографируют на колонке с нейтральным оксидом алюминия (элюент-бензол). Первые 50 мл раствора после упаривания дают 70 мг 2-n-нитрофенил-2-оксазолина. Следующая фракция, состоящая из 150-200 мл элюента после упаривания дает 360 мг пирролина, который дополнительно очищают переосаждением из ДМФА водой, т. пл. 142,5-145,5 °C.

Реакция 2,3-ди(метоксикарбонил) 2-N-азирина с илидами, стабилизированными кето- и сложноэфирными группами, ведет к образованию пирролов или иминофосфоранов [386, 387]:



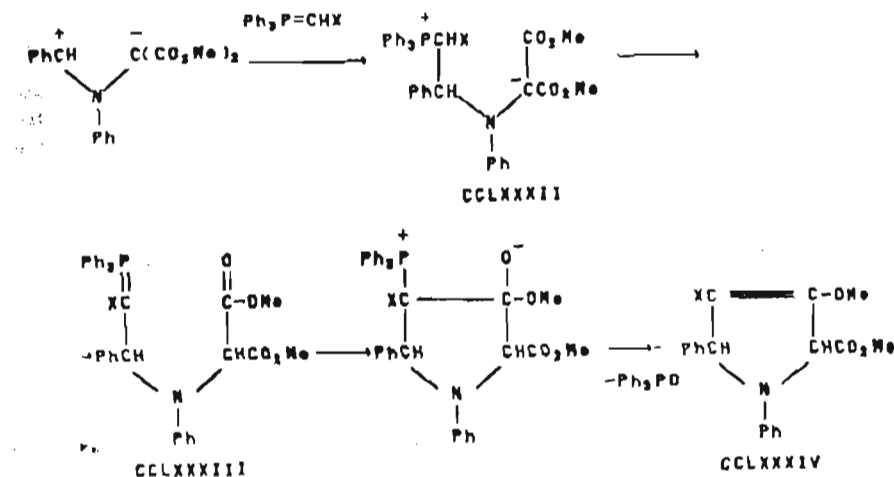
Значительно лучше изучены реакции илидов фосфора с производными азиридина, которые способны в результате конротаторного или фотохимического дисретаторного раскрытия цикла генерировать азометинилиды. Азометинилиды — очень реакционноспособные 1,3-диполи. Характерной особенностью их химического поведения является способность вступать в реакции [3+2]-циклоприсоединения почти со всеми видами кратных связей. Фосфорилиды слабо присоединяются к азометин-илидам и с хорошими выходами дают азотсодержащие гетероциклы [389].

Трифенилфосфоний шанометилид и карбометоксиметилид ведут себя как нуклеофилы по отношению к азометинилидам (CCLXXX), генерированным из 2,2-диметоксикарбонил-1,3-дифенилазиридина. Реакция приводит к образованию двух изомеров пирилиз-3 (CCLXXXI) с различной конфигурацией заместителей у атомов в положении 2 и 5:

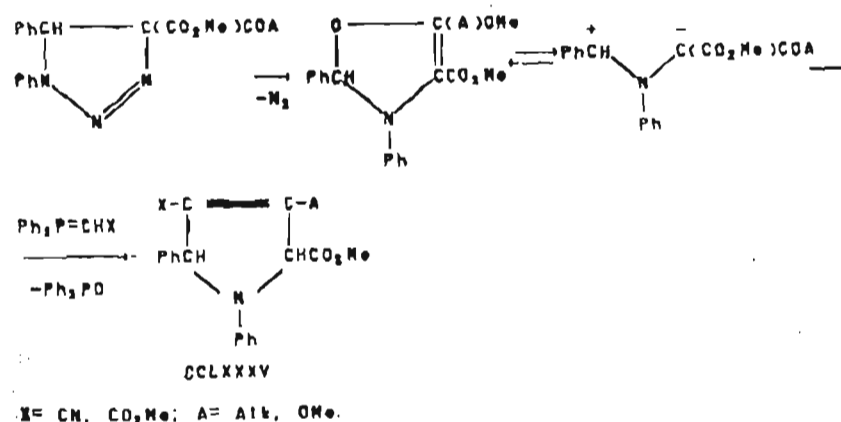


Реакцию проводят в кипящем толуоле в течение 3–7 дней. Выходы пирилиз-3 (CCLXXXI) достигают 70–90 %. Соотношение изомеров 9:1 ($X = \text{CN}$) и 7.5:2.5 ($X = \text{CO}_2\text{Me}$).

Первая стадия реакции заключается, вероятно, в нуклеофильном присоединении фосфорилида к азометин-илиду с образованием бетакна (CCLXXXII), превращающегося после прототропной перегруппировки в илид (CCLXXXIII). Последний содержит алкоксикарбонильную группу, которая вступает во внутримолекулярную реакцию Виттига с илидным атомом углерода. В результате образуется циклический интермедиат, который после отщепления трифенилфосфиноксида дает пирилиз-3 (CCLXXXIV) [389, 390]:



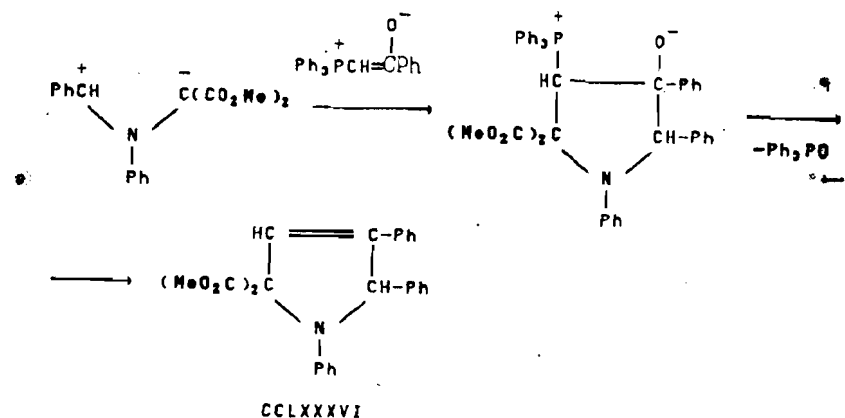
Неустойчивые азометин-илиды, а также оксазолины-2, существующие в равновесии с азометин-илидами, можно получать in situ термоллизом соответствующих Δ^2 -1,2,3-триазилинов. По отношению к фосфорилидам эти соединения ведут себя аналогично азиридинам, образуя пирилиз-3 (CCLXXXV) [389]:



Реакция илидов ($X = \text{CN}, \text{CO}_2\text{Me}$) с оксазолином-4 [389]. Оксазолин-4 получают термоллизом триазилина. Эквимолекулярные количества (по 0,02 моль) илида и триазилина кипятят в инертной атмосфере в 40 мл толуола. За ходом реакции наблюдают с помощью ЯМР. Когда образование пирилина завершится, растворитель упаривают. Остаток кристаллизуют из метанола и смеси Et_2O — петролейный эфир для отделения трифенилфосфиноксида. Затем дробной кристаллизацией из спирта разделяют цис- и

транс-изомеры пирролина (CCLXXXV) X = CN, т. пл. 192 (цис), 206 °С (транс), X = CO₂Me, т. пл. 150 (цис), 136 °С (транс).

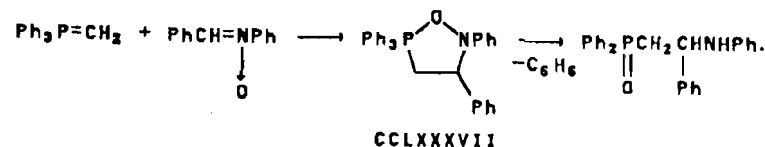
Реакция трифенилфосфоний фенацетила с азометин-илидами дает пирролины-3 (CCLXXXVI), представляющие собой продукты 1,3-диполярного циклоприсоединения азометин-илида по псевдодвойной связи C=C фенацетила [391]:



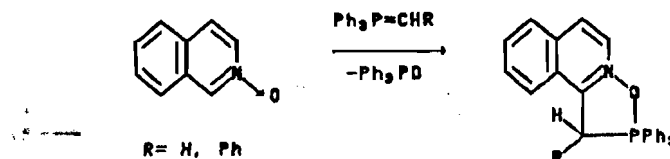
Таким образом, в зависимости от строения R-илиды могут выступать как нуклеофилы или 1,3-диполярофилы по отношению к азометинилидам.

1.2.9.2. РЕАКЦИЯ С N-ОКСИДАМИ АЗОМЕТИНОВ

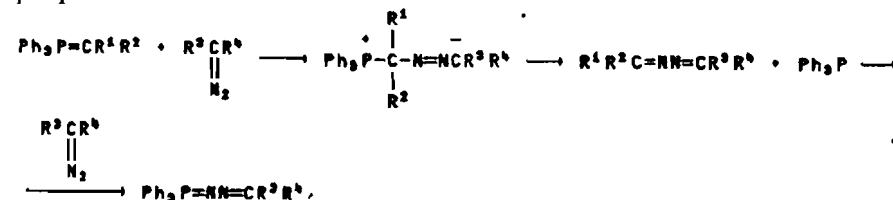
Фосфорилиды проявляют свойства диполярофилов по отношению к N-оксидам азометинов (нитронам). Однако активность нитронов по отношению к R-илидам несколько ниже, чем у азометинов. Только активные фосфорилиды вступают в реакцию с этими 1,3-диполями и дают 1,2,5λ⁵-оксазафосфолины. Так, C, N-дифенилнитрон реагирует с трифенилфосфоний метилидом в эфире при комнатной температуре и дает с 93 %-м выходом кристаллический (т. пл. 135–136 °С), бесцветный 2,3,5,5,5-пентафенил-1,2,5λ⁵-оксазафосфолидин (CCLXXXVII). Сильнопольный химический сдвиг δ_p = -58,6 м.д. этого соединения подтверждает пентакоординированное состояние атома фосфора. При нагревании в ксилоле в течение 5 ч соединение (CCLXXXVII) превращается в дифенил (β-анилино-фенэтил) фосфиноксид [392, 393]



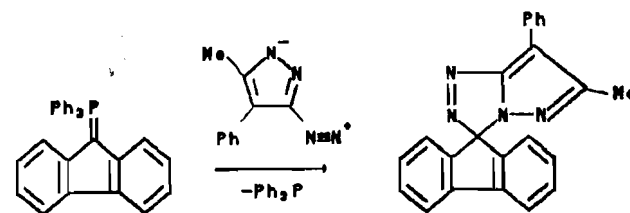
3,4-Дигидроизохинолинооксид легко вступает в реакцию с фосфорилидами и дает с выходом около 70 % трициклические оксазопосфолидины:



Диазоалканы, представляющие собой 1,3-диполи, имеют октетную стабилизацию и содержат ортогональную двойную связь. Они реагируют с фосфорилидами при 20 °С в бензоле или толуоле с образованием азина и трифенилфосфина, который реагирует с избытком диазоалкана, давая фосфазин:



Диазопиразолы вступают в реакцию циклоприсоединения с трифенилфосфоний флуоренилидом с образованием 3Н-спиро-пиразоло (5-1с) [1,2,4] пиразола [394]:



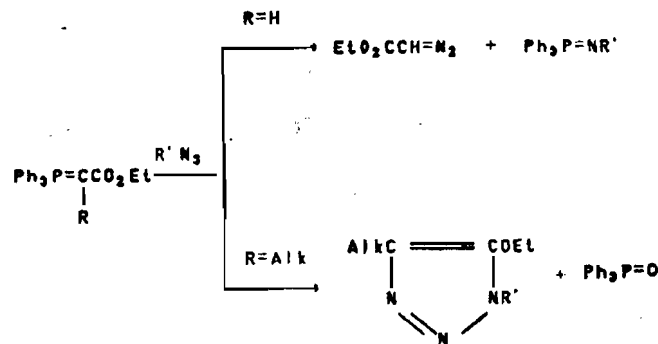
1.2.9.3. РЕАКЦИЯ С АЗИДАМИ

Органические азиды, имеющие характер 1,3-диполей, могут реагировать с фосфорилидами с образованием 1,5-дизамещенных 1,2,3-триазолов или диазакарбонильных соединений. Направление реакции зависит от строения илида и азиды.

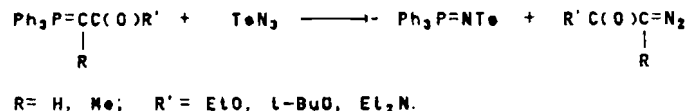
Так, реакция трифенилфосфоний карбозоксиметилида (R=H) с азидом протекает при комнатной температуре в хлористом метиле и дает с хорошими выходами диазосоединения и иминофосфораны. Однако, если у илидного атома углерода вместо атома водорода находится алкил, то

образуются 1-ацил-4-метил-5-этокси-1,2,3-триазины (схема 15) [396–398]:

Схема 15



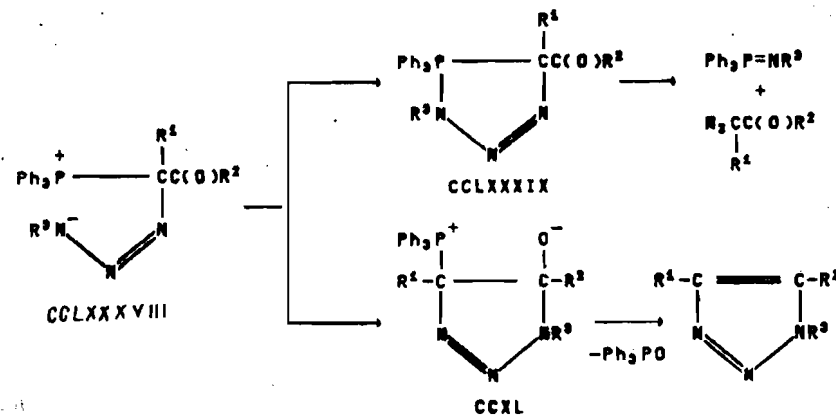
Трифенилфосфоний ацилиды, содержащие у α -атома углерода как атом водорода, так и алкил, реагирует с тозилатом с образованием иминофосфоранов и диазосоединений. Реакция имеет препаративное значение. Например, этим способом из трифенилфосфоний *трет*-бутоксикарбонилметилда и тозилата с выходом 63,5 % после перегонки в вакууме получен *трет*-бутиловый эфир диазоуксусной кислоты [399]:



Взаимодействие α -ацилидов с азидами может происходить по ступенчатому или согласованному механизму [2+3]-циклоприсоединения.

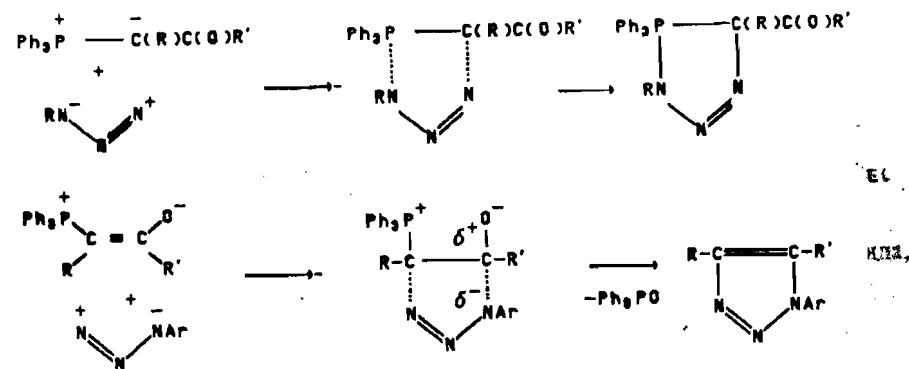
Согласно первой точке зрения первичным продуктом взаимодействия илida и азида является бетаин (CCLXXXVIII), циклизация которого может происходить в результате внутримолекулярной нуклеофильной атаки отрицательно заряженного атома азота на положительно заряженный атом фосфора или на карбонильный углерод. Направление атаки при этом зависит от природы заместителей $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ и распределения электронной плотности в молекуле. В первом случае образуется пятичленный циклический фосфоран (CCLXXXIX) со связью $\text{P}=\text{C}$ в аксиальном положении. Разрыв этой связи ведет к образованию иминофосфорана и диазосоединения. Во втором случае образуется бетаин (CCXL), легко элиминирующий трифенилфосфиноксид и превращающийся в 1,2,3-триазол (схема 16) [396, 398]

Схема 16

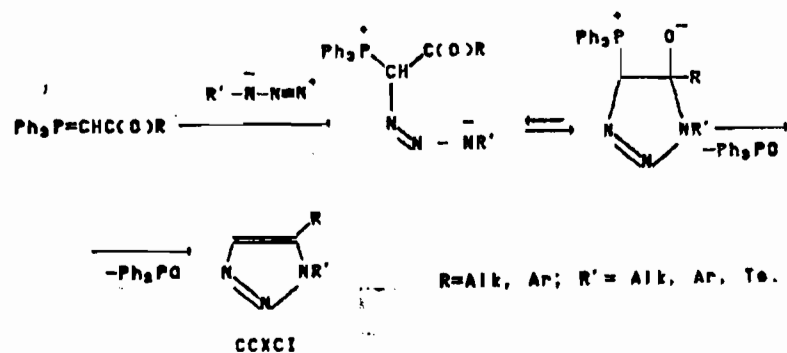


Исследование кинетики реакции трифенилфосфоний ацилидов с азидами показало, что электроноакцепторные заместители в азидах и электронодонорные заместители у илidного атома углерода увеличивают скорость реакции. Полярность растворителя на скорость реакции влияет незначительно. Реакция характеризуется низкими значениями энтропии активации: $\Delta S^\ddagger = -31,5$ э.е. для реакции $\text{Ph}_2\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Et}$ и $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$, $-40,6$ э.е. для $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Me})\text{CO}_2\text{Et}$ и $3\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CON}_3$. Эти данные указывают на согласованный механизм циклоприсоединения азида к илиду на первой стадии (схема 17) [396, 400]:

Схема 17

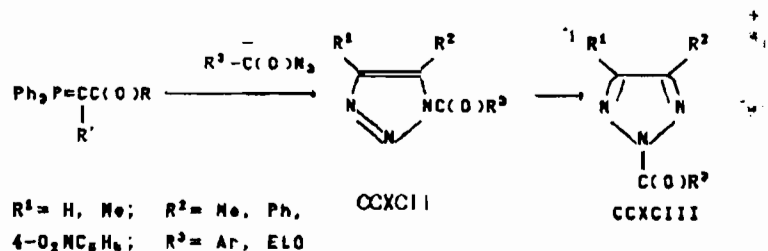


Реакция трифенилфосфоний ацилметилдов с азидами является удобным способом получения 1,2,3-триазолов (CCXCI), выходы которых достигают 98 % [396, 398, 403]:



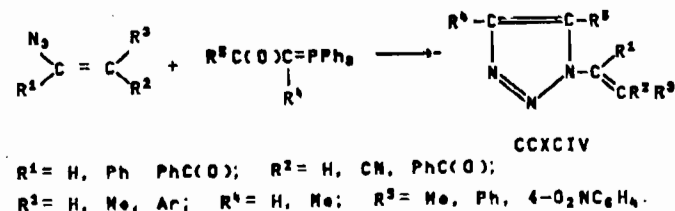
Общий метод синтеза 1,2,3-триазолов (CCXCI). К 0,02 моль трифенилфосфоний ацилметилида в 50 мл хлористого метилена прибавляют 0,02 моль азид в 20 мл того же растворителя. За ходом реакции наблюдают с помощью ИК-спектров. Когда реакция завершится (0,25–80 ч в зависимости от строения ильда и азиды) растворитель упаривают, остаток кристаллизуют из соответствующего растворителя (метанол, эфир или бензол). Маточник упаривают, остаток кристаллизуют из гексана, что дает 0,02 моль трифенилфосфиноксида.

Реакция карбонилазидов с трифенилфосфоний ацил- и карбоксиметилидами приводит к N-2-азидо- и N-2-карбоксиметил-1,2,3-триазолам (CCXCIII), вследствие перегруппировки образующихся на первой стадии N-1-замещенных триазолов (CCXCII), которые удается регистрировать с помощью ЯМР [403–405]:

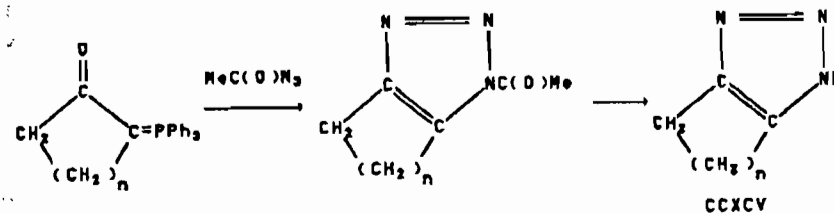


Общий метод синтеза N-2 триазолов (CCXCIII) [405]. Эквимольные количества фосфорилида и карбонилазиды (0,02 моль) смешивают в 100 мл хлористого метилена при комнатной температуре и оставляют на период от 2 ч до 1 мес. За ходом реакции наблюдают с помощью спектров ИК. Триазолы выделяются из раствора в кристаллическом виде или же растворитель упаривают и остаток кристаллизуют из соответствующего растворителя (метанол, эфир, бензол).

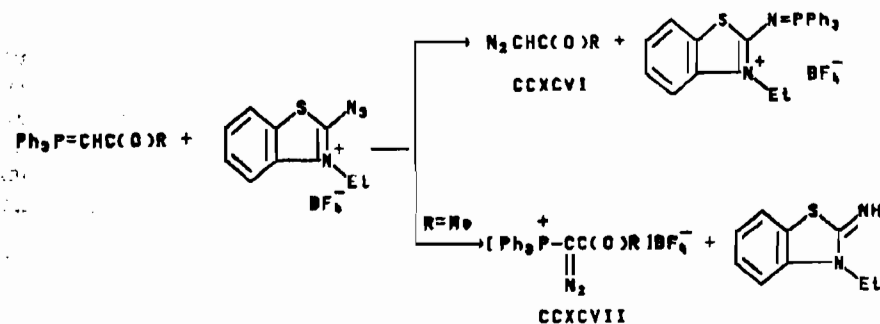
Реакция винилазидов с α-кетонилдами дает 1-винил-1,2,3-триазолы (CCLXXIV), которые выделяют с выходом от 20 до 98 % [406]:



Збирал и сотр. [407] использовали реакцию фосфорилидов с ацилазидами для синтеза различных бициклических триазолов (CCXCV):



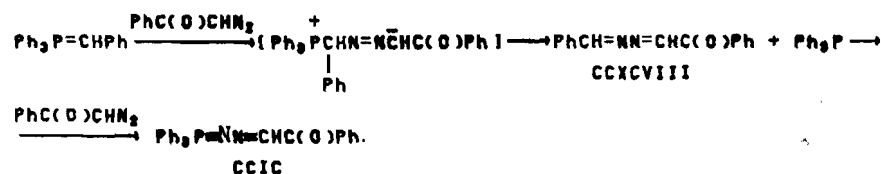
Реакция трифенилфосфоний ацилметилидов с эквимольным количеством 2-азидо-3-этил-1,3-бензотиазолий тетрафторборана в хлороформе ведет к образованию α-дiazокарбонильных соединений (CCXCVI) или 1-дiazо-2-оксоалкилфосфониевых солей (CCXCVII) [408, 409]:



Трифенилфосфоний бензилид взаимодействует с избытком фенилазида, давая N-фенилиминотрифенилфосфоран и бензальанилин [410]:



Фосфониевые ильды реагируют с диазокетонами. Меркль сообщил [411], что реакция трифенилфосфоний бензилида с диазоацетофеноном приводит к смеси азина (CCXCVIII) и фосфиназина (CCIC):

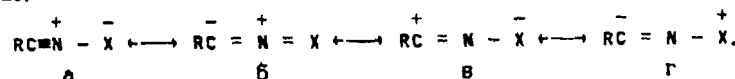


1.2.10. ПРИСОЕДИНЕНИЕ 1,3-ДИПОЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Дипольные системы, содержащие тройную связь углерод-азот в качестве структурного элемента, включают три важных класса соединений: оксиды нитрилов, нитрилимиды и нитрилиды



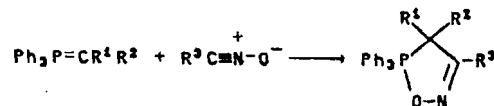
Эти дипольные системы являются октетностабилизированными 1,3-диполями, имеющими ортогональную двойную связь. Наибольший вклад в основное состояние вносят целиком октетные структуры а.б. Наличием структур в и г можно объяснить склонность этих соединений вступать в реакции нуклеофильного 1,3-присоединения и 1,3-дипольного циклоприсоединения:



1,3-Диполи, в состав которых входит тройная связь углерод-азот, легко вступают в реакции [3+2]-циклоприсоединения с фосфорилидами. Они протекают с высокими выходами и служат для получения самых разнообразных гетероциклических систем. Поскольку образующиеся в результате присоединения 1,3-диполей к фосфорилидам циклоаддукты легко элиминируют трифенилфосфин или трифенилфосфиноксид, конечными продуктами реакции обычно являются нефосфорсодержащие гетероциклические или ациклические соединения.

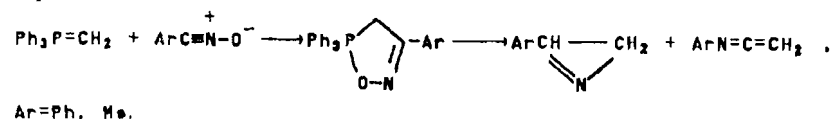
1.2.10.1. ПРИСОЕДИНЕНИЕ НИТРИЛОКСИДОВ

Фосфорилиды присоединяют нитрилоксиды с образованием 4,5-дигидро-1,2-оксафосфоленов, имеющих пентакоординированный атом фосфора, которые в ряде случаев удалось выделить и охарактеризовать [412]:

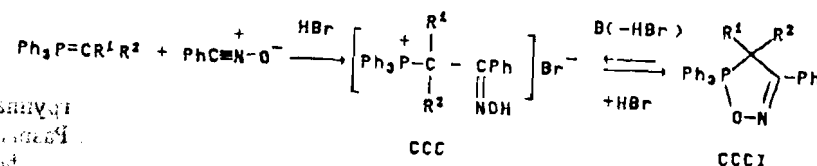


Вульф и Гюйсген показали [413], что бензонитрилоксид реагирует с трифенилфосфоний метилидом при комнатной температуре с образованием кристаллического 3,5,5,5-тетрафенил-4,5-дигидро-1,2,5λ⁵-оксазафосфола с выходом 64–76 %.

Циклоаддукты полученные присоединением бензонитрилоксида или метилнитрилоксида к трифенилфосфоний метилиду при нагревании в вакууме до 130–140 °С отщепляют трифенилфосфиноксид и дают смесь 2-арилазирина и N-арилкетенимина. В процессе перегонки кетенимин полимеризуется, вследствие чего получают чистый азириин с выходом 38 % [413, 414]:



Умани-Рончи и сотр. [415] показали, что реакция бензонитрилоксида с фосфорилидами приводит к образованию аддукта, который после обработки кислотой дает 2-оксиминофосфониевые соли (ССС). Последние легко дегидрогалогенируются основаниями с образованием циклических оксафосфоленов (ССС1):



Оксим 1-пропилфенацилтрифенилфосфоний бромида (ССС) (R¹=H, R²=Ph).

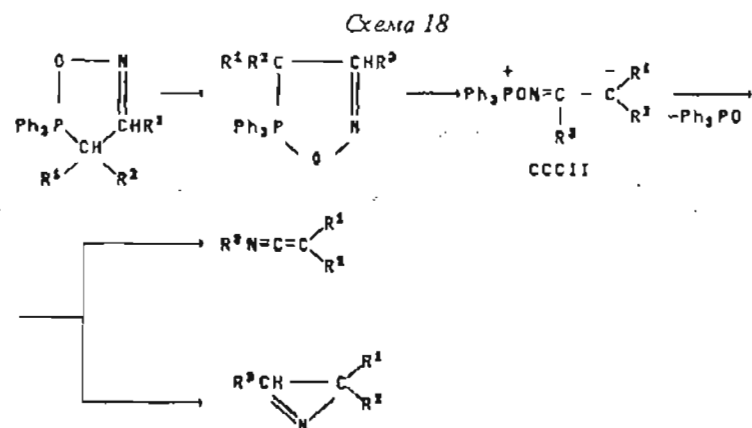
а) Готовят раствор трифенилфосфоний бензилида. Для этого 3,2 г 50 %-й суспензии гидрида натрия промывают несколько раз гексаном и затем прибавляют 150 мл диметилсульфоксида (обезвоженного перегонкой над гидридом кальция). Смесь нагревают 45 мин при 75–80 °С. После охлаждения полученного раствора димсила натрия на ледяной бане к нему прибавляют при перемешивании 100 мл ТГФ и 26 г бензилтрифенилфосфоний бромида.

б) Готовят раствор бензонитрилоксида. Растворяют 10 г хлорангидрида бензогидроксамовой кислоты в 50 мл безводного ТГФ при –20 °С и добавляют 9 мл триэтиламина. Затем фильтруют осадок солянокислого триэтиламина.

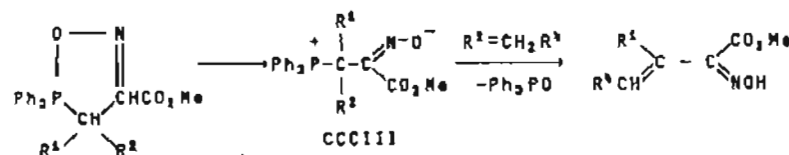
в) Полученный раствор бензонитрилоксида немедленно прибавляют к раствору трифенилфосфоний бензилида при перемешивании и 0 °С в течение 5 мин. Смесь оставляют на 2 ч при комнатной температуре и затем выливают в разбавленный раствор бромистоводородной кислоты со льдом. Экстрагируют эфиром, оставляют раствор при комнатной температуре. Через несколько часов соль начинает выделяться из раствора (полностью выделение соли заканчивается через 2 нед.). Фильтруют 14,5 г (45 %) соли. Перекристаллизовывают из смеси этанол-эфир при 40 °С, т.пл. 191 °С (с разл.).

Циклоаддукты илидов и нитрилоксидов термически неустойчивы и при нагревании испытывают различные превращения. Направление этих превра-

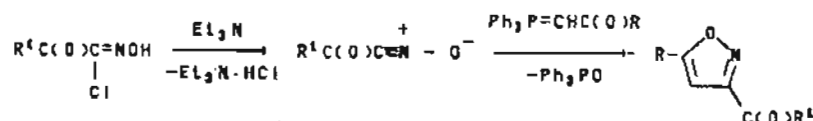
шений зависит от электроотрицательности групп R^1 , R^2 , R^3 , влияющих на апилофильность присоединенных к пентакоординированному атому фосфора заместителей. Так, если R^3 -алкил или арил, то вследствие псевдотворения заместителей у пентакоординированного атома фосфора связь P-C принимает апиальное положение и рвется. При этом получается бетаин (СССII), который отщепляет трифенилфосфиноксид, превращаясь в азириин или кетенимин (схема 18) [416, 417]:



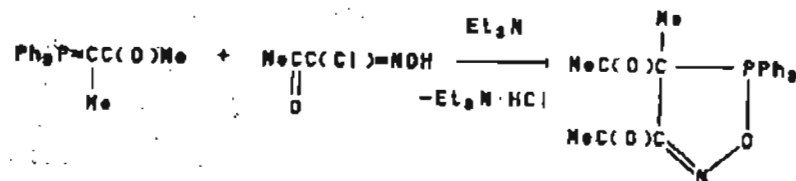
Если заместитель R^3 циклоаддукта — электроноакцепторная группа, а R^1 , R — алкилы, то связь P-O занимает апиальное положение. Разрыв связи P-O ведет к образованию бетаина (СССIII), который отщепляет трифенилфосфин. Затем следует внутримолекулярная перегруппировка и образуется α,β -ненасыщенный оксим:



Реакция 2 экв. трифенилфосфоний ацилидов с хлорангидридами N-оксогидроксамовых кислот дает аддитивоксазолы. В присутствии триэтиламина, являющегося акцептором хлористого водорода, реакцию проводят при эквимолекулярном соотношении исходных реагентов [418]:

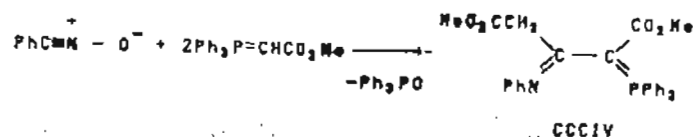


Если у илида при α -атоме углерода отсутствуют атомы водорода, то образуются оксазафосфолины [418]:



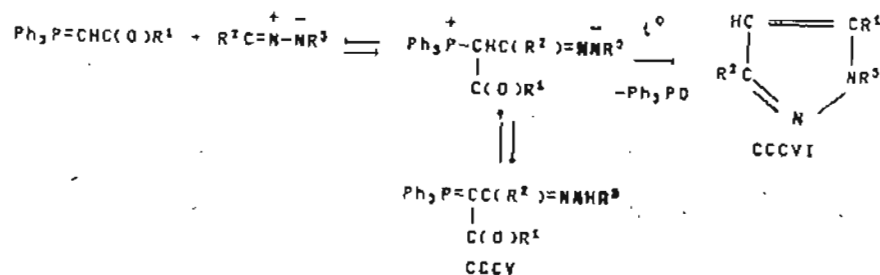
4-Метил-3,4-диацетил-5,5,5-трифенил-1,2,5-оксазофосфол-2-ин [418]. Раствор 4 г трифенилфосфоний ацетилметилида и 1,2 г триэтиламина в 30 мл толуола смешивают с раствором 1,4 г 4-хлор-изопятроацетона в 20 мл толуола. Через 12 ч выделившийся осадок солянокислого триэтиламина отделяют, маточник упаривают, остаток кристаллизуют из циклогексана. Получают 3 г (60 %) вещества, т. пл. 83–84 °С.

Бензонитрилоксид в бензоле при 20 °С реагирует с 2 молекулами трифенилфосфоний карбометоксиметилида и дает с выходом 98 % новый илид (СССIV) и трифенилфосфиноксид [413]:



1.2.10.2. ПРИСОЕДИНЕНИЕ НИТРИЛИМИНОВ И НИТРИЛИДИДОВ

Реакция нитрилиминов и нитрилидов с фосфорилидами ведут к образованию пятичленных гетероциклических систем. Чистоклетов и сотр. [419–423] показали, что нитрилимины, получаемые из хлорангидридов гидразонов карбоновых кислот и триэтиламина, присоединяются к фосфорилидам с образованием бетаинов (СССV), которые находятся в прототропном равновесии с исходными фосфорилидами. При нагревании, в результате циклизации и отщепления трифенилфосфиноксида, бетаины (СССV) превращаются в 3,5-дизамещенные 1-арилпиразолы (СССVI):



$R^1 = \text{Alk. Ph. AlkO. Alk}_2\text{N};$
 $R^2 = \text{Ph. CO}_2\text{Me. C(O)Me};$ $R^3 = \text{Ph. 4-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4.$

ГЛАВА 2 РЕАКЦИЯ ВИТТИГА

Далла Кросе [424] ввел в реакцию с нитрилиминами и нитрилилидами алилилиди и получил с хорошими выходами замещенные пиразолы и изоксазолы. Как и в предыдущем случае, реакция сопровождается [2+3]-циклоприсоединением и элиминированием трифенилфосфиноксида.

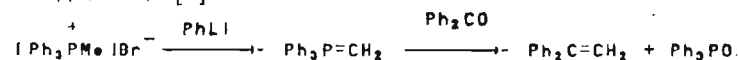
Таким образом, С,Р-углеродсодержащие илиды фосфора обладают разносторонней реакционной способностью, позволяющей синтезировать широкий набор ценных органических соединений. Особенно ярко синтетические достоинства илидов фосфора, как высокоэффективных реагентов, демонстрирует их взаимодействие с карбонильными соединениями (реакция Виттига).

История открытия реакции илидов фосфора с карбонильными соединениями, протекающей с образованием олефинов и фосфиноксида и получившей имя Виттига, начинается в 1919 г., когда Штаудингер и Мейер опубликовали первое сообщение на эту тему [1, 2]:



Именно Штаудингер впервые исследовал реакции илидов с карбонильными соединениями и открыл ту реакцию, которая впоследствии получила имя Виттига. Следует признать, что эта работа тогда не привлекла к себе особого внимания, так как Штаудингер не продемонстрировал огромные синтетические возможности, которые таила в себе открытая им реакция.

В 1953 г. Виттиг и Гейслер обработали метилтрифенилфосфоний иодид фениллитием и получили трифенилфосфоний метилид, который при взаимодействии с бензофеноном образовал окись трифенилфосфина и дифенилэтилен с выходом 84 % [3]:



В своих последующих работах Виттиг [4, 5] исследовал общность и синтетические возможности метода олефинирования карбонильных соединений илидами фосфора и, что особенно важно, применил его для синтеза молекул природного происхождения, чем продемонстрировал незаменимость реакции Виттига для тонкого органического синтеза. Поэтому разработка и развитие проблемы синтетического использования реакции принадлежит Виттигу, хотя впервые реакция была открыта Штаудингером.

Основное достоинство реакции Виттига, как важного метода получения олефинов, состоит в том, что она позволяет вводить в молекулу двойную связь С=С с одновременным увеличением углеводородной цепи. Большим преимуществом реакции Виттига по сравнению с другими методами является полная однозначность введения новой двойной связи. Даже в тех случаях, когда связь С=С формируется в энергетически неблагоприятном положении она точно становится на место карбонильной группы. При получении олефинов другими методами, например, дегидратацией или дегалогенированием, реакция часто сопровождается образованием изомеров непредельных соеди-

нений и их перегруппировками под влиянием кислот или оснований, имеющих в реакционной среде [6, 7]. Определенным недостатком реакции Виттига, особенно в первые годы после ее открытия, являлась недостаточно высокая стереоселективность, вследствие чего получали смеси *Z*- и *E*-геометрических изомеров олефинов. Однако последовавшие детальные исследования показали, что на стереоселективность реакции Виттига можно активно воздействовать, изменяя условия ее проведения. Разработаны приемы проведения реакции Виттига, позволяющие направлять ее в сторону преимущественного или даже исключительного образования либо *Z*-, либо *E*-изомера алкена.

2.1. ВЛИЯНИЕ НА РЕАКЦИЮ ВИТТИГА РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

Область применения реакции Виттига чрезвычайно широка, потому что она дает возможность изменять строение иллада и карбонильного соединения. Взаимодействие реагентов протекает в мягких условиях, кроме того реакция Виттига отличается высокой избирательностью. Поэтому возможно использование карбонильных соединений с различными реакционноспособными функциями (эфирные, спиртовые, эпоксидные и др.), способных при изменении реакционных условий также реагировать с илладами.

Условия, которые выбирают для проведения реакции Виттига, сильно зависят от строения иллада и карбонильного соединения. На скорость и стереохимию реакции Виттига влияет среда, природа растворителя, присутствие растворенных солей, температура, давление. Варьируя эти условия можно гибко воздействовать на выходы олефинов, а также соотношение *Z*- и *E*-изомеров.

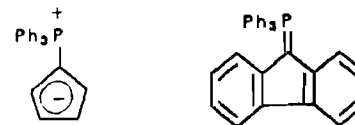
2.1.1. ВЛИЯНИЕ НА РЕАКЦИЮ СТРОЕНИЯ ФОСФОРИЛИДА

В зависимости от природы заместителей R^1 и R^2 у α -атома углерода и их способности делокализовать отрицательный заряд карбаниона различают стабилизированные, полустабиллизированные и нестабилизированные иллады. Очень часто также иллады делят на активные и неактивные, и иллады с умеренной активностью. В первую очередь при этом имеют ввиду способность илладов энергично взаимодействовать с карбонильными соединениями, так как порядок их активности по отношению к другим реакционным партнерам может быть иным. В общем случае, первая и вторая классификация приблизительно совпадают, так как обычно нестабилизированные иллады, имеющие высокий отрицательный заряд на α -атоме углерода, являются активными. Реже используют деление илладов на стабильные и нестабильные. Термин "стабильные иллады" обычно применяют по отношению к химически устойчивым соединениям, способным длительное время сохраняться

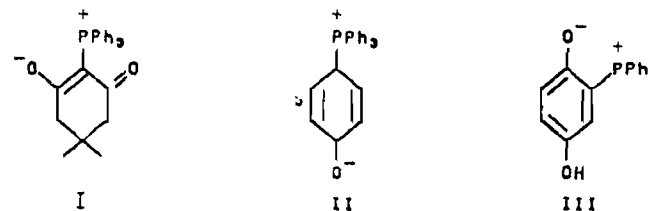
без изменения. Стабильными обычно называют иллады, которые можно обрабатывать на воздухе. Они не реагируют с водой, поскольку из-за малой основности не гидролизуются. В свою очередь нестабильными считают те иллады, которые получают в растворах и используются в реакции Виттига без выделения в индивидуальном состоянии. К нестабильным относят иллады, содержащие у α -атома углерода электронодонорные или электронейтральные заместители.

Наиболее точно реакционную способность характеризует деление илладов на стабилизированные, полустабиллизированные и нестабилизированные.

Нестабиллизированными считаются фосфониевые иллады, содержащие электронодонорные или электронейтральные заместители R^1 и R^2 : атомы водорода, алкильные, алкоксильные, диалкиламиногруппы. Эти соединения активно вступают в реакцию с альдегидами и кетонами. К полустабиллизированным илладам относят соединения, содержащие у α -атома углерода группы, являющиеся слабыми акцепторами электронов, вызывающими определенную делокализацию отрицательного заряда: фенильные, тиаалкильные, винильные группы, атомы галогенов и т.д. Эти иллады активно реагируют с альдегидами, однако по отношению к кетонам их активность понижена. Стабилизированными являются иллады, содержащие у илладного атома углерода сильные электроноакцепторные группы (сульфонильные, алкоксикарбонильные, фосфоно, *p*-нитрофенильные и др.) или же группировки, вызывающие значительную делокализацию отрицательного заряда (циклопентадииенилид, флуоренилид):



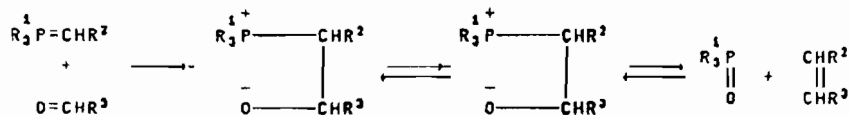
Некоторые из стабилизированных илладов можно лишь условно относить к илладам, так как они имеют незначительный отрицательный заряд на α -атоме углерода. Эти иллады правильнее считать бетаинами, из-за низкого вклада илладной структуры в основное состояние:



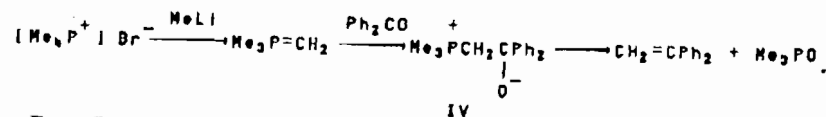
Попытки продемонстрировать мезомерный характер илладов (I–III) показали, что наибольшая электронная плотность сосредоточена на атоме кислорода. Такие иллады в реакцию Виттига не вступают даже при продолжительном нагревании [9, 10].

Активность стабилизированных илидов по отношению к карбонильным соединениям изменяется в широких пределах. Например, трифенилфосфоний циклопентадиенилид не реагирует с карбонильными соединениями даже при продолжительном нагревании [11]. Трифенилфосфоний флуоренилид взаимодействует с альдегидами, но не реагирует с кетонами [12]. Трифенилфосфоний карбозтоксиметилид реагирует сравнительно легко с альдегидами и с трудом взаимодействует с кетонами [13]. Такое понижение нуклеофильности очевидно связано с сильной делокализацией отрицательного заряда илидного атома углерода его заместителями. Нуклеофильность илида, зависит также от природы заместителей у атома фосфора. Замена фенильных групп у атома фосфора на алкилы уменьшает заряд на атоме фосфора, делает фосфониевую группировку менее электроноакцепторной, вследствие чего заряд на илидном атоме углерода увеличивается [14]. Например, трифенилфосфоний флуоренилид реагирует только с высокоэлектрофильными альдегидами, тогда как три-*n*-бутилфосфоний флуоренилид дает хорошие выходы алкенов не только с альдегидами, но и с менее электрофильными кетонами [14].

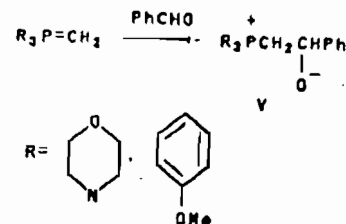
Особенно сильно влияют заместители у атома фосфора на реакцию илидов с карбонильными соединениями. Реакция Виттига является двухстадийной: первая стадия — присоединение илида к карбонильному соединению с образованием бетайна или оксафосфетана, вторая стадия — распад промежуточного продукта присоединения на олефин и фосфиноксид. Скорость первой стадии находится в прямой зависимости от нуклеофильности илида:



Введение электронодонорных заместителей в фенильные группы у атома фосфора увеличивает, а электроноакцепторных уменьшает скорость первой стадии реакции Виттига. В то же время скорость второй стадии — разложения промежуточного продукта присоединения и элиминирования фосфиноксида замедляется с введением электронодонорных групп к атому фосфора. В этом случае электронодонорные группы у фосфора создают неблагоприятный для образования олефина эффект. Например, реакция триметилфосфоний метилица и бензофенона, как обнаружено Виттигом, останавливается на стадии образования бетайна (IV), который распадается на 1,1-дифенилэтилен и триметилфосфиноксид только после кипячения в ТГФ в течение трех дней. Для сравнения можно отметить, что трифенилфосфоний метилид с бензофеноном сразу почти с количественным выходом дает 1,1-дифенилэтилен [1, 15]:



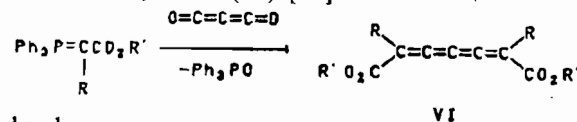
Еще более устойчив бетайн, полученный из *трис* (морфолинамино) фосфинметилица и бензальдегида, который не разлагается на фосфиноксид и алкен даже при нагревании до 180 °С [16]. При взаимодействии *трис* (*n*-метоксифенил) фосфоний метилица и бензальдегида Виттигом не обнаружен в продуктах реакции олефин, а выделен только бетайн (V) с выходом около 70 % [17, 18]:



Нужно отметить, что влияние электроотрицательных заместителей у атома фосфора на вторую стадию реакции Виттига, а также на устойчивость промежуточных продуктов присоединения илидов к карбонильным соединениям не однозначно. Так, введение к атому фосфора высокоэлектроотрицательных атомов галогенов, например атома фтора, настолько увеличивает устойчивость оксафосфетанов, что их удается очищать перегонкой в вакууме (см. гл. 6) [19].

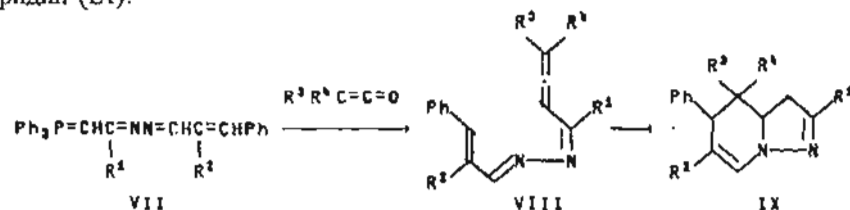
2.1.2. ВЛИЯНИЕ НА РЕАКЦИЮ СТРОЕНИЯ КАРБОНИЛЬНОГО СОЕДИНЕНИЯ

Илиды фосфора без осложнений олефинируют карбонильные соединения различного строения. В реакцию Виттига вводили алифатические и ароматические альдегиды, ненасыщенные алифатические и ариалифатические альдегиды, алифатические и ароматические кетоны, различные смешанные предельные и непредельные алкиларилкетоны, тиокетоны, кетены, изоцианаты, эфиры, амиды, илиды и ангидриды карбоновых и угольных кислот. Известна также реакция фосфорилидов с недооксидом углерода, протекающая с образованием кумуленов (VI) [20]:



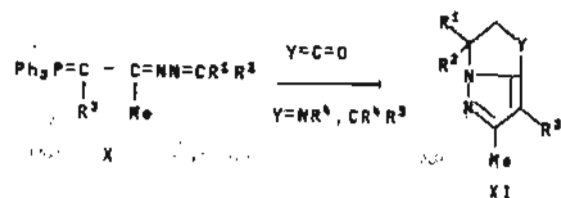
Реакция фосфорилидов с кетенами и изоцианатами, открытая Штаудингером 70 лет тому назад, до сих пор успешно используется в органическом

синтезе. Швейцер и сотр. [21] с помощью реакции фосфорилида (VII) с кетенами разработали общий метод синтеза 4,5-дигидропиразол [1,5-а] пиридинов. Предполагают, что реакция протекает через образование аллена (VIII), который в результате [2+3]-циклоприсоединения дает пиразолпирин (IX):

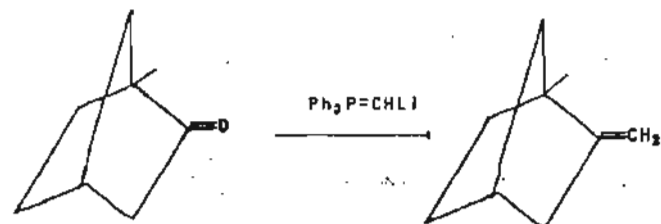


$R^1 = \text{Me}, \text{Ph}; R^2 = \text{H}, \text{Me}; R^3 = \text{H}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{PhCH}_2, \text{OPh}; R^4 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}.$

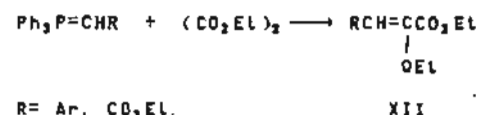
Аналогично реакцией илидов (X) с кетенами получены производные 4,5-дигидропиразоло [1,5-а]-изохинолинов, а с изоцианатами производные пиразоло [5, 1e] 1,4-оксазинов, 4,3-дигидропиразоло [5, 1v] хинолинов, а также 2,3-дигидро-1Н-имидазоло [1, 2в]-пиразол-2-онов [22]:



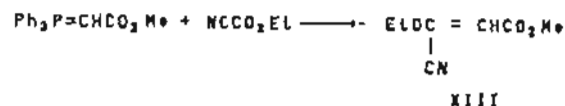
Активность карбонильных соединений по отношению к илидам в зависимости от их электрофильности, изменяется следующим образом: кетены > альдегиды > кетоны > эфиры и амиды карбоновых кислот. Введение более электроноакцепторных заместителей в *пара*-положение производных бензальдегида увеличивает их активность по отношению к фосфорилидам [23–25]. Стерически затрудненные альдегиды малоактивны в реакции Виттига с илидами, а стерически затрудненные кетоны взаимодействуют с илидами с большим трудом или не реагируют. Например, стерически затрудненный кетон — фенхон удалось проолефинировать только с помощью гиперактивного илида, как об этом сообщил Кори [26]:



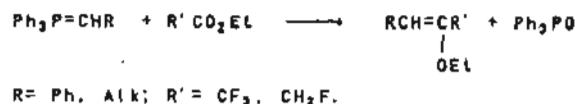
Малоактивны по отношению к фосфорилидам амиды и эфиры карбоновых кислот, которые лишь с большим трудом вступают в реакцию Виттига. Олефинирование производных карбоновых кислот можно осуществить лишь повышая нуклеофильность фосфорилидов или электрофильность самих карбонильных соединений, вводя в них электроноакцепторные заместители. Так, сравнительно легко вступает в реакцию Виттига со стабилизированными илидами этилосалат. Выходы образующихся при этом винил-эфиров (XII) 21–67 %, соотношение изомеров *E:Z* 6–20:1 [27]:



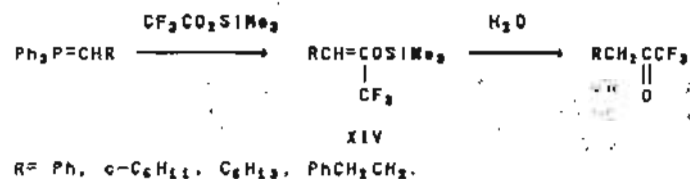
Высокую активность по отношению к фосфорилидам в реакции Виттига проявляет цианэтилформиат. Электроноакцепторная цианогруппа в такой степени повышает электрофильность сложноэфирной группировки, что даже со стабилизированными алкоксикарбонилметилидами выходы виниловых эфиров достигают 60–85 % [28]:



Легко реагируют с илидами эфиры фторзамещенных карбоновых кислот, особенно высокую активность показывают эфиры трифторуксусной кислоты, электрофильность которых усилена электроноакцепторной трифторметильной группой. Выходы выделенных и очищенных виниловых эфиров достигают 65–82 % [29]:



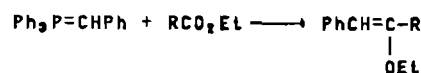
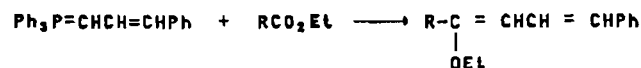
Реакция силиловых эфиров трифторуксусной кислоты с активными илидами при кипячении в бензоле приводит к образованию енолсилиловых эфиров (XIV), выходы которых в большинстве случаев вполне удовлетворительные. Гидролиз силиловых эфиров (XIV) дает фторсодержащие кетоны [30]:



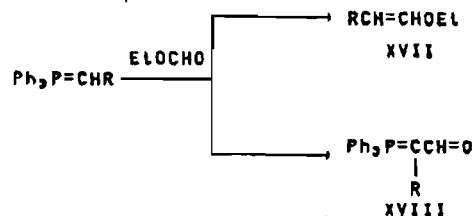
Получение енолсилилированных эфиров (XIV). В трехгорлую колбу в атмосфере азота вводят 0,05 моль соли фосфония, 0,05 моль амида натрия и 15 мл бензола, а так-

же 0,001 моль гексаметилдисилазана. Смесь при перемешивании нагревают до кипения. Когда выделение аммиака завершится прибавляют 150 мл бензола. Оставляют смесь на 30 мин, чтобы дать осесть осадку. Переносят раствор в другую колбу и добавляют по каплям триметилсилиловый эфир до обесцвечивания раствора. Кипятят 1–4 ч, растворитель упаривают, прибавляют пентан, фильтруют трифенилфосфиноксид. Упаривают пентан, остаток фракционируют в вакууме.

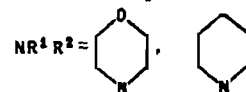
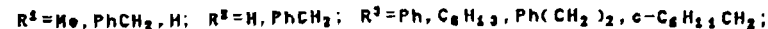
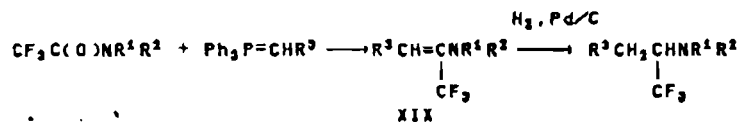
Бензилиды, а также аллилфосфониевые илidy вступают в реакцию Виттига с активными эфирами карбоновых кислот $[R=H, CO_2Et, CH(OEt)_2]$. Наиболее высокие выходы виниловых эфиров (XV, XVI) (67–91 %) получены, когда $R=H$ или CO_2Et [28]:



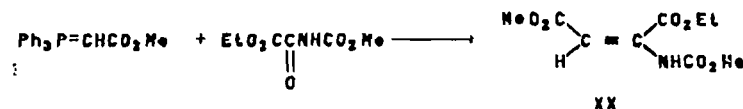
В зависимости от условий проведения реакция илidy с эфирами карбоновых кислот может приводить к образованию либо новых C-ацилированных илidy, либо олефинов. Так, Ле Корре показано, что нестабилизированные илidy ($R=ALK$) реагируют с этил формиатом при комнатной температуре с образованием кетоиля (XVIII), а при $-78^\circ C$ – винилэфира (XVII), хотя и с низким выходом. В то же время стабилизированные илidy ($R=Ph, CO_2Et$) с этилформиатом образуют виниловые эфиры (CXVII) с выходом около 90 % [31]:



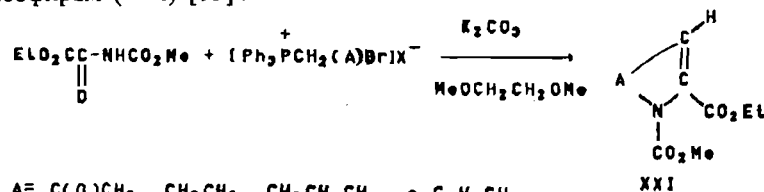
Известно немного примеров реакции Виттига фосфорилидов с амидами карбоновых кислот, вероятно по причине их низкой электрофильности. В реакцию Виттига вступают лишь очень активные илidy, содержащие у α -атома углерода электроакцепторные заместители, в частности трифторметильную или алкоксикарбонильную группы. Например, нагреванием в ТГФ или бензоле трифторацетамидов с нестабилизированными или полустабилизованными илidy получены 1-трифторэтиленамины (XIX), которые затем восстанавливали до 1-трифторметилалкиламинов [32]:



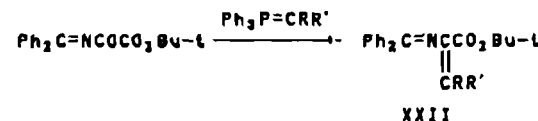
Этил-N-карбометоксиоксамат олефинируется трифенилфосфоний карбометоксиметилидом с образованием производного непредельной α -аминокислоты (XX):



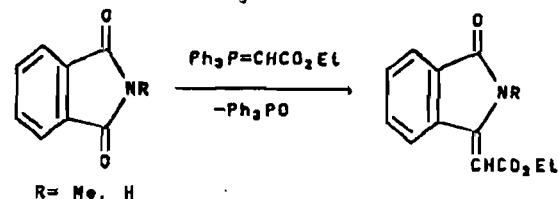
В то же время реакция N-карбометоксиоксамата с ω -галогеналкилидами сопровождается гетероциклизацией и приводит к циклическим α -дегидро- α -аминоэфирам (XXI) [33]:



Конденсация фосфорилидов с *трет*-бутил N-(дифенилметил)оксаматом дает 2-аза-1,3-диены (XXII) [34]. Соединение (XXII) восстанавливали цианборгидридом натрия до производных α -аминокислот:

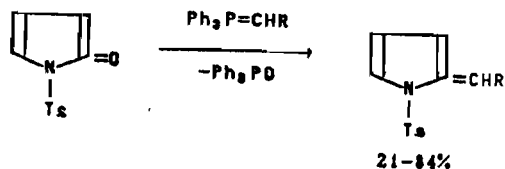
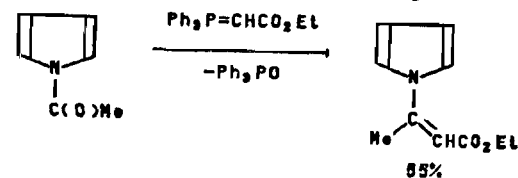


Пристальное внимание привлекла к себе реакция фосфорилидов с имидами карбоновых кислот, которая, как показано, протекает с образованием продуктов олефинирования [35]. Например, имиды фталевой кислоты олефинируются по одной карбонильной группе трифенилфосфоний карбометоксиметилидом с образованием соответствующих олефинов с удовлетворительным выходом:



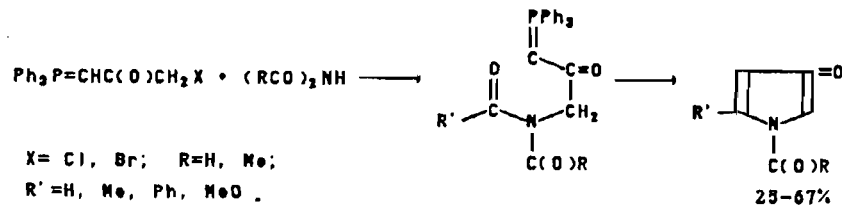
Имиды карбоновых кислот сравнительно малоактивны по отношению

к стабилизированным фосфорилидам, вследствие чего реакцию приходится проводить при нагревании до 140–180 °С. Тем не менее выходы олефинов в большинстве случаев достигают 50–80 % [37–38]:

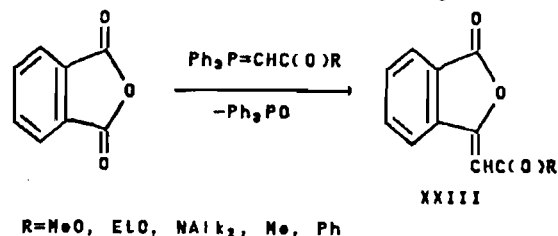


$R = \text{C(=O)Ph}, \text{C(=O)Me}, \text{CN}, \text{CO}_2\text{Et}.$

Описаны примеры внутримолекулярной реакции Виттига с имидами карбоновых кислот. Например, Флитчем [38, 39], исходя из симметричных имидов карбоновых кислот и трифенилфосфоний α -галогенацетилметилидов, через стадию образования N-алкилированного фосфорилида, с удовлетворительными выходами получены N-ацил-3-гидрокси-2-пирролы:



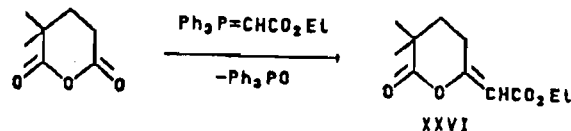
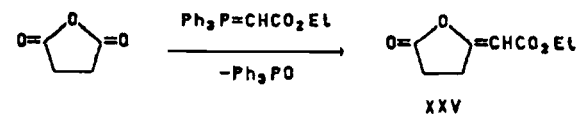
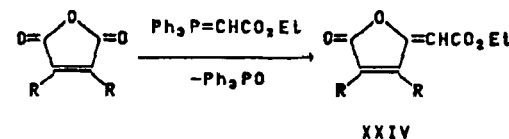
Реакция между циклическими ангидридами и стабилизированными фосфорилидами ведет к образованию енол-лактонов (XXIII). Выходы енол-лактонов около 60 %, причем соотношение *Z*- и *E*-изомеров зависит от строения илидов и условий проведения реакции [40–42]:



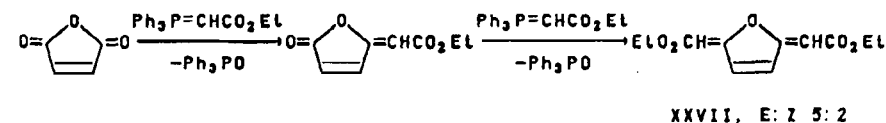
При нагревании до 100–120 °С алкоксикарбонилметилиды и диалкиламидокарбонилметилиды дают *E*-изомеры лактонов, а ацилметилиды – пре-

имущественно *Z*-изомеры. Между тем при 40 °С во всех случаях в основном образуются *E*-изомеры (табл. 1).

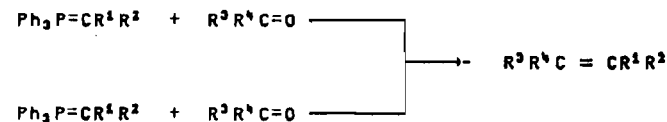
В реакцию с илидами вводили ангидриды сукциновой, малеиновой, фталевой, глутаровой кислот. При этом преимущественно получали *E*-изомеры лактонов (XXIV–XXVI), выходы которых достигали 70–98 % [43–46]:



При избытке фосфорилида циклические ангидриды могут олефинироваться и по второй карбонильной группе с образованием бис-олефинов (XXVII):



Варьирование структуры карбонильного соединения часто позволяет преодолеть ограничения связанные с выбором структуры илидного компонента, так как для синтеза любого олефина по реакции Виттига можно изменять заместители у илидного и карбонильного атомов углерода:

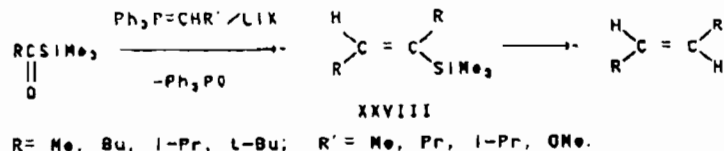


Введение в карбонильное соединение групп, которые можно затем из олефина удалять, создает интересные возможности. Так, реакция нестабилизированных илидов в присутствии солей лития при низкой температуре

Таблица 1. Стереохимия реакции фосфорилидов $\text{Ph}_3\text{P=CHC(=O)R}$ с фталевым ангидридом [40]

R	Соотношение изомеров Z:E (XXIII)	
	100–120 °С	40 °С
EtO	1:10	2:9
Ph	4:1	1:10
Me	10:1	2:5

с алифатическими производными ацилсиланов дает *Z*-1,2-дизамещенные винилсиланы (XXVIII) с очень высокой, выше 96 % стереоселективностью. Триметилсилильную группу можно удалять действием ацетилхлорида в ацетонитриле, что дает стереохимически чистые олефины [47, 48]:



Эта реакция была использована для синтеза *E*-11-гексадецен-1-ол ацетата (XXIX), являющегося половым аттрактантом *Brachmia macroscopa*. Стереохимическая чистота продукта не ниже 99 %.

2.1.3. ВЛИЯНИЕ НА РЕАКЦИЮ ВИТТИГА ТЕМПЕРАТУРЫ, ДАВЛЕНИЯ И СРЕДЫ

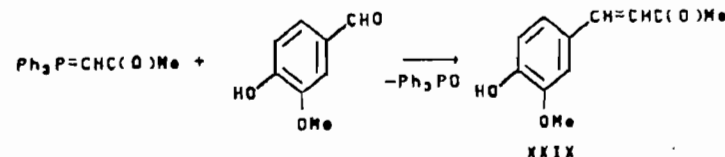
На реакцию Виттига влияют температура, давление, природа растворителя, наличие растворенных солей, особенно галогенидов лития. Выбор растворителя для проведения реакции Виттига зависит от характера ильда. Реакцию Виттига можно проводить в растворителях различной полярности, начиная от гексана и бензола вплоть до таких высокополярных, как диметилформамид и диметилсульфоксид. Природа растворителя имеет огромное значение, если в результате реакции Виттига образуются *Z*- и *E*-изомеры олефинов, так как соответствующим подбором растворителя можно направлять реакцию в сторону преимущественного образования или *Z*-, или *E*-изомеров. Детально влияние природы растворителя, а также находящихся в растворе солей на стереохимию реакции Виттига обсуждено в следующем разделе. Температура, при которой проводится реакция Виттига, также должна учитываться. Если нестабилизированные ильды реагируют с карбонильными соединениями легко, то реакцию проводят в мягких условиях. Например, трифенилфосфоний бензилид и бензальдегид за 5 мин при 10 °C с выходом 78 % образуют стильбен [49].

В то же время стабилизированные ильды, в связи с их пониженной нуклеофильностью, вступают в реакцию Виттига в более жестких условиях. Трифенилфосфоний карбоэтоксиметилид вступает во взаимодействие с циклогексаном только при 100 °C и дает этиловый эфир циклогексиденуксусной кислоты с выходом 60 % [50]. Трибутилфосфоний флуоренилид при кипячении с 4,4'-динитробензофеноном в хлороформе за 3 ч дает олефин с выходом 15 %, а за 24 ч — с выходом 93 % [51].

Важное значение имеет давление, при котором проводят реакцию Виттига. Исаак и сотр. [52] вычислили активационные объемы ΔV^\ddagger реакции фосфорилидов с карбонильными соединениями с помощью кинетических

измерений. Величины ΔV^\ddagger имеют отрицательные значения и изменяются от -20 до -30 см³/моль в зависимости от природы растворителя. На этом основании сделан вывод, что при повышении давления скорость реакции должна возрастать, причем оптимальным для ускорения реакции Виттига является давление 10 кбар.

Ноненмахер и сотр. [53] подтвердили, что скорость реакции Виттига стабилизированных ильдов при повышении давления возрастает и выходы олефинов увеличиваются

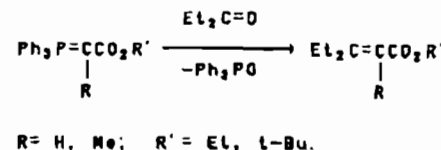


Выходы олефина (XXIX) при взаимодействии трифенилфосфоний ацетилметилида с 3-метокси-4-оксibenзальдегидом при 27 °C за 6 ч в зависимости от давления изменялись следующим образом:

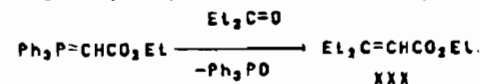
p, кбар:	1,3	3	5	9	10
Выход, %	17	23	24	61	65

На соотношение *Z*- и *E*-изомеров давление большого влияния не оказывало. При его увеличении лишь незначительно увеличивалось содержание *E*-изомера олефина.

Реакции ильдов с карбонильными соединениями, которые не идут при обычном давлении, протекают при более высоком давлении. Исаак и сотр. [52] исследовали реакцию трифенилфосфоний карбоалкоксиялкилидов с различными кетонами при 9–10 кбар и обнаружили, что выходы три- и тетра-замещенных этиленов значительно выше, чем при 1·10³ ГПа:

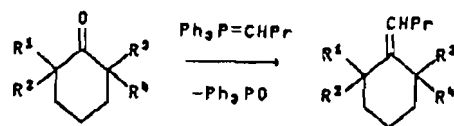


Реакция трифенилфосфоний карбоэтоксиметилида с диэтилкетон, которая практически совсем не протекала при обычном давлении даже при кипячении в ксилоле, при давлении 9 кбар и температуре 50 °C привела к образованию олефина (XXX) с выходом 70 % [54]



Даубен и Такасуги [55] исследовали реакцию Виттига трифенилфосфоний бутилида с различными стерически затрудненными циклогексанонами. В зависимости от стерического влияния заместителей у карбонильной груп-

пы давление повышали от 7 до 15 кбар при постоянной температуре 40 °С. Во всех случаях за исключением 2,2,6,6-тетраметилциклогексанона и фенона достигнуты выходы от 45 до 60 %, тогда как при обычном давлении реакция не протекает.



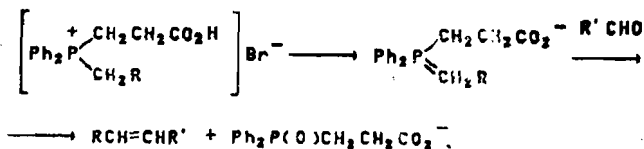
В некоторой степени высокое давление аналогично повышению температуры. Оно особенно удобно, когда реакцию нельзя проводить при повышенной температуре, а при обычной температуре она не происходит.

2.2. ПРЕПАРАТИВНАЯ ХИМИЯ РЕАКЦИИ ВИТТИГА

Техника проведения реакции Виттига очень проста. На полученный тем или иным образом фосфорилид действуют карбонильным соединением и после окончания реакции выделяют и очищают продукты, которые состоят главным образом из олефина и трифенилфосфиноксида. За ходом реакции можно наблюдать при помощи ИК-, ЯМР-спектров или хроматографии. Обычно используют тонкослойную хроматографию, контролируя, например, исчезновение пятна, соответствующее карбонильному соединению. В этом случае появляется возможность контролировать и стехиометрию исходных соединений, так как не всегда удается точно определить концентрацию фосфорилида, который получают в растворе без выделения и очистки. Для контроля можно использовать также газовую и высокоэффективную жидкостную хроматографию. Для выделения и очистки продуктов реакции, особенно если получают большие молекулы, используют препаративную колоночную хроматографию. Трифенилфосфиноксид обычно высаждают из реакционной смеси петролейным эфиром или гексаном. В некоторых случаях таким образом не удается полностью добиться отделения фосфиноксида, поэтому приходится использовать хроматографию.

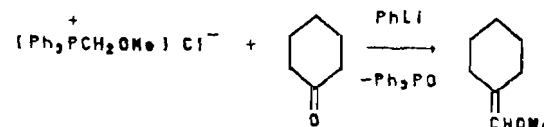
Для облегчения отделения фосфиноксида в бензольные кольца у атома фосфора вводят диалкиламиногруппы. После обработки соляной кислотой *трис* (4-диалкиламинофенил) фосфиноксид утрачивает способность растворяться в углеводородах [56].

Получение фосфорилидов на основе β-дифенилфосфинопропионовой кислоты, а не трифенилфосфина, ведет в результате реакции Виттига к фосфиноксидам, которые легко растворимы в воде и не растворимы в углеводородах, что облегчает их отделение от олефина [57]:



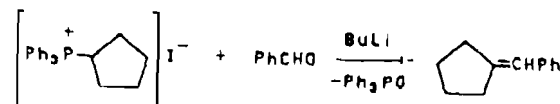
О препаративных особенностях проведения реакции Виттига дают представление изложенные ниже методики типичных синтезов.

Метоксиметиленилциклогексан



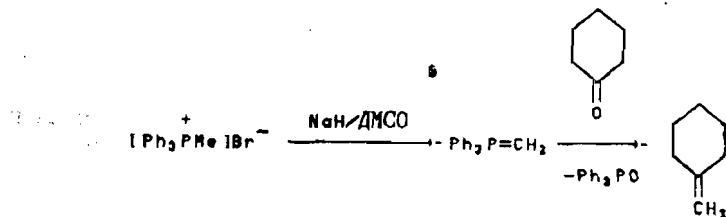
К суспензии 21,25 г (62 ммоль) метоксиметилтрифенилфосфоний хлорида в 200 мл абсолютного эфира прибавляют в инертной атмосфере при комнатной температуре раствор 60 ммоль фениллития в эфире. Через 10 мин смесь охлаждают до -30 °С и по каплям прибавляют 5,88 г (60 ммоль) циклогексанона в 10 мл эфира. Смесь оставляют на 15 ч при комнатной температуре, после чего трифенилфосфиноксид отфильтровывают. Растворитель упаривают, остаток перегоняют под пониженным давлением. Получают 5,4 г (71 %) продукта, т. кип. 74 °С (60 гПа) [58].

Бензилиденциклопентан



К 18,3 г (40 ммоль) трифенилциклопентилфосфоний иодида в 60 мл абсолютного эфира добавляют в атмосфере азота 40 ммоль бутиллития. Перемешивают 2 ч, образуется темнокрасный трифенилфосфоний циклопентилид. Смесь охлаждают и по каплям прибавляют раствор 4,3 г (40,5 ммоль) бензальдегида в 10 мл абсолютного эфира. Смесь оставляют на 10 ч при 30 °С. Прозрачный раствор отделяют декантацией от трифенилфосфиноксида, промывают 3 раза по 20 мл 40 %-го водного раствора бисульфита, затем водой до нейтральной реакции. Раствор высушивают хлоридом кальция, эфир отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 4,1 г (85 %) бензилиденциклопентана, т. кип. 123–124 °С (20 гПа) [59].

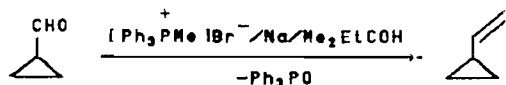
Метиленилциклогексан



Гидрид натрия (0,1 моль, 55 %-я суспензия в минеральном масле) промывают несколько раз пентаном для удаления минерального масла. Затем колбу с гидридом натрия заполняют инертным газом и вводят 50 мл ДМСО. Смесь нагревают при 75–80 °С в течение 45 мин до прекращения выделения водорода. Полученный раствор

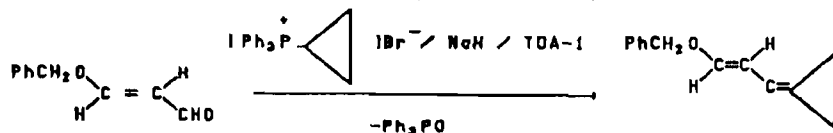
диметилнатрия в ДМСО охлаждают в бане со льдом и добавляют 35,7 г (0,1 моль) метилтрифенилфосфоний бромида в 100 мл теплого ДМСО. Получают раствор илида, окрашенный в темнокрасный цвет. Через 10 мин к илиду прибавляют 10,8 г (0,11 моль) свежеперегнанного циклогексанона и реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин, после чего в вакууме в ловушку охлажденную до -70°C отгоняют метилениклогексан. Выход 8,1 г (86,3 %), т. кип. 42°C (13 гПа) [60].

В некоторых случаях для генерирования фосфорилидов удобно использовать *трет*-амилат натрия. Эта методика получила название "Кония-Даубена модификация реакции Виттига". Например, этим способом Цунода и Гудлицки [61] получили винилциклопропан высокой степени чистоты. Реакцию проводили в мезитиле, чтобы легко было отогнать от него легкокипящий продукт реакции:



Винилциклопропан [61]. В 80 мл безводного мезитилена суспендируют 25,5 г (0,0714 ммоль) метилтрифенилфосфоний бромида. Добавляют раствор свежеполученного *трет*-амилата натрия (42,8 мл, 2,0 моль/л раствора). Смесь перемешивают 30 мин при комнатной температуре и прибавляют 2,5 г (0,0357 моль) циклопропилальдегида в 10 мл мезитилена. Реакционную смесь кипятят 2 ч под аргоном, затем охлаждают, переносят в перегонную колбу с колонкой длиной 40 см и отгоняют винилциклопропан, охлаждая приемник сухим льдом. Выход 1,51 г (62,9 %), т. кип. $38-39,5^{\circ}\text{C}$. Чистота продукта выше 99 %.

Некоторые вещества катализируют реакцию Виттига. Стаффорд и Мак Мюри [63] обнаружили, что выходы олефинов полученных по реакции Виттига возрастают при добавлении в среду межфазного катализатора ТДА-1 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$. Так, β -бензилоксиакролеин реагирует с суспензией гидрида натрия и циклопропилтрифенилфосфоний бромида в ТГФ в присутствии ТДА-1 с образованием бензилоксипропенилидена циклопропана с выходом 83 %, тогда как в отсутствие ТДА-1 реакция не идет:

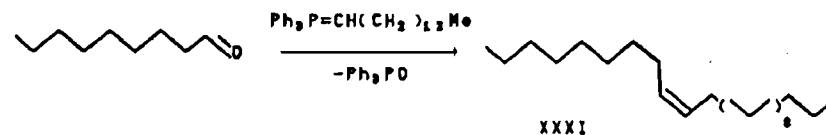


В настоящее время разработаны различные усовершенствованные методы проведения реакции Виттига. Некоторые из них вполне приемлемы для промышленности: реакция Виттига в двухфазных гомогенных и гетерогенных системах или на полимерных носителях.

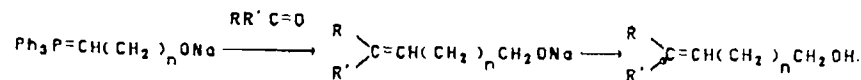
2.2.1. БЫСТРОРАСТВОРИМЫЕ ИЛИДНЫЕ СМЕСИ

Полезным усовершенствованием солевого метода синтеза илидов являются предложенные Шлессером быстрорастворимые илидные смеси (Instant-ylid

method) [64-64]. Состоящие из порошков амида натрия и фосфониевой соли быстрорастворимые илидные смеси хорошо сохраняются в плотно закрытой посуде и легко дозируются. В отсутствие растворителя взаимодействие амида натрия и алкилфосфониевых солей не происходит. Однако при добавлении эфира к смеси фосфониевой соли ($\text{pK}_a \sim 20$) и амида натрия ($\text{pK}_a \sim 40$) протекает быстрая реакция, сопровождающаяся выделением аммиака и практически количественным образованием фосфорилида. Фосфониевые соли, содержащие функциональные группы умеренной активности (хлорметил, метоксиметил, метилмеркаптометил, 2-пиколинметил), хорошо сохраняются в смеси с амидом натрия и в отсутствие органического растворителя в реакцию с ним не вступают. Быстрорастворимые илидные смеси позволяют получать свободные от солей илиды, которые при взаимодействии с альдегидами дают олефины с высоким содержанием *Z*-олефина. Например, этим способом Моисеенков и Шлессер [66] получили феромон домашней мухи "Мускалур" (XXXI) с выходом 81 % и соотношением *Z*- и *E*-изомеров 97,5:2,5:



В то же время фосфониевые соли, содержащие гидрокси- и аминогруппы в смеси с амидом натрия, неустойчивы и при хранении легко изменяются. Обойти это препятствие удастся покрытием частиц амида натрия парафином. Твердые смеси ω -гидроксиалкилтрифенилфосфониевых солей и парафинированного амида натрия хорошо сохраняются и при добавлении ТГФ в течение нескольких минут дают раствор фосфорилида. При взаимодействии 1 экв. фосфониевой соли с 2 экв. амида натрия с количественным выходом образуется трифенилфосфоний ω -натрийоксидоалкилид, который затем вступает в реакцию Виттига с альдегидами и кетонами, давая алкеноляты и после гидролиза алкенолы [64]:



Данный метод позволяет значительно упростить защиту гидроксильных или аминогрупп, в частности избежать их защиты ацетальными функциями. Кроме того в значительной степени облегчается выделение продуктов, так как парафин и трифенилфосфиноксид легко отмываются от натрийалкоголя углеводородными растворителями. Представляет интерес высокая стереоселективность получения алкенолов (соотношение *Z*- и *E*-изомеров 98:2).

Z-6-тетрадецин-1-ол. Для приготовления смеси можно использовать амид натрия, имеющийся в продаже, содержащий не более 10 % гидроксида натрия. Рекомендуется добавлять 2-20 % амида калия, что ускоряет образование илида.

В инертной атмосфере смешивают 2,1 моль (80 г) измельченного амида натрия с 160 г расплавленного парафина при 65 °С в круглодонной колбе. Через 10 мин перемешивания на магнитной мешалке суспензию охлаждают на бане с сухим льдом и тщательно измельчают в ступке. Затем пропарафиненный амид натрия смешивают с 1,0 моль (460 г) 6-гидроксигексилтрифенилфосфоний бромида (можно использовать роторный испаритель). Получают хорошо сохраняющийся, готовый к применению быстрорастворимый илидный реагент.

В трехгорлой колбе к 25 ммоль (67 мл, 17,5 г) этого реагента прибавляют 100 мл ТГФ и перемешивают 30 мин при 25 °С. Затем раствор охлаждают до -80 °С и прибавляют 25 ммоль октанала. Через 15 мин смесь нагревают до 25 °С, разбавляют 100 мл пентана и отделяют с помощью центрифугирования нерастворимый осадок. Суспензию промывают еще раз смесью пентана и хлористого метилена (100 мл). Затем добавляют 50 мл эфира и 10 мл воды. Эфирный слой сушат сульфатом кальция, упаривают и остаток перегоняют. Выход 3,9 г (73 %), т. кип. 87–90 °С (10⁻⁴ Па).

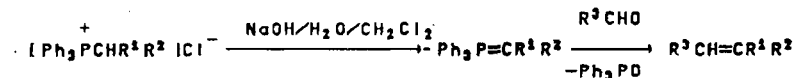
2.2.2. РЕАКЦИЯ ВИТТИГА В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Прогрессивным усовершенствованием реакции Виттига является ее проведение в условиях межфазного катализа [68–80]. Использование этого способа позволяет отказаться от применения таких сильных оснований как бутиллитий, гидрид натрия, амид натрия. Замена их водными растворами едких щелочей дает возможность упростить технику проведения реакции. Очевидно проще проводить реакцию с концентрированным водным раствором едкой щелочи, чем с бутиллитием.

Особенностью получения илидов из фосфониевых солей в межфазных условиях является успешное протекание реакции в отсутствие какого-либо дополнительного катализатора. Соли фосфония, являющиеся реагентами в этой реакции, одновременно выполняют роль эффективных агентов межфазного переноса. Однако и в присутствии межфазного катализатора (четвертичные аммониевые соли) реакцию Виттига также проводят. При дегидрогалогенировании солей фосфония перенос протона происходит на границе раздела фаз, после чего илид растворяется в органическом растворителе, где вступает в реакцию Виттига или какую-нибудь другую реакцию.

При получении нестабилизированных илидов в условиях межфазного катализа имеется возможность их гидролиза с образованием фосфиноксидов. Однако в присутствии карбонильного соединения фосфоририд вступает с ним в реакцию в первую очередь. В этом случае влияние гидролиза фосфориридов сильно уменьшается.

Меркль [75] показал, что при дегидрохлорировании фосфониевых солей 50 %-м водным раствором едкого натра в дихлорметане в качестве органического растворителя образуются фосфоририды, вступающие в реакцию с бензальдегидом с выходами олефинов 30–50 %:



R¹, R² = H, Me, Ph; R³ = Ar.

Выходы олефинов существенно повышаются (до 60–88 %), когда у α-атома углерода находится хотя бы слабый акцептор электронов, например, фенильная группа.

Синтез *цис*- и *транс*-изомеров стильбена. К смеси 2,06 г бензальдегида, 7,86 г бензилтрифенилфосфоний хлорида и 10 мл дихлорметана при интенсивном перемешивании добавляют 10 мл 50 %-го гидроксида натрия. Через 30 мин органический слой отделяют, промывают водой, сушат хлоридом кальция. Затем упаривают растворитель, добавляют 15 мл спирта и охлаждают льдом. Отделяют кристаллический *транс*-стильбен. Выход 1,2 г (33 % от теории), т.пл. 123–124 °С.

Из фильтрата выделяют *цис*-стильбен. Выход 1,7 г (47 %), т. кип. 60–62 °С (1 Па) [75].

Межфазный катализ можно применять для генерирования трифенилфосфоний алкилидов. При проведении реакции алкилтрифенилфосфониевых солей с ароматическими альдегидами в водно-бензольном щелочном растворе достигнуты высокие, а с алифатическими альдегидами удовлетворительные выходы олефинов (табл. 2) [78]:

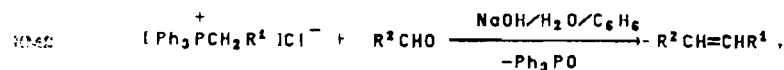


Таблица 2. Условия проведения и выходы реакции Виттига в межфазных условиях [78]

R ¹	R ²	X	Время реакции, ч	Температура, °С	Выходы, %
H	Ph	I	24	40* ¹	99
H	4-ClC ₆ H ₄	I	24	24* ¹	95
H	4-MeC ₆ H ₄	I	44	24* ¹	95
H	4-MeOC ₆ H ₄	I	44	24* ¹	38
H	C ₇ H ₁₅	I	48	24* ¹	73
H	α-Фурил	I	90	24* ¹	63
H	PhCH=CH	I	90	24* ¹	68
Ph	Ph	Cl	24	24* ¹	81
Ph	C ₇ H ₁₅	Cl	5	24* ¹	82
Ph	PhCH=CH	Cl	44	24* ¹	71
CH ₂ =CH	Ph	Cl	0,5	24* ²	60
CH ₂ =CH	C ₇ H ₁₅	Cl	0,5	24* ²	60
Me	Ph	Br	24	24* ²	46
C ₅ H ₁₁	Ph	Br	24	24* ³	46

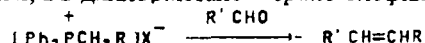
*¹ – Концентрация щелочи 5 моль/л.

*² – Концентрация щелочи 0,5 моль/л.

*³ – Концентрация щелочи 1,5 моль/л.

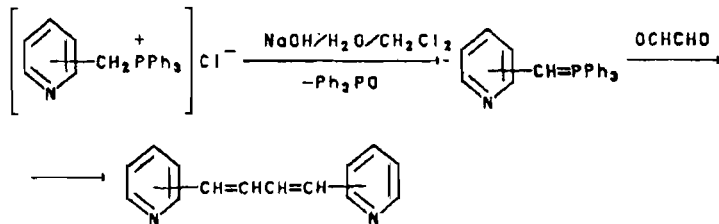
Общий метод проведения реакции Виттига [78]. Смесь 3 ммоль алкилтрифенилфосфоний галогенида, 1,5 ммоль альдегида, 3 мл бензола, 9 мл водного раствора щелочи* перемешивают несколько дней (24–90 ч) при комнатной температуре. За ходом реакции наблюдают при помощи тонкослойной хроматографии до полного расходования альдегида. Бензольный экстракт содержит олефин и фосфиноксид, которые разделяют обычными способами (табл. 2).

В качестве катализатора межфазного перехода при проведении реакции Виттига в двухфазной системе предложен полиэтиленгликоль. В результате достигнуты выходы олефинов 70–95 %, соотношение *Z*- и *E*-изомеров 1–1,3:1 [76]. На соотношение *Z*- и *E*-изомеров олефинов, образующихся в результате реакции Виттига в межфазных условиях, влияет растворитель, особенно при генерировании нестабилизированных илдов. Например, реакция этилтрифенилфосфоний галогенидов с альдегидами в присутствии поташа и каталитических количеств краун-эфира в ТГФ дает преимущественно *цис*-олефины, а в дихлорметане — *транс*-олефины (табл. 3) [79]:



R = Ph, Me, CO₂Me; R' = Ph, 4-MeOC₆H₄; X = Br, I.

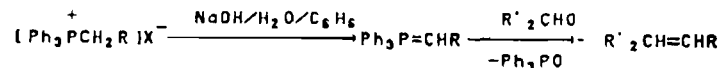
Генерирование фосфорилидов аналогичным методом из пиридилметил- и хинолилметилфосфониевых солей в системе состоящей из 50 %-го водного раствора едкого натра и хлористого метилена позволило ввести их в реакцию с 40 %-м водным раствором глиоксаля и получить с хорошими выходами 1,4-дипиридил- и 1,4-дихинолилбутadiены—1,3 [80].



Исследование влияния соотношений реагентов и температуры на реакцию Виттига в водно-бензольном щелочном растворе показало, что наиболее высокие выходы олефинов, достигавшие 95–99 %, получены при проведении реакции при комнатной температуре в течение одного или нескольких дней.

Реакцию проводили при перемешивании гетерогенной смеси алкилтрифенилфосфоний галогенида (3 ммоль), альдегида (1,5 ммоль) в 3 мл бензола и 3 мл 50 %-го водного едкого натра. Бензольные экстракты содержали олефин и трифенилфосфиноксид [78]:

* Концентрация щелочи зависит от типа фосфониевой соли: для метилтрифенилфосфоний галогенида используют 5н. NaOH, для бензил- или пропилтрифенилфосфоний бромидов — 15н. NaOH.

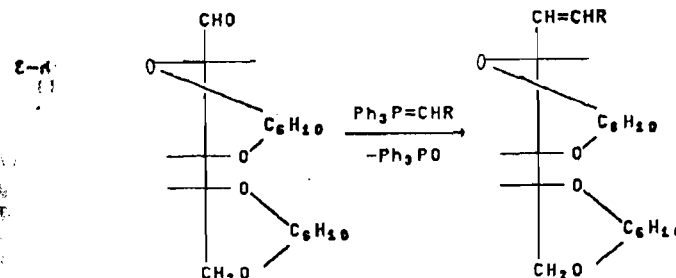


R = H, Ph, CH₂=CH₂; R' = Ph, 4-ClC₆H₄, C₇H₁₅, PhCH=CH.

С высокими выходами осуществлено олефинирование в межфазных условиях альдоизомеров моносахаридов. Фосфорилиды генерировали из фосфониевых солей с катализатором ТЭБАХ в системе бензол — 50 %-й гидроксид натрия (выходы 75–85 %) или в системе бензол–ДМСО–K₂CO₃ (выходы 45–65 %) [82]:

Таблица 3. Влияние растворителя на соотношение *цис*- и *транс*-изомеров олефина в условиях межфазного катализа реакции Виттига [79]

R	R ¹	Растворитель	Соотношение <i>цис</i> : <i>транс</i> изомеров олефинов	Общий выход, %
Ph	Ph	ТГФ	22:78	96
		CH ₂ Cl ₂	30:70	97
Ph	Me	ТГФ	85:15	96
		CH ₂ Cl ₂	22:78	93
Et	Ph	ТГФ	25:75	82
		CH ₂ Cl ₂	46:54	82



R = нафтил-1, 4-O₂NC₆H₄CH = CH, 1-метилбензоилидазолил-2, бензоилидазолил-2, 1,5-диметилбензоилидазолил-2, 1-метил-5-нитробензоилидазолил-2.

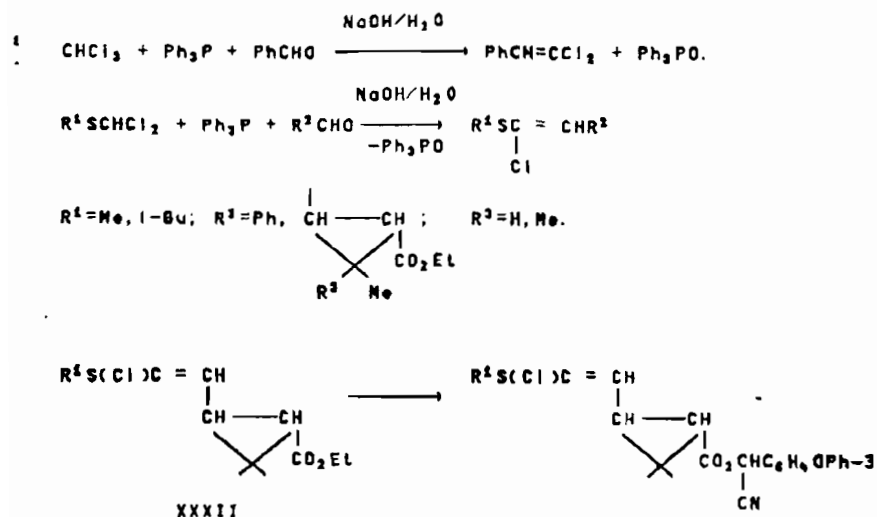
В межфазных условиях удобно проводить олефинирование водорастворимых альдегидов (формальдегида, глиоксаля) [80, 81]. В системе вода–хлороформ–Na₂CO₃ осуществлен синтез 2-винил-бензимидазола из формальдегида и соответствующей фосфониевой соли [80].

В системе бензол–25 %-й NaOH–ТЭБАХ проведена реакция метилтрифенил- и бензилтрифенилфосфониевых солей с ферроценальдегидом, позволявшая получить с выходами 80–85 % винилферроцен, а также фенилвинилферроцен, в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров [83].

Предложен упрощенный способ проведения реакции Виттига в межфазных условиях с ароматическими альдегидами, позволивший получить олефины, содержащие 70–84 % *Z*-изомера [84].

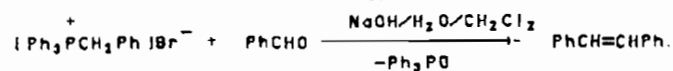
Обработка смеси полигалогенметанов, трифенилфосфина и альдегидов концентрированными водными щелочами в условиях межфазного катализа дает соответствующие продукты олефинирования реакции Виттига. Предполагают, что реакция протекает через образование карбенов. Этим спо-

собом получены различные циклопропановые производные, в частности производные хризантемовой кислоты (XXXII), которые затем превращали в пиретроиды этерификацией циано(м-феноксифенил)метанолом [85]:



2-Метилтио-2-хлорстирол [85]. По каплям и интенсивном перемешивании прибавляют 15 мл 40 %-го водного раствора гидроксида натрия к раствору 6,6 г (0,05 моль), — дихлордиметилсульфида, 5,3 г (0,05 ммоль) бензальдегида и 0,23 (1 ммоль) триэтилбензиламмоний хлорида в 25 мл бензола. Температуру реакционной смеси повышают от 20 до 30 °С. Оставляют смесь на 30 мин при этой температуре. Затем добавляют 40 мл бензола и 40 мл воды. Отделяют органический слой, промывают 30 мл воды, сушат сульфатом натрия и упаривают в вакууме. К остатку добавляют 50 мл эфира, отделив 11 г трифенилфосфиноксида. Эфирный раствор упаривают, остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию кипящую при 112–115 °С (2 гПа). Выход 3,8 г (44 %).

Оптимальные условия и механизм реакции Виттига аллилфосфониевых илидов с карбонильными соединениями изучены с помощью кинетических методов. Показано влияние на реакцию растворителя, концентрации, температуры [86]. Кинетика реакции Виттига бензальдегида с бензилтрифенилфосфоний бромидом в двухфазной системе едкий натр (вода) — хлористый метилен позволила установить механизм $\text{S}_{\text{N}}2$ замещения [87]:



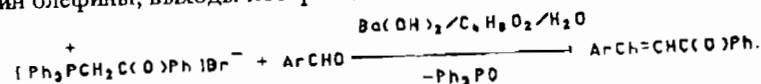
Другим вариантом реакции Виттига в межфазных условиях является проведение реакции фосфониевых солей с карбонильными соединениями в системе твердое вещество — жидкость [88–93]. Реакции в гетерогенных средах часто протекают более селективно, чем в гомогенных средах, облег-

Таблица 4. Условия проведения реакции Виттига в гетерогенной среде
 $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{R}^1]\text{Cl}^- + \text{R}^2\text{CHO} \rightarrow \text{R}^1\text{CH=CHR}^2 + \text{Ph}_3\text{PO}$

R^1	R^2	Основание	Время, ч	t , °С	Выход илида, %
Ph	CN	MgO	2	20	87
i-Pr	CN	MgO	24	20	32
4-ClC ₆ H ₄	CN	MgO	4	60	65
Ph	CO ₂ Et	MgO	4	20	79
4-ClC ₆ H ₄	CO ₂ Et	MgO	4	60	60
Ph	Ph	MgO	24	20	30
Ph	CN	ZnO	24	20	80
Ph	Ph	ZnO	24	20	25

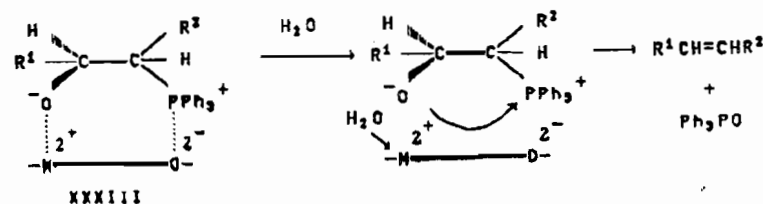
чая выделение продуктов. Предложено проводить реакцию Виттига с такими твердыми основаниями, как KOH, K₂CO₃, Ba(OH)₂, Ba(OH)₂.

Проведение реакции Виттига трифенилфосфоний феналтида с замещенными в бензольном кольце бензальдегидами в увлажненном диоксане (30:0,5) в присутствии твердого гидроксида бария при 70 °С дают в течение 60 мин олефины, выходы которых достигают 95–98 % [90]:



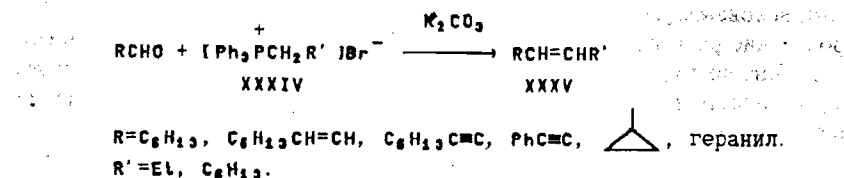
Муасон и соавт. [88] показали, что эффективными катализаторами реакции Виттига являются твердые оксиды цинка и магния. Отмечено, что добавление небольших количеств воды к оксиду магния (4 г воды на 5 г MgO) увеличивает активность олефинирования. Добавление воды к оксиду цинка влияния не оказывает (табл. 4) [88].

Добавление илида к карбонильному соединению дает фосфониевый бетаиновый интермедиат (XXXIII) в виде комплекса с катионом металла. Способность катиона координироваться с кислородом бетаина сильнее для ионов Zn²⁺, чем для Mg²⁺, а способность бетаина освобождаться от катиона водой легче для Mg²⁺, чем для Zn²⁺. Следовательно бетаиновый интермедиат (XXXIII) может легче десорбироваться с поверхности MgO, чем с поверхности MgO при добавлении воды. Поэтому добавление небольших количеств воды к оксиду магния ускоряет реакцию Виттига, но не оказывает влияния в случае оксида цинка:



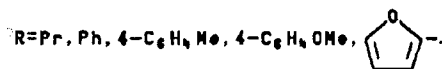
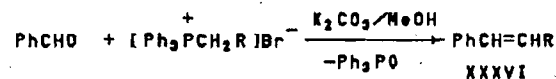
Общий метод проведения реакции Виттига в присутствии твердых катализаторов [88]. К 4 г оксида цинка или оксида магния (коммерческие препараты) небольшими порциями при перемешивании добавляют эквимольную смесь альдегида и фосфониевой соли (10 ммоль). Гетерогенную смесь оставляют при комнатной температуре на время указанное в табл. 4. Затем добавляют некоторое количество диэтилового эфира, неорганические вещества отфильтровывают. Трифенилфосфиноксид высаждают добавлением пентана к эфирному раствору. Упарили растворитель в вакууме. В остатке получают олефин, который очищают перегонкой в вакууме или кристаллизацией.

Хусид и Ковалев [93] показали, что при нагревании алкилтрифенилфосфониевых солей (XXXIV) с твердым поташем в органических растворителях генерируются илиды, которые вступают в реакцию Виттига с насыщенными α,β -этиленовыми, α,β -ацетиленовыми и циклоалифатическими альдегидами с образованием олефинов (XXXV):

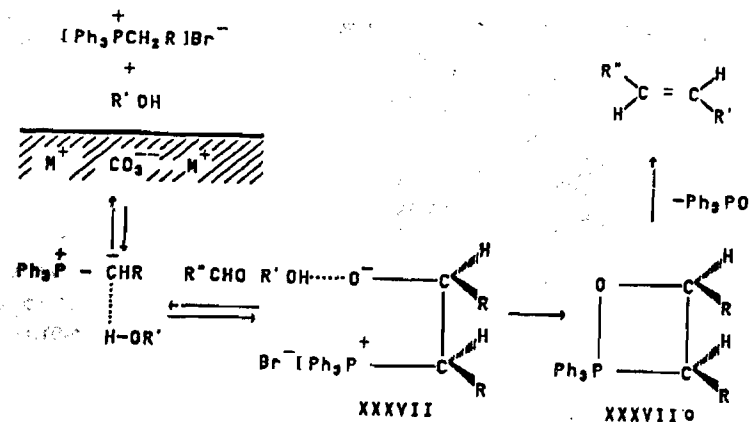


Наилучшие результаты получены с твердым поташем в бензоле, диоксане, тетрахлорэтилене [93–96].

При нагревании фосфониевой соли (XXXIV) с K_2CO_3 до 125°C в тетрахлорэтилене получен с выходом 90 % 4-ундецен. Изомерный состав олефинов, синтезированных из фосфониевой соли в апротонных растворителях в условиях межфазного катализа, идентичен составу олефинов, полученных с илидами, свободными от солей. Напротив, использование слегка гидратированных карбонатов щелочных металлов в протонсодержащих органических средах в системе твердое вещество – жидкость позволяет получать с нестабилизированными и полустабилизированными илидами алкены с высоким содержанием *E*-изомера [97–100]:

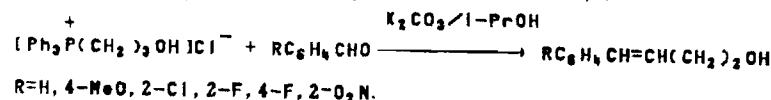


Реакцию проводят при 65°C в течение 1 ч. Выход олефина (XXXVI) ($\text{R} = \text{Pr}$) 72 %, содержание *E*-изомера 75 %. При проведении реакции в изопропанолe и повышении температуры реакции до 80°C выход олефина достигает 98 %, а содержание *E*-изомера 79 %. Ле Биго [97] предложил механизм реакции, объясняющий высокую *E*-селективность реакции в этих условиях:



Реакция депротонирования соли фосфония поташем происходит на границе раздела двух фаз. Основность карбонат-аниона усиливается абсорбированными на поверхности спиртом и влагой. В результате илид получается в сольватированной спиртом форме, что уменьшает его нуклеофильность. Бетаин (XXXVII), образующийся при взаимодействии илида с альдегидом, содержит молекулу спирта, связанную водородной связью с отрицательно заряженным атомом кислорода. По этой причине устойчивость бетаина повышается, а вместе с тем увеличивается содержание эритро-изомера оксафосфетана (XXXVIIa), распадающегося с образованием *транс*-олефина. Таким образом, высокие выходы олефинов с преимущественным содержанием *E*-изомера определены сольватацией спиртом ионных интермедиатов. Этот разработанный Ле Биго метод позволяет достичь максимальные выходы олефинов при проведении реакции Виттига с нестабилизированными илидами в двухфазных системах.

Например, выходы непредельных спиртов при проведении реакции в изопропанолe, содержащем поташ, составляли 62–92 %:



Хорошие результаты достигнуты при проведении реакции Виттига в апротонных растворителях с твердыми основаниями (KOH , NaOH , K_2CO_3) в присутствии краун-эфиров. В присутствии дибензо-18-краун-6 можно провести реакцию между *n*-толилтрифторметилкетонem и различными солями бензилтрифенилфосфония в ацетонитриле при избытке KF вместо NaOH (табл. 5) [94].

Общая методика. Смесь 1 ммоль дибензо-18-краун-6, 200 ммоль сухого фторида калия в 75 мл безводного ацетонитрила перемешивают 20 мин при $70\text{--}80^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере. Затем добавляют 10 ммоль *n*-толилтрифторметилкетона, 10 ммоль фосфониевой соли (или 20 ммоль бис(фосфониевой) соли) в 50 мл ацетонитрила. Перемешивают.

Таблица 5: Реакция Виттига в гетерогенной системе KF/CH₃CN в присутствии дибензо-18-краун-6

Al (в П(CF ₃)C=CHAl)	Выход, %	Соотношение Z:E
Ph	100	17:83
4-O ₂ NC ₆ H ₄	88	31:69
α-Тенон	100	15:85
C ₆ H ₄	100	—
2,5 (MeO) ₂ C ₆ H ₃	88	—

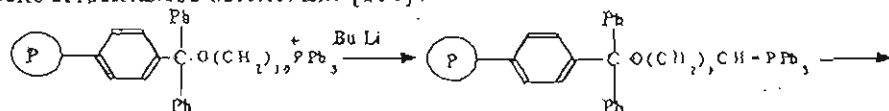
олефинов, дейтерированных олефинов, различных компонентов высокомолекулярной химии детально обсуждены в обзоре Ле Биго и сотр. [99].

2.2.3. РЕАКЦИЯ ВИТТИГА НА ПОЛИМЕРНЫХ НОСИТЕЛЯХ

Для проведения реакции Виттига в гетерофазных условиях удобно применять полимерпривитые фосфониевые соли, которые в этих условиях дают хорошие выходы олефинов как с насыщенными альдегидами (формальдегид, гепталь), так и с ароматическими альдегидами (замещенные бензальдегиды, фурфурол), α,β-ненасыщенными альдегидами (коричный альдегид) [101–106].

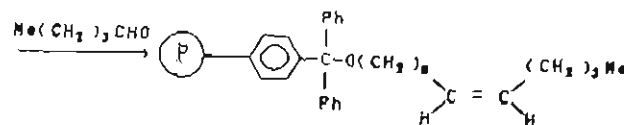
Фосфониевые соли, тем или иным способом привитые к полимеру, при обработке основанием дают фосфорилиды прикрепленные к полимерному носителю, с которым можно проводить любые химические превращения. Использование полимерпривитых фосфорилидов в реакции Виттига позволяет получать растворы практически чистых олефинов без примесей фосфиноксида или фосфониевой соли, которые остаются связанными с полимером и в раствор не попадают. В этом случае отпадает необходимость применять хроматографирование, экстракцию или кристаллизацию для отделения фосфиноксида. Кроме того появляется возможность проводить реакцию Виттига в колонке, наполненной полимерпривитым фосфорилидом, пропуская через нее раствор альдегида и получая на выходе раствор соответствующего олефина.

Обработкой бутиллитием фосфониевых солей, привитых к микропористому полистиролу, получены фосфорилиды на полимерном носителе. Илиды реагировали с альдегидами с образованием олефинов с более чем 90 %-й стереоселективностью. Этот метод использовали для получения различных секс-аттрактантов насекомых [102]:

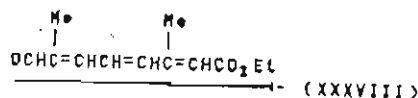
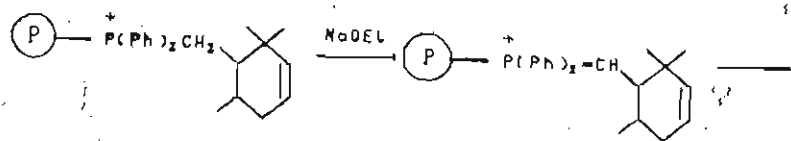
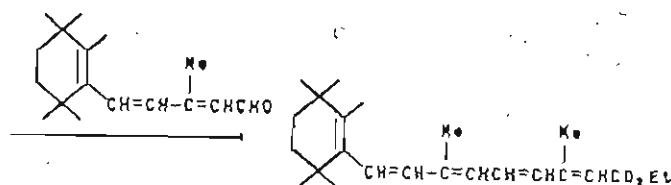
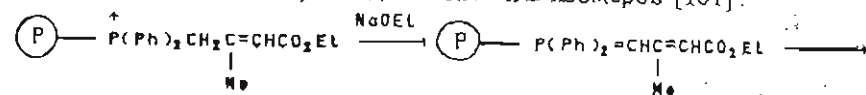


вают смесь 2 ч, фильтруют, растворитель упаривают в вакууме, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем. Выходы олефинов приведены в табл. 5.

Применение реакции Виттига в гетерофазных средах твердое вещество — жидкость для синтеза феромонов, симметричных и несимметричных

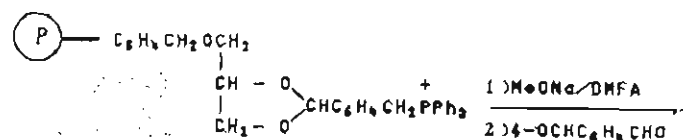


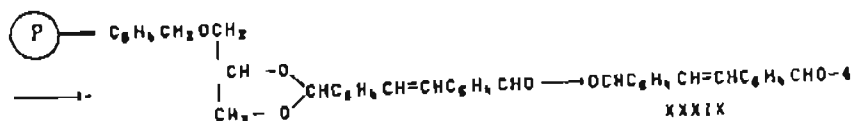
Нерастворимый 3-этоксикарбонил-2-метил-аллил-триарилфосфоний бромид на микропористом полистироле легко дегидробромируется этилатом натрия в этаноле с образованием илида, прикрепленного к полимерному носителю. При обработке илида альдегидом с 55–70 %-м выходом получены этил ретиноаты (XXXVIII) в виде смеси Z- и E-изомеров [101]:



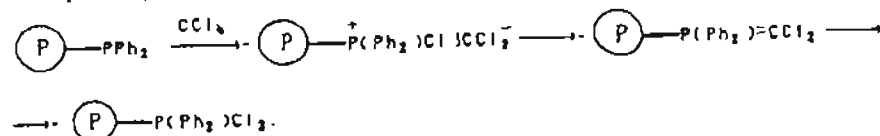
11-Гидроксундецен-трифенил-фосфоний бромид, нанесенный на полистирол, депротонируется с образованием илида, который реагирует с пропеновым альдегидом в ТГФ, давая с выходом 84 % в соотношении 93:7 смесь Z- и E-изомеров 14-гидроксигедацена-3 [103].

Привитые к полистиролу фосфониевые соли после обработки метилатом натрия в ДМФА давали полимерпривитые фосфорилиды, которые использовали в синтезе диальдегидов (XXXIX), как показано на схеме [104]:

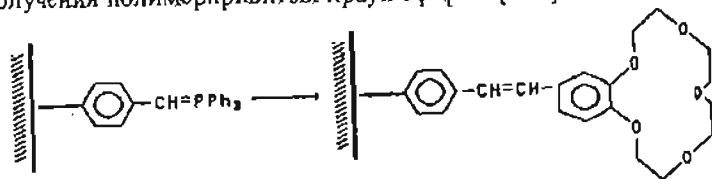




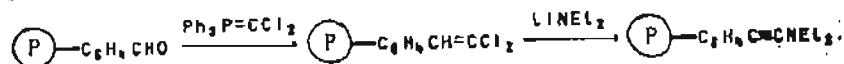
Дихлорметилиды, привитые к полистиролу, получены обработкой четыреххлористым углеродом нанесенных на полимер фосфилов [105]:



Реакцию Виттига с полимерпривитыми фосфорилидами использовали для получения полимерпривитых краун-эфиров [107]:



Можно применять реакцию Виттига и для модификации полимерных реагентов, например для получения нерастворимых полимерных инамитов [108, 109]:



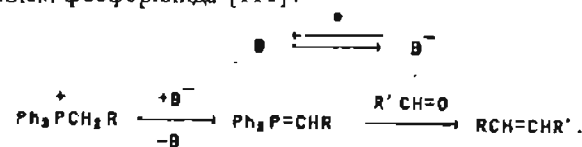
2.2.4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ ВИТТИГА

В последние годы получили развитие электрохимические методы синтеза фосфорилидов из фосфониевых солей.

Сейвент и Бин показали [110], что иллы образуются при электрохимическом восстановлении различных фосфониевых солей в апротонных условиях. Фосфорилиды, полученные из бензил-, циннамил-, полиенил-фосфониевых солей, регистрировали с помощью циклической вольтамперии.

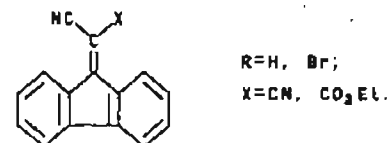
Наиболее перспективными в данном методе синтеза фосфорилидов

является использование прооснований, которые при электрохимическом восстановлении дают анион. Последний депротонирует фосфониевую соль с образованием фосфорилида [111]:



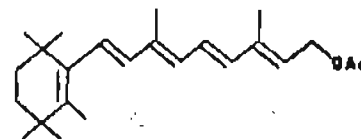
Дианион азобензола, генерированный катодным восстановлением в апротонных растворителях, легко превращает бензилтрифенилфосфониевую соль в иллы, который затем вступает в реакцию с бензальдегидом с образованием стильбена.

Атли и сотр. [111] предложили в качестве прооснований производные 9-флуоренметилена, которые при электрохимическом восстановлении в диметилформамиде образуют дианионы, являющиеся сильными основаниями и легко превращающие различные фосфониевые соли в фосфорилиды:



Преимуществами электрохимического метода синтеза фосфорилидов из фосфониевых солей является хорошая воспроизводимость условий реакции, возможность контролировать ход реакции, изменяя величину электрического тока, возможность воздействовать на стереохимию реакции Виттига подбором прооснования, электролитных катионов, величиной катодного потенциала. Потенциалы, необходимые для успешного превращения прооснований в анионы, весьма умерены, причем на основность анионов можно влиять подбором электролитного аниона (Li^+ , Bu_4N^+).

С помощью электрогенерирования дианионов из производных 9-флуоренметилена, используемых в качестве прооснований, из бензилтрифенилфосфоний нитрата синтезирован стильбен с выходом 94 % (соотношение изомеров $E:Z = 96:4$), 1,4-дифенилбутadiен с выходом 67 %. Синтезирован ацетат витамина А с выходом 40 %, причем содержание 11-цис-изомера в продукте составляло 76 %;

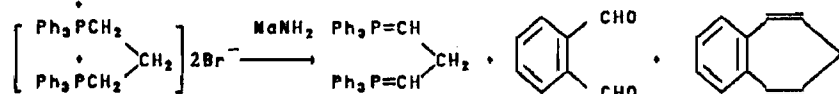


Реакция Виттига имеет общий характер. Особенно велико ее значение в синтезе веществ природного происхождения. Огромным преимуществом реакции Виттига является высокая регио- и стереоселективность, способность фосфорилидов олефинировать карбонильные соединения в строго определенном месте без перегруппировок и изомеризаций, а также доступность исходных соединений, так как, например, спирты, из которых, через образование алкилгалогенидов получают илиды, и карбонильные соединения широко распространены среди природных соединений.

Реакция Виттига используется при получении лекарственных веществ, простагландинов и лейкотриенов, феромонов, секс-аттрактантов насекомых, различных гормональных препаратов, витаминов, пищевых красителей и добавкой и т.д. С помощью реакции Виттига осуществляют разнообразные циклизации [113]. Кроме того она имеет промышленное значение. С ее помощью получают витамин А, каротиноиды, различные лекарственные вещества. Объем витамина А, производимого фирмой БАСФ, превышает 600 т/год (см. раздел 2.3.4).

2.3.1. СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакция Виттига является удобным методом построения различных циклических систем. Впервые возможность ее применения для получения циклических соединений продемонстрировал Г. Виттиг, который при взаимодействии *o*-фталового альдегида с дилидом, синтезированным из дибромидом 1,3-бис(трифенилфосфоний)пропана, получил 3,4-бензоциклогептатриен [114]:

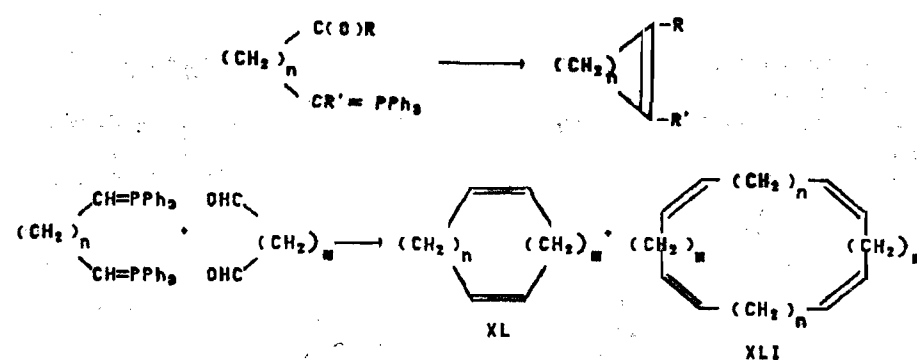


Синтез циклических соединений с помощью реакции Виттига описан в многочисленных статьях, в том числе обзорных статьях [112–118].

Существует два подхода к проведению циклизаций с помощью реакции Виттига:

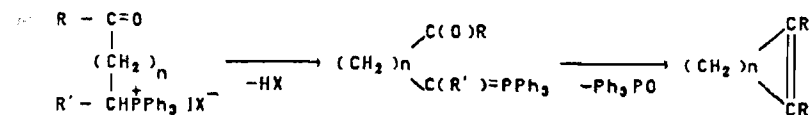
1) внутримолекулярная циклизация моnofункциональных илидов, содержащих в ω -положении карбонильную группу;

2) двойная реакция Виттига бифункциональных илидов с бифункциональными карбонильными соединениями (бис-реакция Виттига). В этом случае возможно также образование димеров-соединений с удвоенным числом атомов в цикле (тетра-реакция Виттига). Соотношение циклических соединений (XL) и (XLI) определяется размерами цикла, а также условиями проведения циклизации:

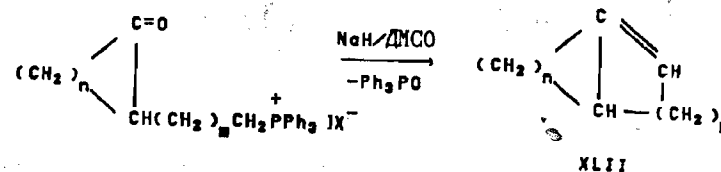


2.3.1.1. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕАКЦИЯ ВИТТИГА

Внутримолекулярная реакция Виттига позволяет синтезировать разнообразные циклические олефины. С помощью этого подхода получены углеводородсодержащие циклы и гетероциклы, содержащие различное число атомов в цикле. Выходы циклических соединений зависят от строения исходных соединений, и условий проведения реакции, позволяющих уменьшить степень протекания процессов олигомеризации и полимеризации. Для проведения циклизации фосфониевые соли, содержащие в ω -положении карбонильную группу, действием соответствующего основания превращают в илиды. Затем следует внутримолекулярная нуклеофильная атака илидного атома углерода на карбонильный атом углерода, сопровождающаяся отщеплением трифенилфосфиноксида и образованием непредельного циклического соединения:

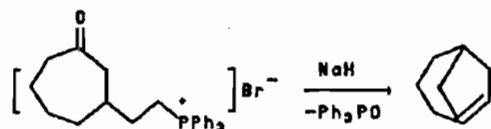


Так, обработка кето-фосфониевых солей гидридом натрия в диметилсульфоксиде дает олефины цикlopентенового или циклогексенового ряда (XLII) с выходами 50–66% [115]:

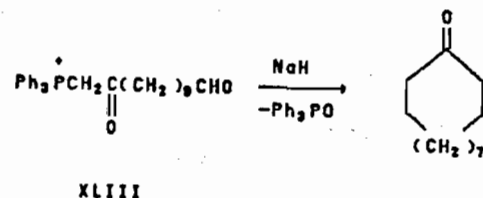


С помощью внутримолекулярной реакции Виттига не удается получать циклы размером меньше пяти атомов. При попытке уменьшить размеры цикла обычно протекает димеризация и образуются соединения, имеющие удвоенное число атомов в цикле.

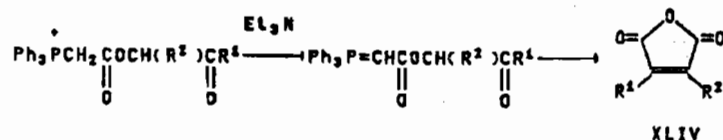
Синтез алкенов по Виттигу позволяет получать продукты со строго определенным положением двойной связи в цикле, как, например, в синтезе бицикло [4,2,1] нонена-1 [116]:



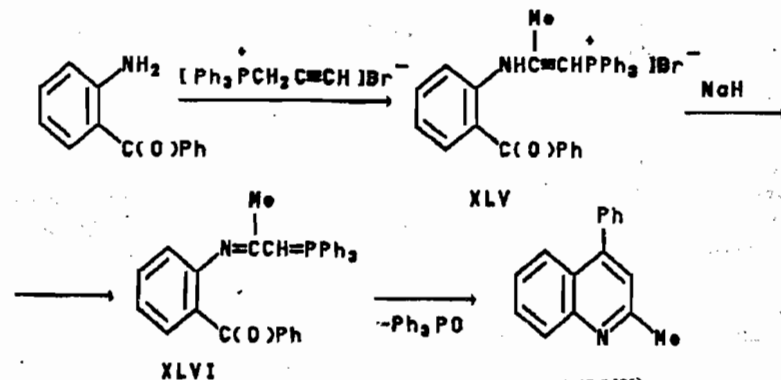
Альдегид — фосфониевые соли (XLIII), содержащие карбонильную группу у α -атома углерода легко депротонируются при обработке основаниями с образованием илидов, которые вступают во внутримолекулярную реакцию Виттига с реакционноспособной концевой альдегидной группой [117, 118]:



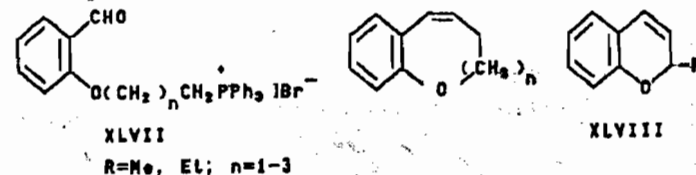
Известны примеры синтезов гетероциклических алкенов из фосфорилидов, имеющих карбонильную группу в цепи, содержащей гетероатом. Так, трифенилфосфоний ацетаты α -гидроксикетонов превращаются в бутенолиды (XLIV) под действием триэтиламина в хлористом метиле [119, 120]:



Пропаргилтрифенилфосфоний бромид присоединяет *o*-аминобензофенон с образованием винилфосфониевой соли (XLV). Реакция винилфосфониевой соли с гидридом натрия в ацетонитриле дает кетоилид (XLVI), который в результате внутримолекулярной циклизации по Виттигу образует 2-метил-4-фенил-хинолин [121]:

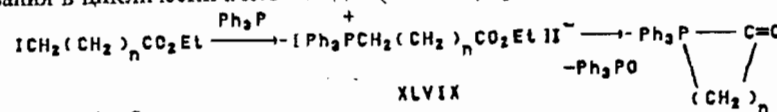


O-(Алкокситрифенилфосфоний)бензальдегид (XLVII) циклизуется при обработке алкоксидом лития с образованием семичленного цикла, дигидроксibenзоксепина, при $n = 2$ и восьмичленного цикла, дигидробензокоцина, при $n = 3$. Образуется также некоторое количество перегрушированного продукта, выход которого удастся сильно уменьшить подбором подходящих реакционных условий. Альдегидфосфониевые соли у которых число метиленовых групп в боковой цепи $n = 1$ после обработки алкоксидом образуют 2Н-хромены (XLVIII) [122–126]:



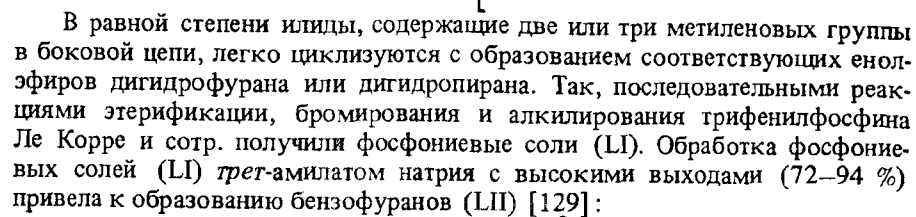
Внутримолекулярная реакция Виттига возможна также, если илиды содержат сложно-эфирную группу. Однако в этом случае реакция может протекать с образованием как продуктов внутримолекулярной реакции Виттига, так и внутримолекулярного ацилирования.

ω -Этоксикарбонилфосфониевые соли (XLVIX), полученные при взаимодействии трифенилфосфина с эфирами ω -йодкарбоновых кислот, после обработки основанием образуют соответствующие ω -этоксикарбонилалкилфосфорилиды, превращающиеся в результате внутримолекулярного ацилирования в циклические α -кетоилиды ($n = 3-5$) [127]:

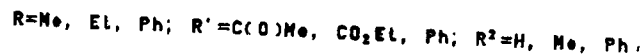


$n = 3, 4, 5$.

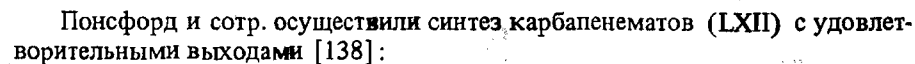
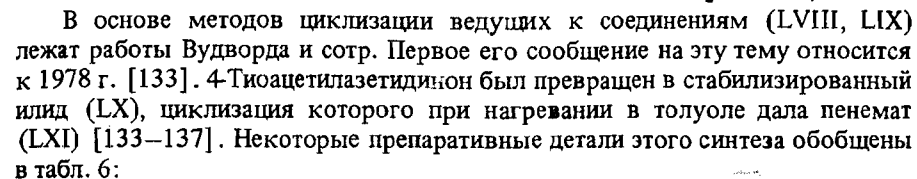
В то же время илиды (L), образовавшиеся в результате присоединения эфиров салициловой кислоты к трифенилфосфоний кетенилиду, вступают во внутримолекулярную реакцию Виттига с образованием производных кумарина (выходы 43–49 %) [128]:



Аналогично Ле Корре получены хромены (LIII) (выходы 68–98 %) и изохромены (LIV) (выходы 50–80 %) [125, 126, 130, 131]:



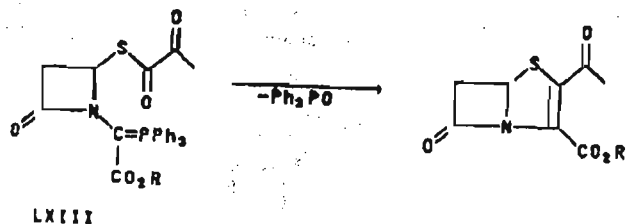
Важное практическое значение имеет в синтезе β -лактамных антибиотиков, в частности, производных пенициллина (LV) и цефалоспоринов (LVII), а именно производными 1-карбо-1-дигицефемовой (LVIII) и 1-окса-1-дигицефемовой кислот (LIX) [132]:



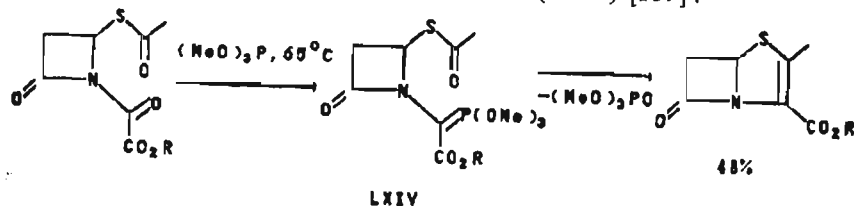
Внутримолекулярные циклизации в ряду β -лактамов предпочтительно ведут к образованию пятичленных, а не шестичленных циклов. Так, циклизация илида (LXIII) в результате атаки илидного атома углерода на тиоэфирную группу ведет к образованию пятичленного цикла, несмотря на то что образование шестичленного цикла могло произойти с участием кетогруппы [137]:

Таблица 6. Условия проведения циклизации и выходы эфиров пенемовой кислоты (LXI) [133]

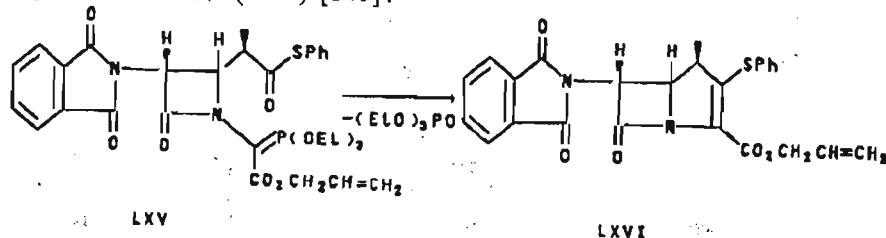
R ¹	R ²	Температура, °C	Время, ч	Выходы, %
Me	<i>t</i> -Bu	111	10	70
<i>i</i> -Pr	<i>t</i> -Bu	80-100	8	6
Ph	4-O ₂ NC ₆ H ₄ CH ₂	90	3	53
4-O ₂ NC ₆ H ₄	<i>t</i> -Bu	55	17	90
Me	Me	80	46	57
Me	4-O ₂ NC ₆ H ₄ CH ₂	80	4-5	70
Me	CH ₂ CCl ₃	80-100	3	10



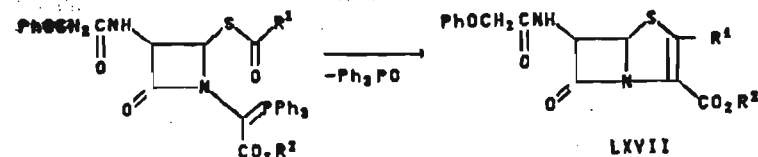
Внутримолекулярные циклизации в ряду β-лактамов проводят также с помощью триалкоксифосфониевых илидов (LXIV) [139]:



Производные 6-ацетиламино- и 6-фталимидо-1-метилкарбопенем (LXVI) получены с выходами около 60 % при нагревании в ксилоле триэтоксифосфониевого илида (LXV) [140]:

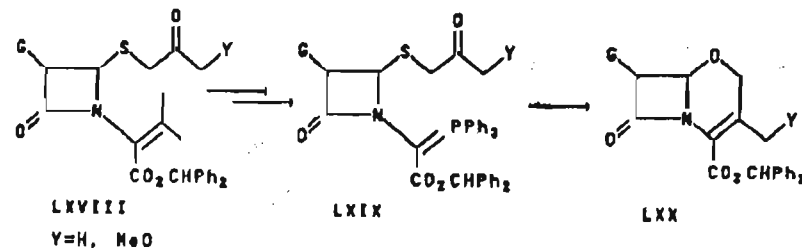


Построение скелета пенемовой кислоты (LXVII) осуществлено с помощью внутримолекулярной циклизации илидной функции с карбонильной функцией тиаэфирной группировки [133, 141]. Эта циклизация была распространена и на ряд замещенных тиазетидинов [138, 142, 143]:



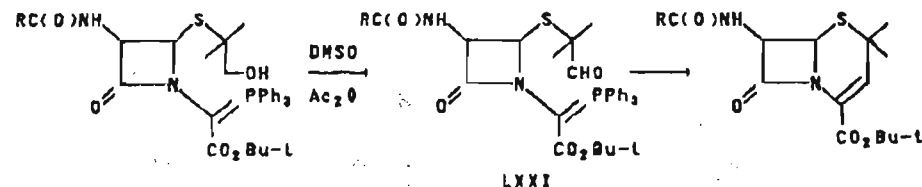
R¹ = H, Me, *i*-Pr, C₆H₄NO₂-4

Производные β-ацетонилоксазетидинона (LXVIII) озонируют, затем восстанавливают, хлорируют и сбрабатывают трифенилфосфином, что приводит к илидам (LXIX) с хорошими выходами. При нагревании илиды (LXIX) гладко циклизуются с образованием производных 1-оксацефам (LXX). Авторы считают, что данная схема циклизации применительно к ряду 7α-метокси представляет собой приемлемый для промышленности способ получения 7α-метокси-1-оксацефаматов [132]:

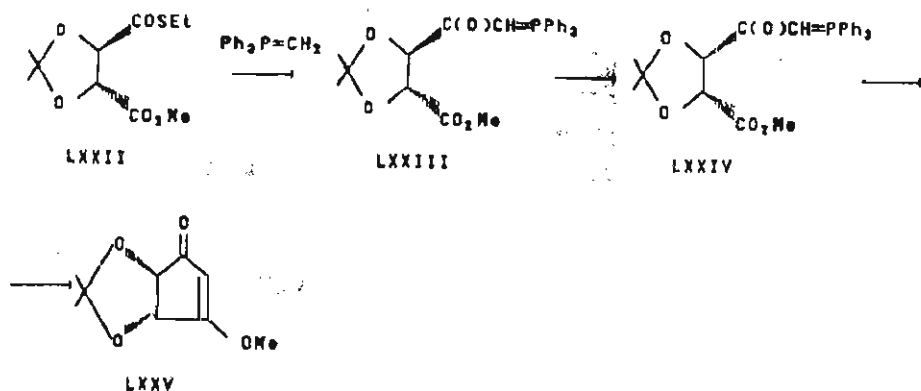


Y = H, MeO

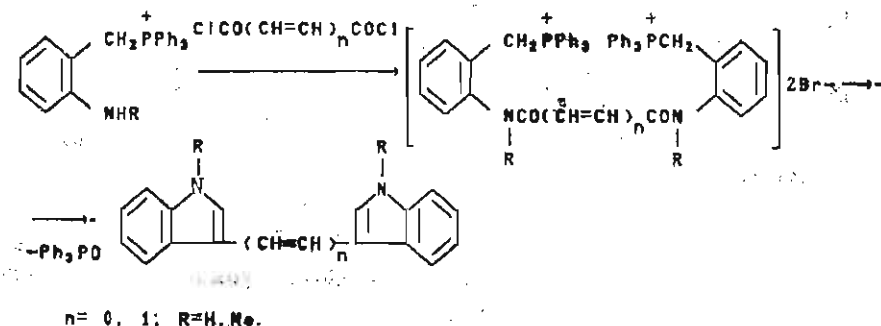
Эфир 2,2-диметил-3-цефем-4-карбоновой кислоты получен внутримолекулярной циклизацией илида (LXXI). Альдегидную функцию генерировали окислением OH-группы по Корнблему [144]:



Внутримолекулярная реакция Виттига позволяет синтезировать пятичленные циклы гидроксциклопентенов (LXXV), представляющие собой структурные фрагменты простагландинов. В синтезе оптически активных циклопентенов исходят из тиаэфира моноэфира R,R-винной кислоты. На первой стадии схемы тиаэфир (LXXII) ацилируют трифенилфосфоний метилидом, на второй стадии в результате внутримолекулярной реакции Виттига образовавшийся ацилид (LXXIII) превратили в ацетонид (4R, 5S)-4,5-дигидрокси-3-метокси-2-циклопентенона (LXXV) [145], который затем использовали для получения простагландинов:

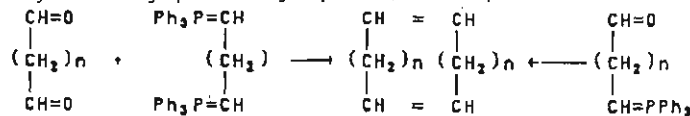


Внутримолекулярная реакция Виттига бис(бензилтрифенилфосфоний) бромида ведет к 2,2-диндолам при $n = 0$ и к 1,2-диндолилэтиленам при $n = 1$ [146]:



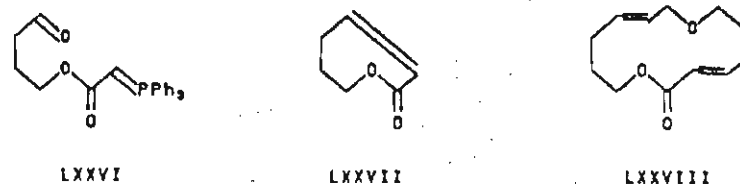
2.3.1.2. БИС-РЕАКЦИЯ ВИТТИГА

Двойная реакция Виттига дикарбонильных соединений с бис-илидами, которую называют бис-реакцией Виттига, является распространенным методом синтеза циклических диенов. Последние можно получить также в результате димеризации ω -карбонилзамещенных фосфорилидов, если какие-то причины препятствуют их внутримолекулярной циклизации:

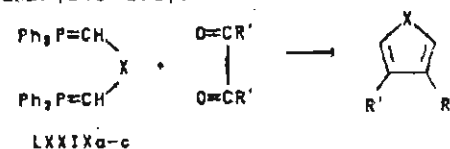


Систематическое исследование факторов, влияющих на циклизацию ω -альдегидоилидов (LXXVI), которые в зависимости от длины цепи проте-

кают с образованием мононенасыщенных лактонов (LXXVII) или дилактонов (LXXVIII), провели Иверне и сотр. [147]:

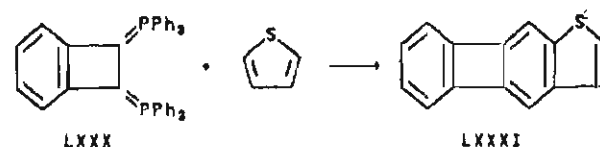


С помощью бис-реакции Виттига получены гетероциклические соединения различных размеров (от пяти до более двадцати атомов в цикле). Пятичленные циклы синтезированы реакцией бис-илидов, у которых илидные атомы углерода разделены атомами кислорода, серы или метиленовой группой с α -дикетонами [148–151]:

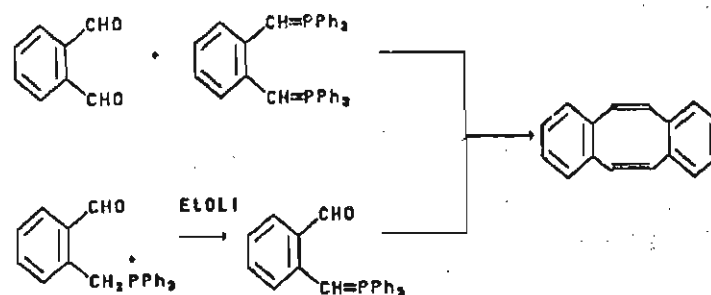


$X = O$ (a), S (b), CH_2 (c)

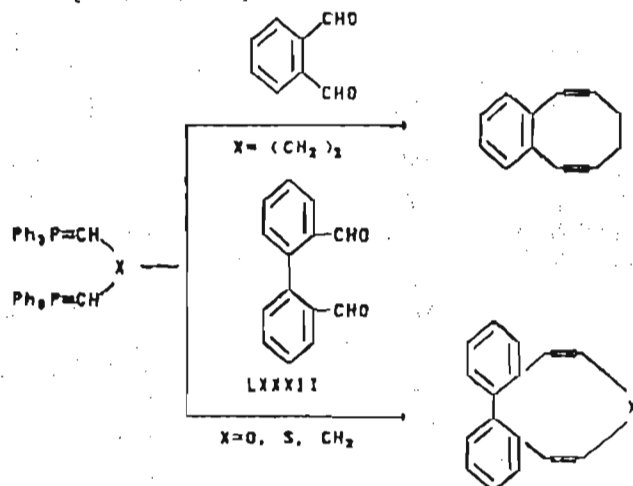
Шестичленные циклические структуры (LXXX) получены из циклобутен-1,2-бис-трифенилфосфоний бромида, которые действием основания превратили в бис-илид (LXXIX) и ввели в реакцию с α -дальдегидами [152]:



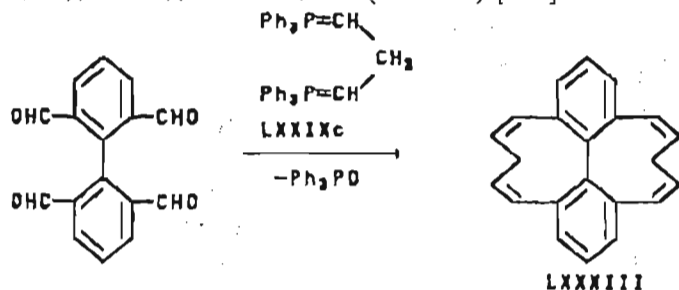
Реакция фталового альдегида с o -бис(трифенилфосфоний метилид)бензолом протекает с образованием дибензоциклооктатетраена. Это соединение получено также димеризацией илида, генерированного действием этоксида лития на формилбензилтрифенилфосфоний хлорид [153]:



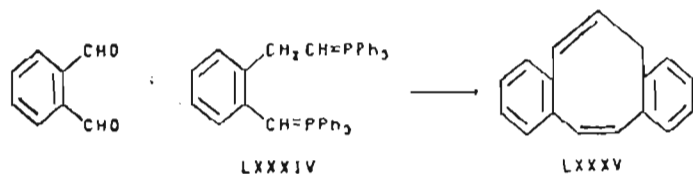
Восьмичленный бензоциклооктаэнаовый цикл получен бис-реакцией Виттига с фталевым альдегидом, а девятичленный — реакцией с бифенил-2,2'-диальдегидом [114, 155, 156]:



Две последовательные бис-реакции Виттига бифенил-2,2,6,6-тетраальдегида с бис-илидом привели к образованию многоядерного соединения, содержащего два нонадиеновых цикла (LXXXIII) [156]:

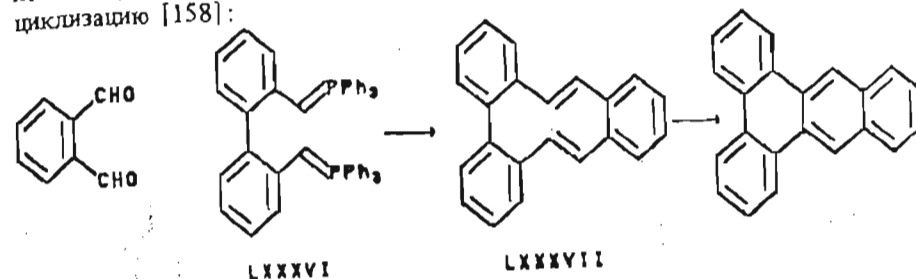


Другое производное циклононадиена (LXXXV) синтезировано реакцией фталевого альдегида с несимметричным бис-илидом (LXXXIV) [157]:

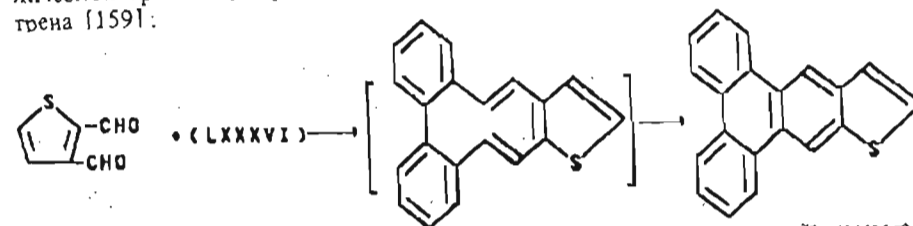


Известны примеры образования десятичленных циклов с помощью двойной реакции Виттига. Реакция фталевого альдегида с 2,2'-бис(трифс-

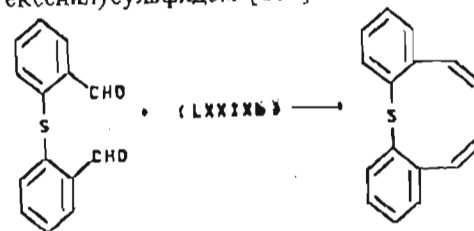
нилфосфоний метилид)бифенилом (LXXXVI) дает трибензоциклододекапентаен (LXXXVII), который при нагревании вступает в *trans*-аннулярную циклизацию [158]:



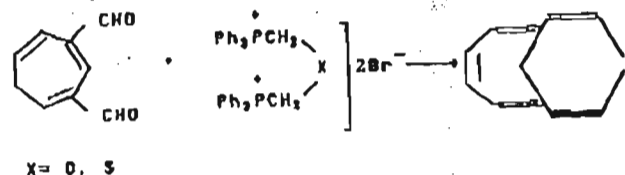
Аналогично реакцией тиофен-2,3-дикарбоксальдегида с бис-илидом (LXXXV) получен десятичленный циклический диен, который не удалось выделить в индивидуальном состоянии, так как он в результате электроциклической трансаннулярной циклизации превращается в производное фенантрена [159]:



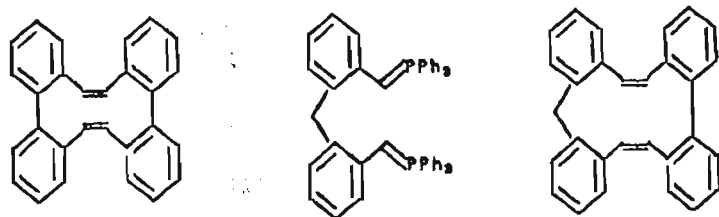
Стабильные [10] анулены получены реакцией бис-илида (LXXXIXb) с бис(2-формилгексенил)сульфидом [160]:



Из бис(трифенилфосфинометил)оксид- или сульфид дибромидов и метилата лития в присутствии циклогептатриен-1,6-диформальдегида образуются 4,9-метаноокса(тия) [11] анулены [161]:



Тетрабензо[12]анулен (LXXXVIII) синтезирован реакцией бифенил-2,2-дикарбоксальдегида (LXXXII) с 2,2-бис(трифенилфосфоний метилд) бифенилом (LXXXVI), а [13]анулен (XC) реакцией диальдегида (LXXXII) с 2,2'-бис(трифенилфосфоний метилд) дифенилметаном (LXXXIX) [162–164]:

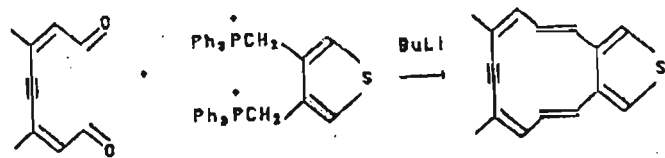


LXXXVIII

LXXXIX

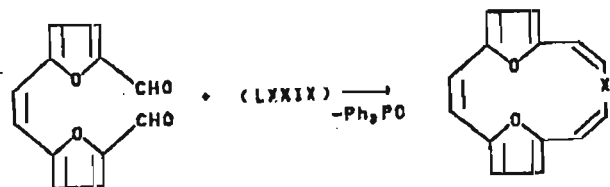
XC

Реакция двойного замыкания цикла с применением бифункциональных илидов использована Зондхаймером для получения [12]анулена (XCI) [165]:



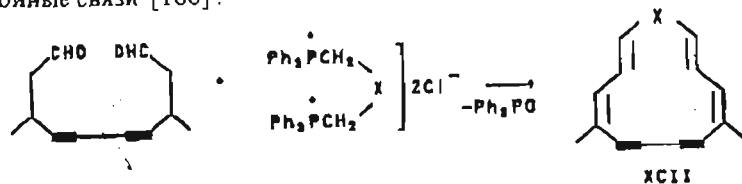
XCI

Бис-илиды (LXXIX) реагируют с дис- α,β -ди(5-формил-2-фурил) этиленом в диметилформамиде при 90°C с образованием 13-членных макроциклов [166]:



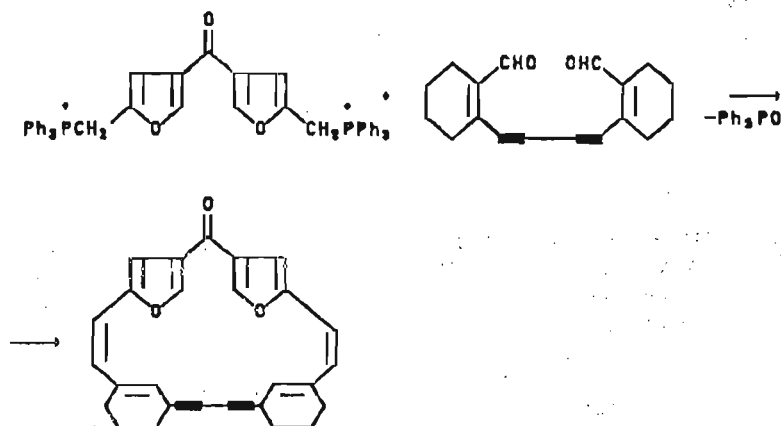
$\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{CH}_2$

Получены [13]-анулены (XCII), содержащие сопряженные двойные и тройные связи [160]:



XCII

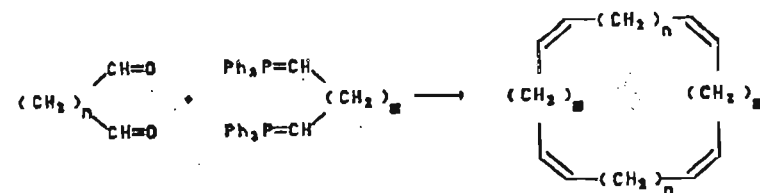
[19]- и [21]-Анулены синтезированы из фосфониевой соли, содержащей фурильные заместители, и сопряженных диальдегидов [167]:



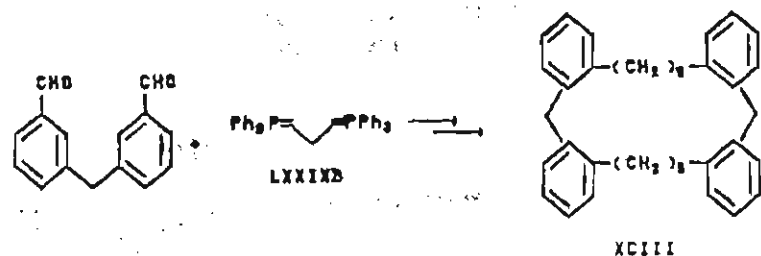
Теоретически с помощью бис-реакции Виттига можно получать макроциклы любых размеров, однако на практике для синтеза очень больших циклов обычно используют тетра-реакцию Виттига.

2.3.1.3. ТЕТРА-РЕАКЦИЯ ВИТТИГА

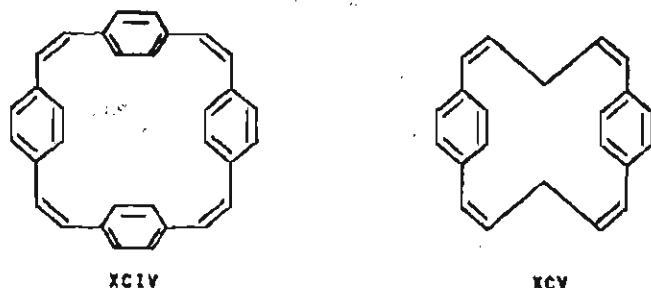
Если бис-реакция Виттига ведет к напряженным циклическим соединениям, то сильно возрастает образование димеров с удвоенным числом атомов в цикле. Собственно говоря образование димеров (и олигомеров) всегда сопровождает бис-реакцию Виттига, однако в других случаях их выход невысок:



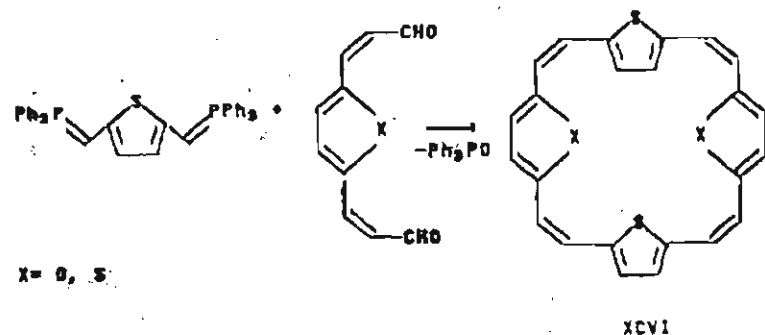
Тетра-реакция Виттига дифенилметан-3,3-дикарбоксальдегида и бис-илида (LXXIXв) дает [24]анулен, который после гидрогенизации над платиновым катализатором был превращен в [5,1,5,1]меташиклофан (XCIII) [167]:



Конденсация терефталальдегида с бис-илидом (LXXXVI) дает 18-членный [3, 5] парацicloфантетраен (XCIV), хотя и с низким выходом, а с *пара*-ксилиден-бис-фосфониевым илидом в ДМФА при -40°C ведет к [2,2,2,2]-парацicloфан-1,9,17,25-тетраену (XCV), который был выделен с выходом 15%:

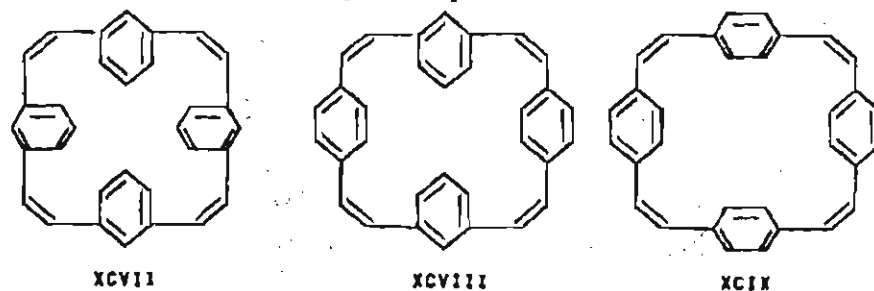


Конденсация тиофен-2,5-бис(трифенилфосфоний метилица) с тиофен-2,5-дикарбоксальдегидом или фуран-2,5-дикарбоксальдегидом дает [24]анулен (XCVI) [168]:

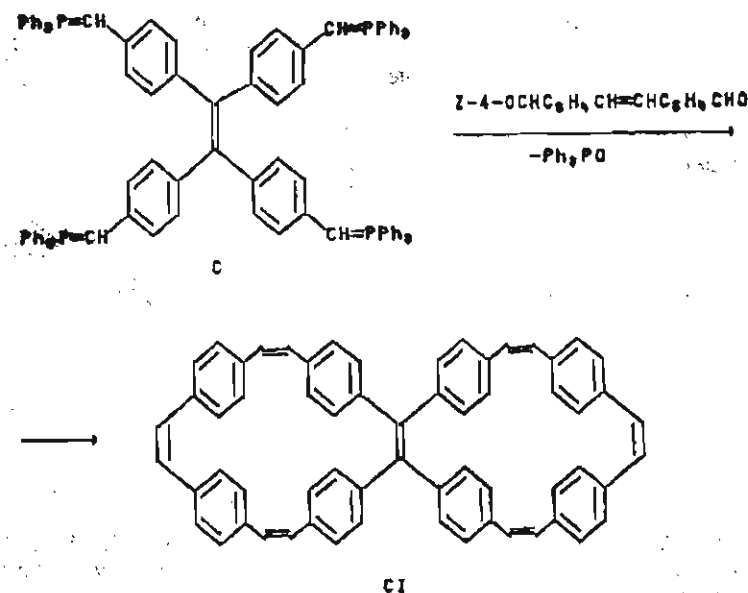


Аналогично синтезированы 28-членный [2,2,2,2]-мета-циклофантетраен

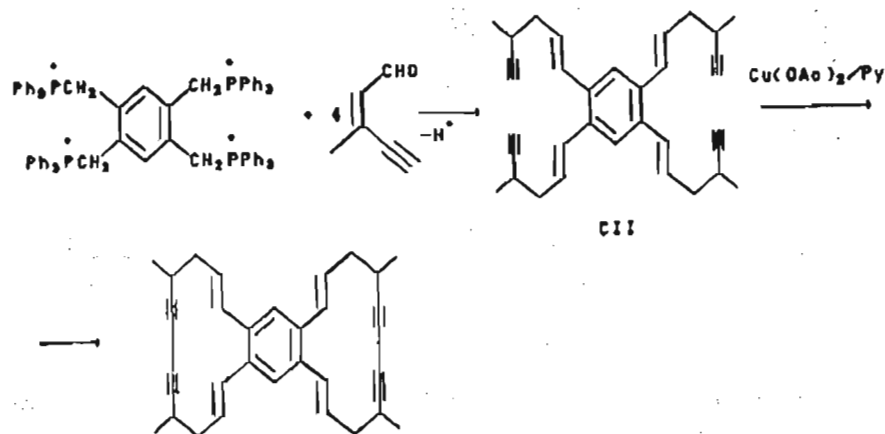
(XCVII), а также 26- и 20-членные смешанные *мета-пара* и *орто-пара* циклофантетраены (XCVIII, XCIX) [169, 170]:



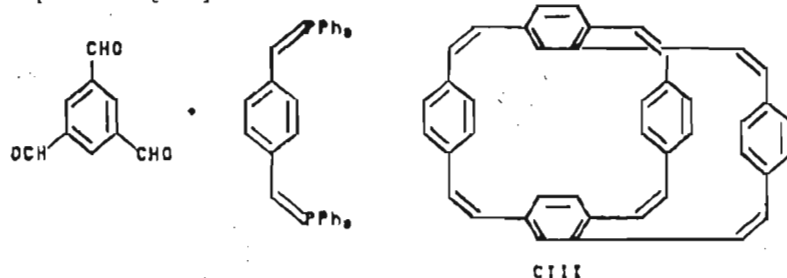
Бидиклический циклофан (CI) получен реакцией тетрафункционального иланда (C) с непредельным бис-альдегидом [171]:



Описан интересный пример *тетра*-реакции Виттига тетрафосфониевой соли с ен-ин-альдегидом, которая приводит к образованию тетраацетилен (CII). Циклизация тетраацетилен (CII) дает бис-[15]анулен [172]:



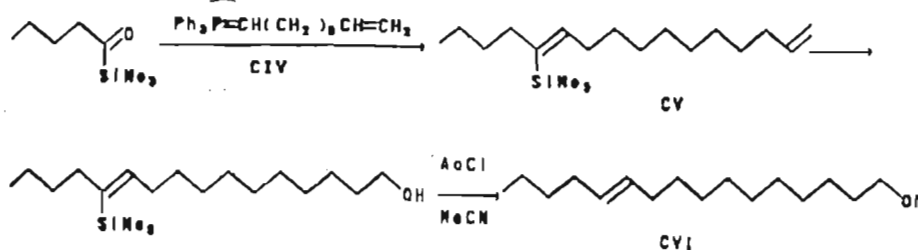
Известна также шестикратная реакция Виттига. Тулин и Венерстрем реакцией 1,3,5-бензолтрикарбосальдегида с *n*-ксилиден-бис-илидом получили бис-циклофан (CIII), имеющий форму клетки. Реакцию проводили медленным добавлением этоксида лития к смеси реагентов в ДМФА при -40°C . Соединение (CIII) было выделено, хотя и с низким выходом, и охарактеризовано [173]:



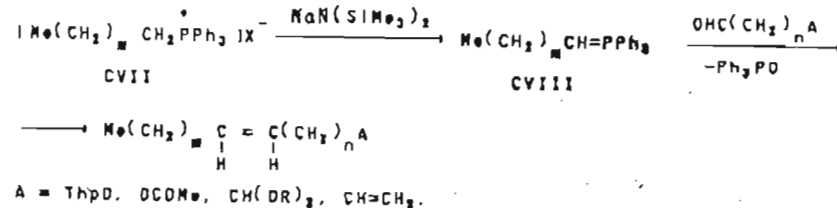
2.3.2. СИНТЕЗ ФЕРОМОНОВ

Феромоны представляют собой сигнальные вещества, с помощью которых насекомые обмениваются между собой поведенческой информацией. Очень часто феромоны насекомых представляют собой моно- или бис-олефиновые альдегиды, спирты и ацетаты, что делает чрезвычайно привлекательным применение реакции Виттига для их получения. Реакция Виттига имеет несомненные преимущества перед другими методами при получении феромонов, что стимулирует интенсивные исследования в этом направлении. Благодаря реакции Виттига удается успешно решать такие очень важные условия синтеза феромонов, как точное положение кратной связи, ее строго опреде-

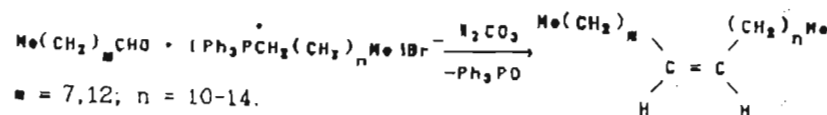
ленная *цис*- или *транс*- конфигурация, высокая стереохимическая чистота соединений [174, 175]. Известно, что примесь всего лишь нескольких процентов противоположного геометрического изомера может полностью изменить воздействие феромона на насекомое. Так, реакция ацилсилана с фосфорилидом (CIV) в присутствии соли лития дает *Z*-винилсилан (CV) с очень высокой стереоселективностью. После удаления триметилсилильной группы обработкой винилсилана хлористым ацетилом в ацетонитриле с высоким выходом и стереохимической чистотой выше 99 % получен *E*-11-гексадеценол-1-ол ацетат (CVI), который идентифицирован как половой аттрактант [47, 48]



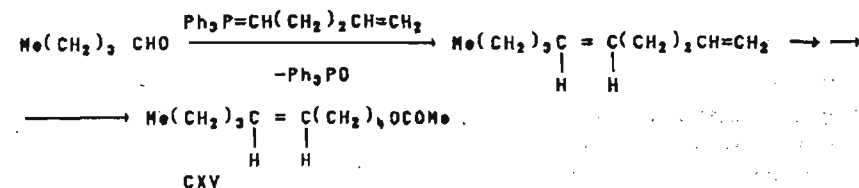
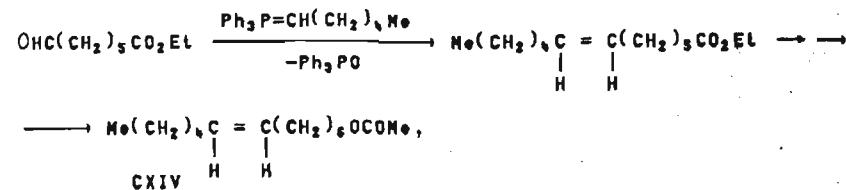
Z-Моноолефиновые феромоны типа (CIX) можно получить *Z*-стереоселективной реакцией Виттига из фосфониевых солей и альдегидов, используя бис(триметилсилил)амид натрия для генерирования ильда (CVIII) из фосфониевой соли (CVII) [176, 177]:



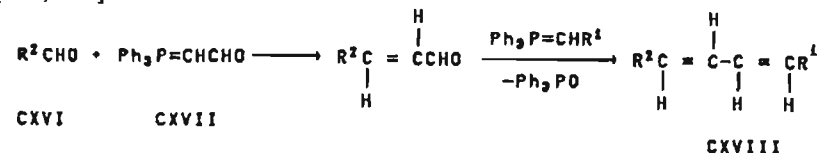
Ле Бигот и сотр. [99] разработали *Z*-стереоселективные методы синтеза феромонов конденсацией алифатических альдегидов с солью фосфония, содержащих длинную линейную углеводородную цепь, в апротонных растворителях, в присутствии твердого карбоната калия в качестве акцептора протона. В таких простых препаративных условиях достигнуты очень высокие выходы феромонов *Diptera Musca Domestica* и *Diptera Musca Autumnalis*, представляющие собой олефины *Z*-конфигурации:



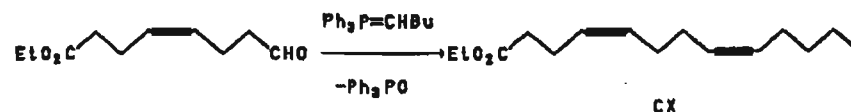
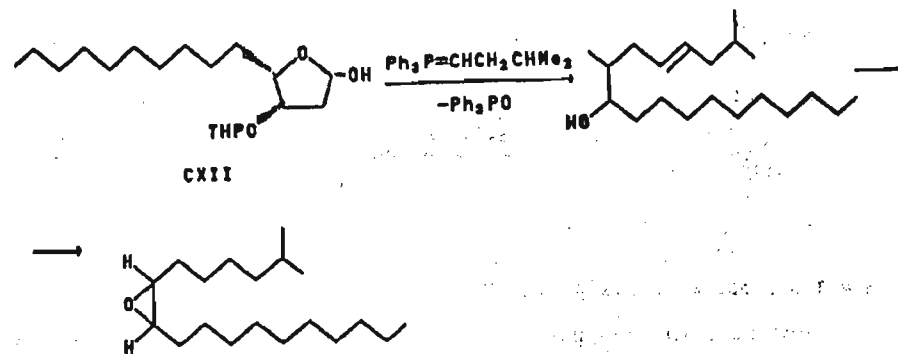
нил ацетат и *Z*-5-деценил ацетат (CXV), компоненты феромона самцов мотылька репы, получены реакцией Виттига свободных от солей фосфорилдов с соответствующими альдегидами. Для генерирования илидов использовали бис (триметилсилил) амиднатрия [177, 181]:



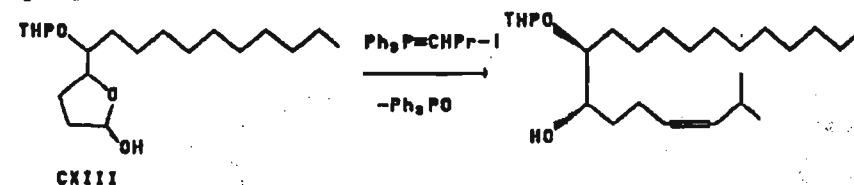
Феромоны Лепидоптеры представляют собой сопряженные диены строго определенной геометрии. Методы синтеза таких феромонов, основывающиеся на правилах управления стереохимией реакции Виттига, развиты Бестманом и сотр. Так, реакция альдегида (CXVI) с илидом (CXVII), стабилизированным электроноакцепторной группой, с высокой *E*-стереоселективностью ведет к образованию *E*- α,β -ненасыщенного альдегида. Последующая реакция Виттига этого альдегида с илидами в условиях, обеспечивающих высокую *Z*-селективность (например, реакция с нестабилизированными илидами в апротонных растворителях), дает *E,Z*-сопряженные олефины (CXVIII) [182, 183]:



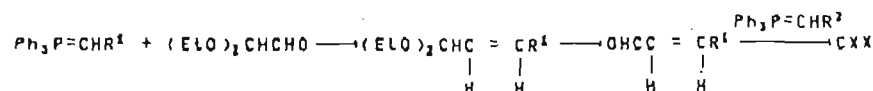
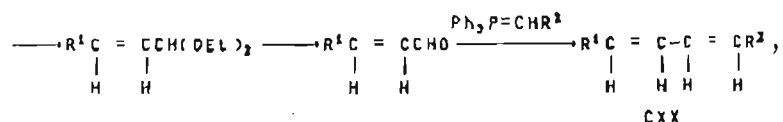
Другой подход разработан для получения α,β -Z-сопряженных олефинов. Трифенилфосфоний α -формилметилид (CXVII) алкилируется бромистым этилом с образованием этоксивинилфосфониевой соли, дегидробромирование которой и присоединение к образовавшемуся этоксивинилиду этилового спирта дает нестабилизированный ирид (CXIX). Реакция Виттига этого ирида с альдегидом дает непредельный ацеталь и затем ненасыщенный альдегид, который в условиях Z-селективной реакции Виттига, образует α,β -Z-сопряженный диен (CXX). Он получен также реакцией Виттига моноацетальглиоксала с фосфорилидом [184, 185]:


$$\text{CXI} \xrightarrow[\text{-Ph}_3\text{PO}]{\text{Ph}_3\text{P=CH(CH}_2)_8\text{Me}} \text{Product}$$


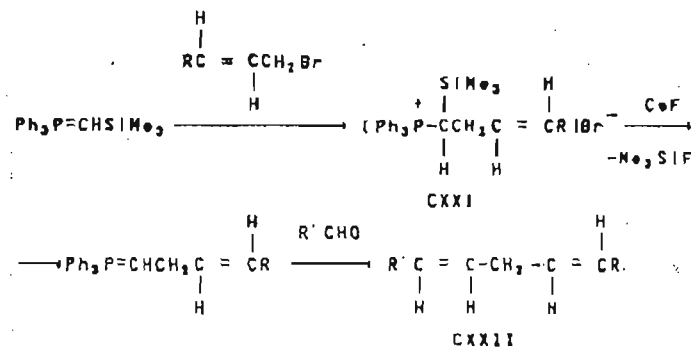
Другой оптически активный компонент феромона Диспарлур получен реакцией лактола (СХIII) с избытком трифенилфосфоний изобутилида [180]:



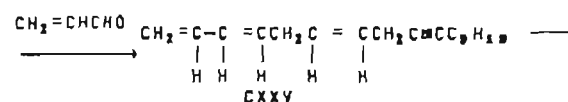
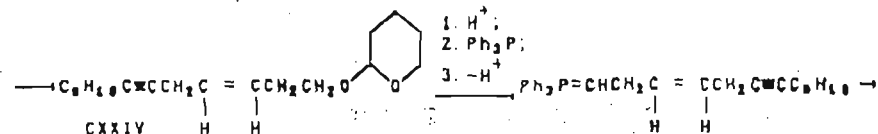
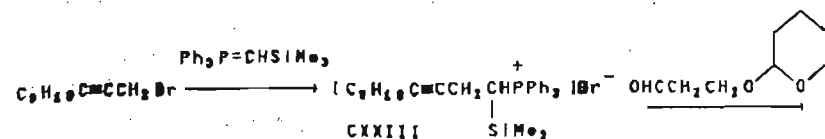
Стереохимически чистые Z-7-додецил ацетат (CXIV), Z-7-тетрадеце-



Полиолефины с разделенными метиленовой группой кратными связями $\text{C}=\text{C}$ также весьма характерны для феромонов Лепидоптеры. Подход к синтезу таких полиолефинов основывается на алкилировании C -силилзамещенных илидов аллилбромидом и последующем десилилировании солей фосфония (CXXI) действием фторида цезия в присутствии карбонильного соединения. При этом генерируется илид, который в момент образования вступает в реакцию Виттига с альдегидом и дает E,Z -1,4-диены (CXXII) [174]:



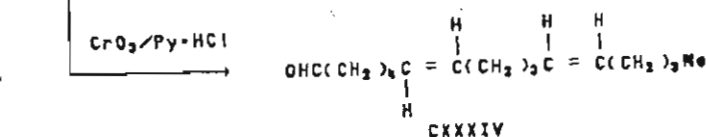
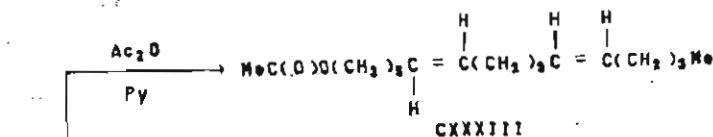
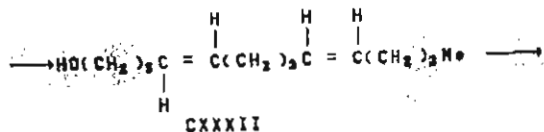
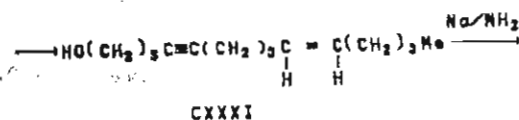
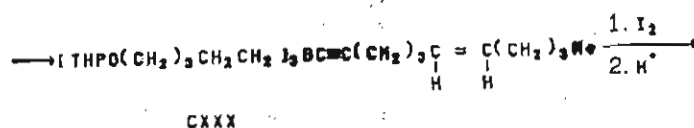
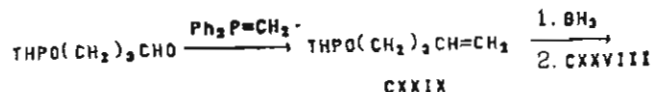
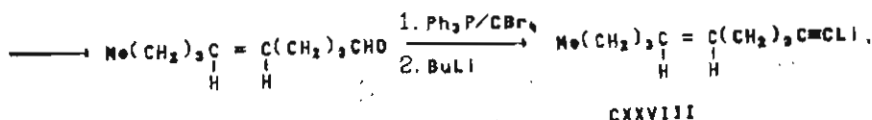
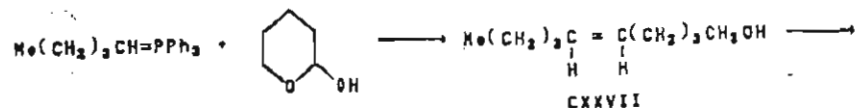
Иной подход к синтезу феромонов Лепидоптеры, содержащих кратные связи $\text{C}=\text{C}$, разделенные метиленовой группой, основывается на сочетании реакции Виттига с превращениями ацетиленов. Алкилирование трифенилфосфоний триметилсилилметилда пропаргилбромидом дает кремнийсодержащую фосфониевую соль (CXXIII). Десилирование соли в присутствии альдегида приводит к образованию енина (CXXIV) с концевой, защищенной гидроксильной группой, который сначала превращают в илид и затем реакцией с акролеином — в диен-ин (CXXV). Восстановление диен-ина водородом над никелевым катализатором дает тетраен (CXXVI), представляющий собой компонент феромона *Operophtera brumata* [186]:



Основываясь на этих подходах группой Бестмана, а также другими исследовательскими группами синтезировано большое количество разнообразных феромонов. Результаты этих исследований приведены в обзорных статьях [174, 183].

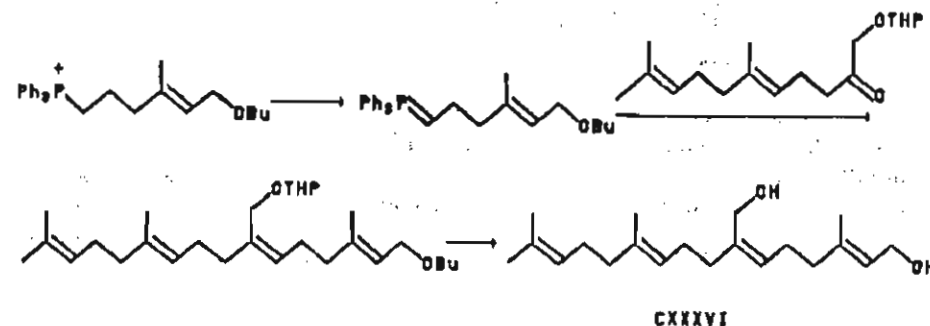
Многостадийные общие схемы синтезов феромонов довольно сложны. Они основываются на достижениях современной синтетической органической химии, в том числе и реакции Виттига. Примером такого синтеза может быть получение $6E, 11Z, 6,11$ -гексадекадиенилацетата и гексадекадиенала, являющихся секс-аттрактантами самок мотыльков *Antheraea polyphemus*. Эти соединения получены сочетанием реакции Виттига, химии ацетиленовых и борорганических соединений.

Полученный реакцией Виттига Z -ен-ол (CXXVII) окисляли до ненасыщенного альдегида и затем последовательной обработкой трифенилфосфином и четырехбромистым углеродом, а также бутиллитием превратили в ацетирид лития (CXXVIII). Реакцией Виттига альдегидоспирта с защищенной OH -группой получили олефин (CXXIX), который гидроборировали и реакцией с ацетирид лития превратили в боран (CXXX). Обработка борана иодом дала Z -енин (LXXXI), обработка енина (LXXXI) натрием в жидком аммиаке — $6E, 11Z, 6,11$ -гексадекадиен-ол (CXXXII). Окисление последнего оксидом хрома (III) в пиридине привело к образованию $6E, 11Z, 6,11$ -гексадекадиен-аль (CXXXIII), а ацилирование уксусным ангидридом в пиридине — $6E, 11Z, 6,11$ -гексадекадиенил ацетату (CXXXIV) [187]:



В главе 3 описан синтез феромонов с помощью кумуленилидов, а в главе 5 — с помощью С-кремнийзамещенных идилов фосфора.

Реакция Виттига широко используется в синтезе современных лекарственных препаратов. Примеры таких синтезов многочисленны. Например, с помощью реакции Виттига на ключевой стадии осуществлен полный синтез плаунотола (CXXXVI), являющегося главным компонентом замечательного тайландского народного лекарства "плауной". Это лекарство обладает высокой антиязвенной активностью, способствует заживлению язвы желудка и двенадцатиперстной кишки [188]:

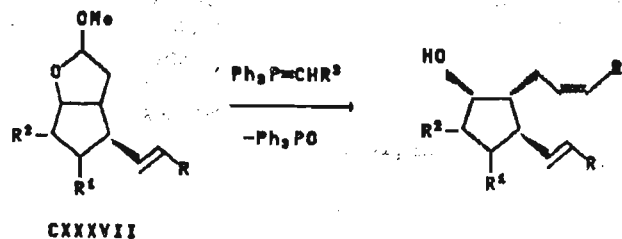


Огромное значение реакция Виттига имеет в синтезе таких современных лекарственных препаратов как простагландины и лейкотриены [189–191]. Синтетические методы имеют очень большое значение для получения этих неустойчивых лекарственных средств, биологически активные представители которых трудно получить из природных источников.

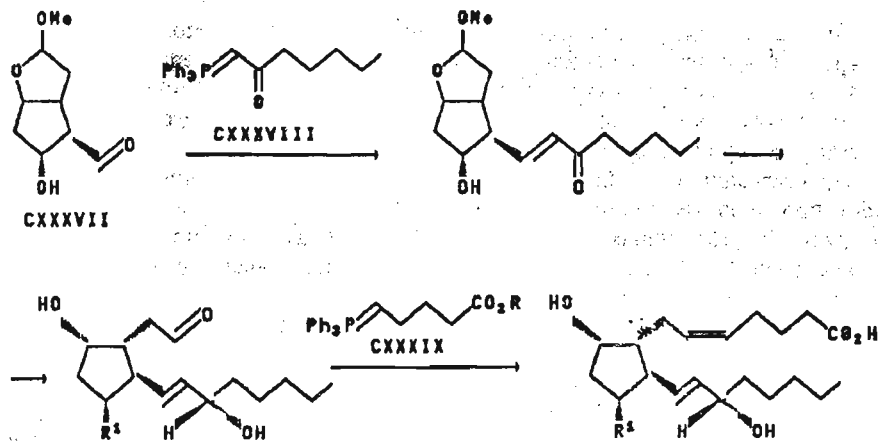
Простагландины — биологически активные вещества представляющие собой производные полиненасыщенных жирных кислот, молекула которых содержит 20 углеродных атомов. Биологическое действие простагландинов многообразно: одним из основных биологических эффектов простагландинов является выраженное действие на тонус гладкой мускулатуры различных органов. Некоторые простагландины препятствуют слипанию тромбоцитов крови, обладают сосудорасширяющими свойствами и поэтому представляют интерес для лечения сердечно-сосудистых заболеваний. В большинстве случаев углеродный скелет простагландинов представлен пятичленным циклом и двумя боковыми цепями. Известно около 20 различных типов простагландинов, которые обозначают буквами латинского алфавита А, В, С, Д, Е, Г и т.д.

Создано много лекарственных препаратов на основе простагландинов типа Е (динопростон, простин Е₂ и др.), типа F (динопрост, простин F₂, энзапрост F, 15-метил PGF_{2α} и др.), которые имеют широкий спектр действия, используются в акушерской практике, в лечении сердечно-сосудистых заболеваний и др. [192].

Значительный вклад в разработку методов синтеза простагландинов с помощью реакции Виттига принадлежит Кори. Так, реакция Виттига фосфорилидов с лактолами общей формулы (CXXXVII) используется в синтезе различных простагландинов [193]:

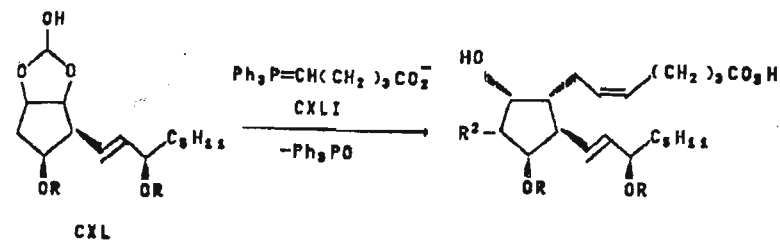


По имеющимся в литературе сведениям фирмой БАСФ разработан промышленный синтез простагландина PGF₂ с использованием реакции Виттига. Этот простагландин получают в соответствии с разработанной Кори общей схемой синтеза простагландинов. Синтез PGF₂ осуществлен на основе лактола (CXXXVII), который дважды последовательно вводят в реакцию Виттига с илидами (CXXXVIII) и (CXXXIX) [194]:

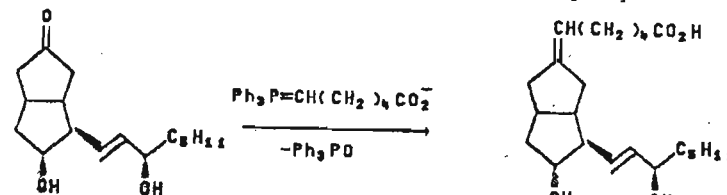


Как известно, химические фирмы неохотно раскрывают детали своих технологических процессов, тем не менее можно с уверенностью считать, что в промышленном синтезе простагландинов реакция Виттига используется достаточно широко.

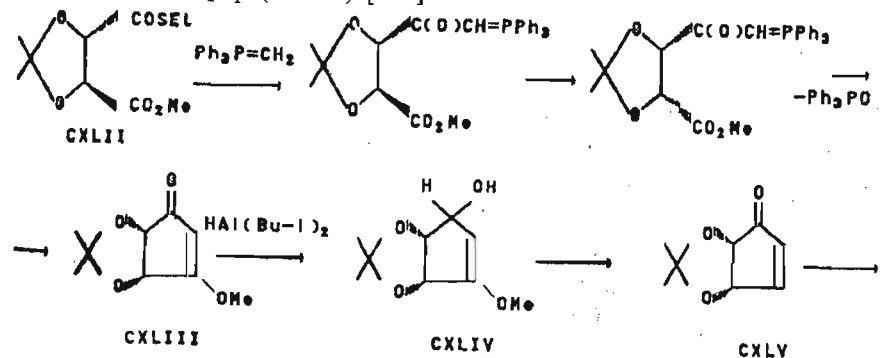
Реакцией генерируемого в ДМСО илида (CXLI) с лактолом (CXL) построены *цис*-алкеновые боковые цепи рацемических и оптически активных простагландинов E₂ и F₂ [195]:

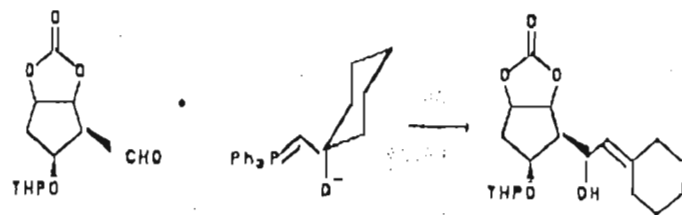
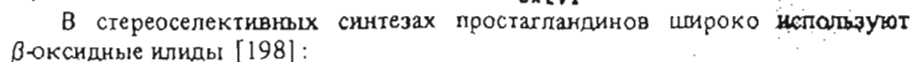


Аналогично получены биоактивные карбоциклические аналоги простагландина I₂, известного под названием простаглицлин [196]:

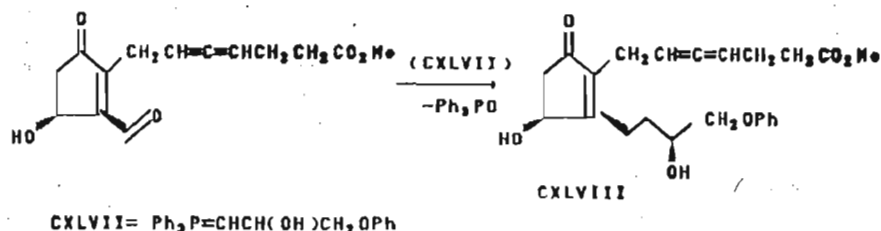


Оптически активные гидроксипентаноны, основные фрагменты простагландинов, синтезированы Бестманом и сотр. [197] из тиоэфиров моноэфира R,R-винной кислоты (CXLI). Реакцией тиоэфиров с трифенилфосфоний метилидом получены ацилированные илidy, которые в результате внутримолекулярной реакции Виттига циклизовались с образованием ацетонида (4R, 5S)-4,5-дигидрокси-3-метокси-2-циклопентенона (CXLIII). Образованию циклопентенон предшествовала эпитермеризация (R,R)-ацилилида в (2R,S)-ацилилид. Эпитермеризацию проводили при нагревании до 135 °C и давлении 100 атм. Циклопентенон (CXLIII) является ключевым соединением в энантиоселективных синтезах ряда простагландинов. Так, для получения простагландина PGE₂ циклопентенон (CXLIII) восстанавливали диизобутилалюминий гидридом (ДИБАЛЪ) до спирта (CXLIV). Аллильная перегруппировка спирта (CXLIV) давала (S,S)-ацетонид циклопентенона (CXLV), который присоединением по Михаэлю к CuI-трифенилфосфиновому комплексу винилитиевого соединения и затем реакцией с аллилиодидом превращали в PGE-метилэфир (CXLVI) [197]:

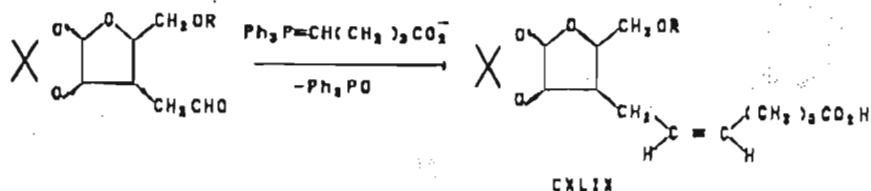




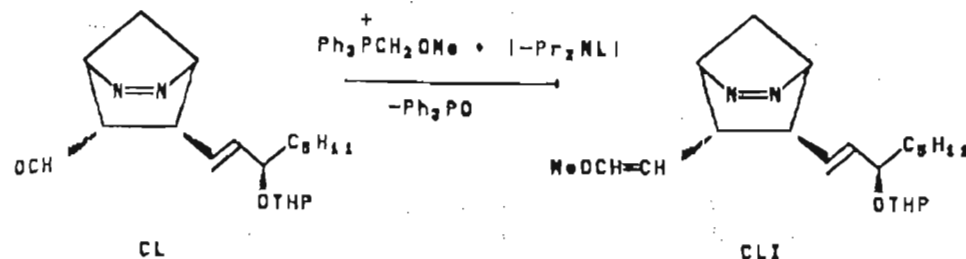
Аналог простагландина (CXLVIII) получен реакцией Виттига циклопентанкарбоксальдегида с илидом (CXLVII) в диоксане [199]:



Развиты методы синтеза производных оксапростогландина на основе сахаров D-рибофуранозы. Реакцией Виттига альдегида с натриевой солью илида получена кислота (CXLIX), являющаяся промежуточным соединением в синтезе оксапростогландина [200]:

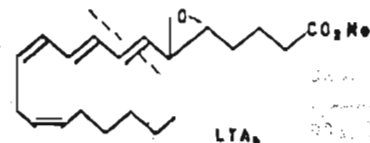


Реакцией Виттига метоксиметилида, генерируемого из фосфониевой соли диизопропиламином лития, с альдегидом (CL) получены 9,11-азо-аналоги эндопероксида PGH₂ (CLF) [201]:

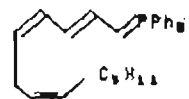


В 70-е годы XX в. обнаружено, что в организме человека и животных образуются и другие, отличные от простагландинов, биологически активные производные полиненасыщенных жирных кислот в тромбоцитах — тромбоксаны, в лейкоцитах — лейкотриены. Особенностью строения лейкотриенов является отсутствие в молекуле циклической структуры. В зависимости от строения функциональных группировок в углеродной цепи лейкотриены делят на типы А, В, С, Д и Е, в зависимости от числа двойных связей — на серии 3, 4 и 5. В организме человека и животных простагландины, тромбоксаны и лейкотриены образуются из общего предшественника — незаменимых полиненасыщенных жирных кислот с соответствующим числом углеродных атомов и двойных связей в молекулах, в том числе линолевой и серакидоновой кислот [190, 191, 202]. Нарушение образования лейкотриенов может быть причиной развития целого ряда патологических процессов, что определило большой интерес исследователей к этому типу биорегуляторов и прежде всего к их синтезу, так как из-за неустойчивости лейкотриенов их крайне трудно получать из природных источников.

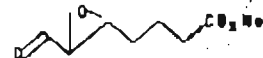
Особая заслуга в развитии методов синтеза лейкотриенов принадлежит Кори, который широко использовал в своей работе илиды фосфора [203]. Разделив C_{20} -молекулу лейкотриена A_4 на C_7 - и C_{13} -фрагменты Кори и соотр. осуществили синтез соответствующих этим фрагментам синтонов:



Для соединения C₇- и C₁₃-фрагментов Кори выбрал конденсацию по Виттигу. Следовательно, C₇- и C₁₃-синтоны должны быть или альдегидами, или илидами. Однако, соответствующий C₇-фрагменту LTA₄ илид с эпоксидной группой у β- и γ-атомов углерода должен был бы быть неустойчивым и труднодоступным соединением, тогда как C₇-эпоксимальдегид (CLII) особых возражений не вызывал. К тому же вполне доступны C₁₃-фосфорилид (CLIII) и соответствующая ему тридекантриенфосфониевая соль. Поэтому Кори и сотр. [203] сосредоточили свое внимание на синтезе синтонов (CLII) и (CLIII):

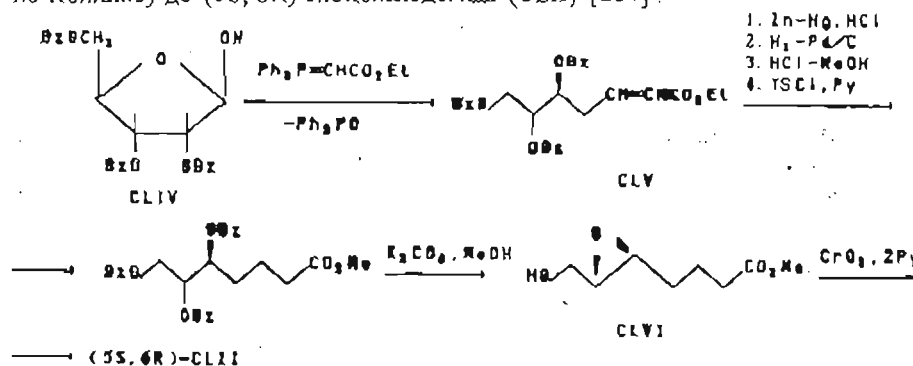


CLIII

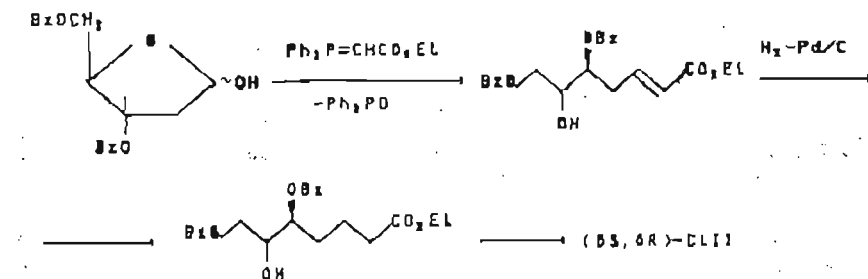


CLII

Синтез оптически активного (5S, 6R)-эпоксинальдегида (CLII), C₇-синтона для получения LTA₄ осуществлен на основе 2,3,5-трибензольного производного Д-(-)-рибозы (CLIV). Реакция Виттига соединения (CLIV) с трифенолфосфоний этоксикарбонилметилдом дала олефин (CLV) в виде смеси Z- и E-изомеров. Последующее дезоксигенирование олефина, гидрирование, обработка хлористым водородом в метаноле и снятие бензильной и тозилъной защиты привели к (5S, 6S)-эпоксиспирту (CLVI), который окислили по Колману до (5S, 6R)-эпоксинальдегида (CLII) [204]:

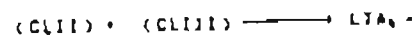


Позже Мариот и Бантик [205], используя в качестве исходного соединения 2-дезоксид-Д-рибозу, значительно упростили метод синтеза C₇-(5S, 6R)-эпоксинальдегида:

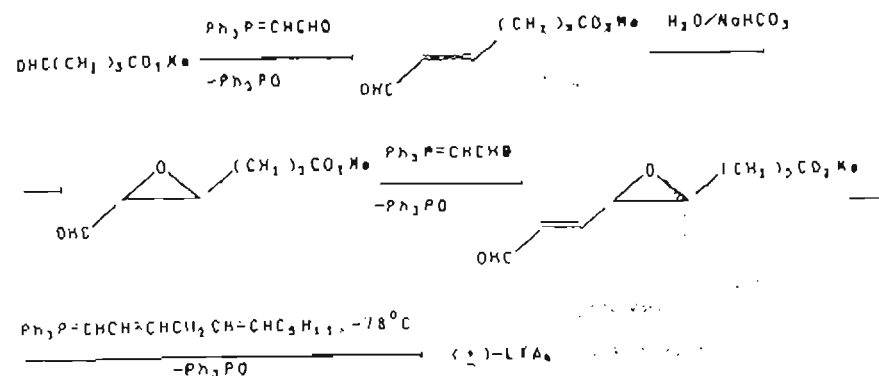


Описан способ также получения 5S,6R-эпоксинальдегида (CLII) на основе Д-глицеринальдегида, который вводили в реакцию Виттига [206]. В результате реакции 5S,6R-эпоксинальдегида (CLII) с илидом (CLIII), генерированным из соли фосфония действием бутиллития в толуоле, получили (5S, 6S)-лейкотриен A₄ (CLVII) [207]:

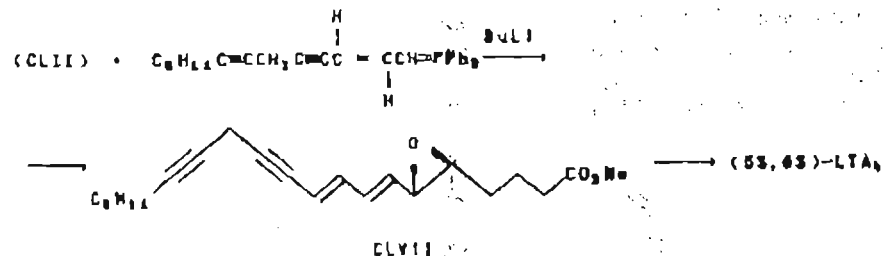
ходом около 50 % метиловый эфир рацемического лейкотриена A₄ (CLVII) [207]:



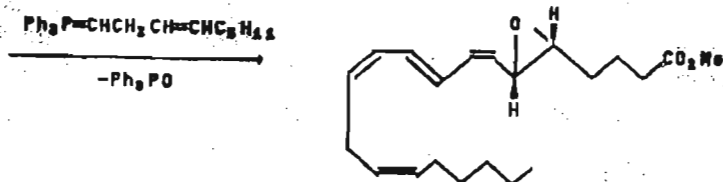
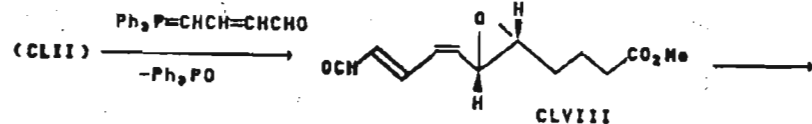
Задача упрощается, если необходимо синтезировать не оптически активный лейкотриен A₄, а рацемат. Глосон и сотр. [208] предложили четырехстадийный метод синтеза (+)LTA₄ из метил 4-формилбутирата. Трифенилфосфоний ундекадиенилид получен из окт-2-ин-1-ола:



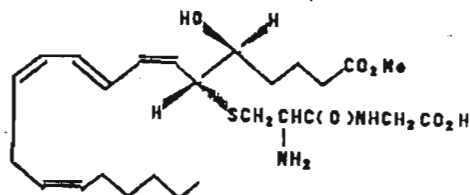
Реакцией 5S,6R-эпоксинальдегида (CLII) с илидом, генерированным из соответствующей фосфониевой соли при помощи бутиллития, Толстикова Г.А. и сотр. получили смесь метилового эфира 6S-дегидролейкотриена A₄ (CLVII) и его 7Z-изомера в соотношении 21:79. Восстановление (CLVII) на катализаторе Линдлара привело к образованию метилового эфира (5S, 6S)-лейкотриена A₄ [209]:



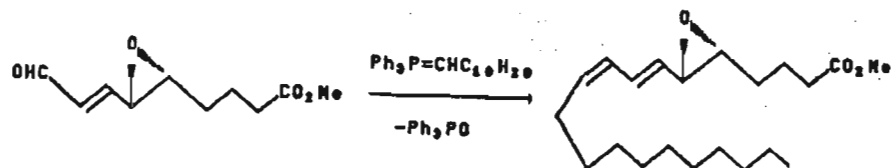
Среди методов построения полиеновой цепи LTA₄ широкое применение получил подход, основанный на реакции Виттига (5S,6R)-эпоксинальдегида (CLII) с 3-формилпропионоилидом, ведущий к образованию (C₁₁)-эпоксинальдегида (CLVIII). Связывание последнего с C₉-аллилилидом при помощи реакции Виттига (C₁₁ + C₉ = C₂₀) дает LTA₄:



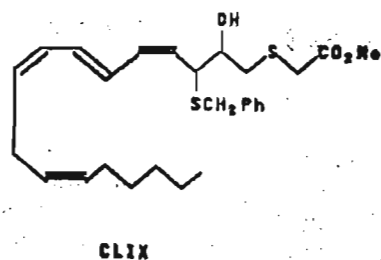
Аналогично получен лейкотриен D₄ [214]



Реакция Виттига использована в синтезе метилового эфира тетрагидро-7E,9Z-лейкотриена A [215]:

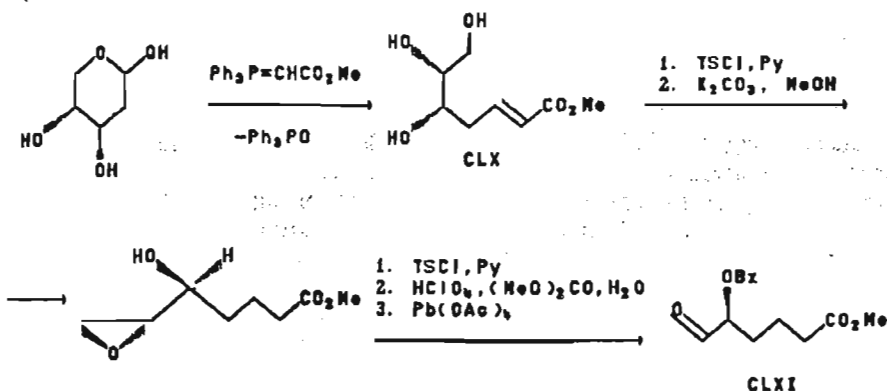


Реакцией 3-формилпропенилденилида с альдегидами и последующей, катализируемой иодом изомеризацией образовавшегося при этом олефина получен альдегид, который затем реакцией Виттига превратили в тиолейкотриен A₄ (CLIX) [216]:

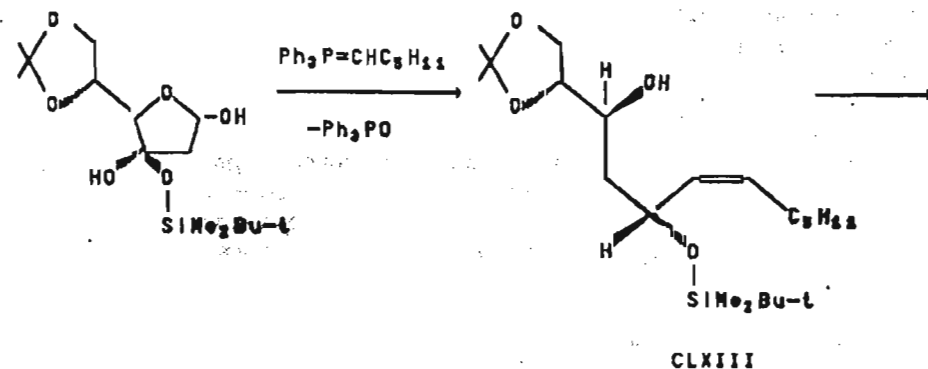


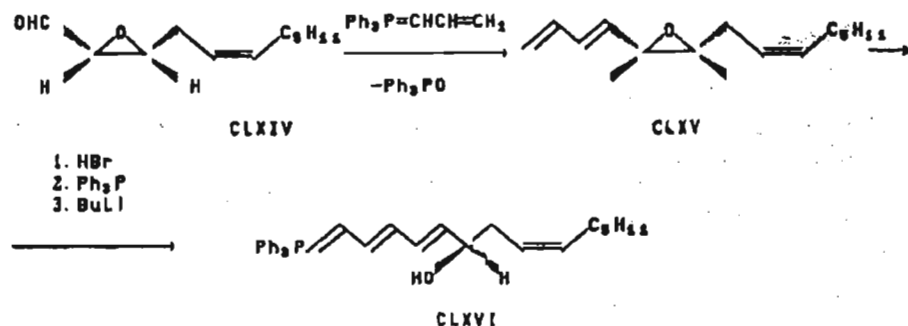
CLIX

С помощью реакции Виттига получен лейкотриен B₄, а также предшествующие ему синтоны. Реакция Виттига 2-дезоксид-Д-рибозы с трифенилфосфоний метилидом приводит к образованию гидроксизифра (CLX). Последующее тозилрование, расщепление ацетата и взаимодействие гликоля с карбонатом калия в метаноле дает эпоксид, который в результате показанной на схеме последовательности операций превращается в S-альдегид (CLXI) — ключевой (C₆) синтон LTB₄ [217, 218]:

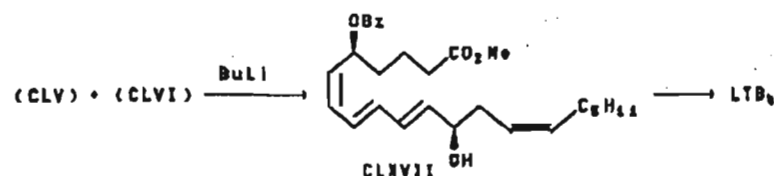


Второй синтон для получения LTB₄, илид (C₁₄), получен из ацетата (CLXII), который реакцией Виттига стереоспецифично превратили в цис-олефин (CLXIII). Затем из (CLXIII) получили эпоксиальдегид (CLXIV), который ввели в реакцию Виттига с аллилидом с образованием эпокситриена (CLXV). Присоединение HBr к этому эпокситриену и реакция образовавшегося при этом бромид с Ph₃P дает соответствующую фосфониевую соль, обработка которой бутиллитием ведет к C₁₄-илиду (CLXIII):





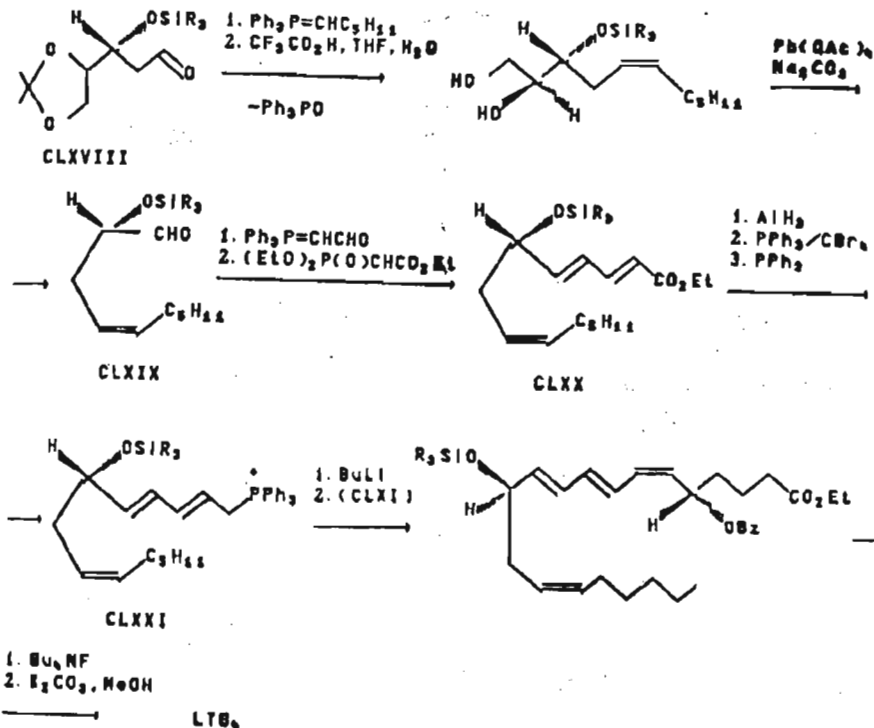
Далее илид (CLXVI) ввели в реакцию Виттига с альдегидом (CLXI) в растворе тетрагидрофурана, содержащем примесь гексаметапола. В результате с хорошим выходом получили бензонлированный LTB₄ (CLXVII), который после снятия бензоильной защиты превратили в свободный LTB₄ [217]:



Описаны и другие методы синтеза C₁₄-аллилилида (CLVI), в частности на основе реакции Виттига 2-дезоксид-рибозы с трифенилфосфоний карбоэтоксиметилдом [219].

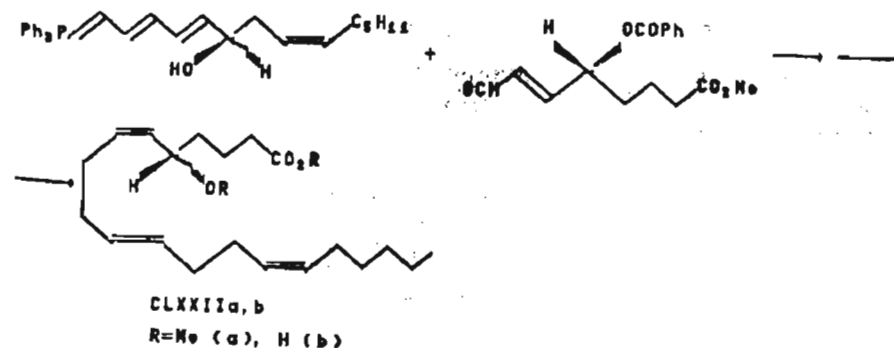
Общий синтез лейкотриена (+)-LTB₄ проведен с двумя энантиомерно-чистыми α-гидроксиальдегидами (CLXVIII, CLXI)—хиральными ключевыми синтонами.

Исходный хиральный альдегид (CLXVIII) получен из арабинозы. Последний вводят в реакцию Виттига с трифенилфосфоний гексилидом с образованием неопределенного хирального спирта, который окисляют до альдегида (CLXIX). Затем альдегид (CLXIX) еще раз вводят в реакцию Виттига с трифенилфосфоний α-формилметилдом и затем в реакцию Виттига-Хорнера с фосфонуксусным эфиром. В результате углеводородную цепь увеличивают на четыре атома, длина которой достигает 14 атомов углерода. Эфир (CLXX) восстанавливают до спирта, затем его превращают в бромид и реакцией с трифенилфосфиноксидом получают C₁₄-фосфониевую соль (CLXXI). Соединение (CLXXI) превращают в илид и вводят в реакцию Виттига с (5S)-альдегидом (CLXI). Получают силилированный эфир лейкотриена, который после снятия силильной защиты и гидролиза эфирной группы превращают в свободный LTB₄ [220, 221]:

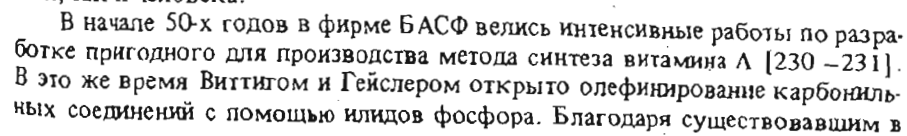


Синтез лейкотриена B₄ с помощью реакции Виттига C₁₄-аллилилида (CLXXI) и C₆-альдегида (CLXI) описан в работах [222, 223]. Следует отметить также оригинальную схему синтеза LTB₄ на основе D-ксилозы, которая включает реакцию Виттига на одной из ключевых стадий [224, 225].

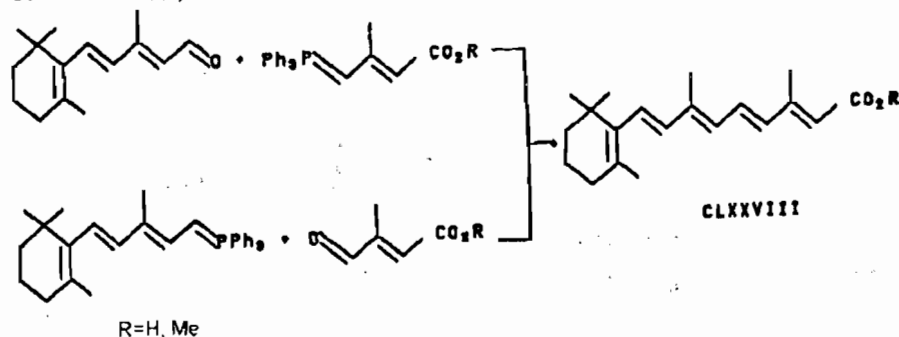
Эйкозатетраеновая кислота (CLXXIIb) (геометрический изомер лейкотриена B₄) синтезирована с помощью реакции Виттига на ключевой стадии [226]:



Фторсодержащие аналоги лейкотриенов, оказавшиеся высокоэффективными ингибиторами циклооксигеназы и 5-липоксигеназы, получены реакцией Виттига. С этой целью суспензию фосфониевой соли (CLXXIV) в ТГФ обрабатывали бутиллитием и затем альдегидом (CLXXV). Смесь перемещивали 20 мин при 20 °С, что привело к образованию 12-фторарахидоната (CLXXVI) [228]:



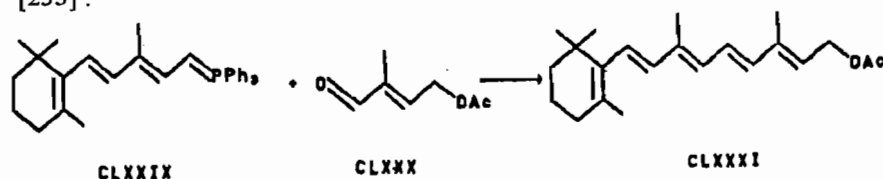
Германии тесным связям между университетскими учеными и химиками промышленных фирм об открытии Виттига немедленно узнали Реппе и Поммер, работавшие в лабораториях фирмы BASF. Они сразу поняли перспективность реакции Виттига для разрабатываемого ими метода синтеза витамина А. Реппе и Поммер привлекли к своей работе Г. Виттига и всего за несколько дней создали метод синтеза ретиновой кислоты (CLXXVIII). Задача упростилась тем, что основные синтетические блоки, из которых можно было построить ретиновую кислоту, были ими получены ранее и доставало только метода, чтобы их соединить:



Полученная по типу $C_{15} + C_5$ связывания ретиновая кислота (CLXXVIII) нашла применение в фармакологии для лечения некоторых дерматологических заболеваний. В экспериментах на животных показано, что полностью *транс*-ретиновая кислота и 13-*цис*-ретиновая кислота, а также их производные обладают способностью останавливать рост опухоли в предраковый период, что стимулировало исследования в этом направлении и позволило создать ряд новых лекарств [233].

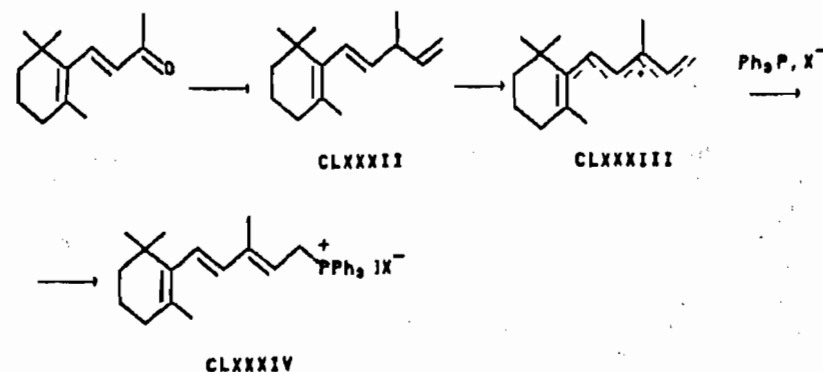
После успешного синтеза ретиновой кислоты Поммер, Реппе и Виттиг приступили к созданию промышленного метода синтеза витамина А.

Для получения витамина А была выбрана схема, в которой соединяется C_5 -карбонильное соединение (CLXXX) с C_{15} -фосфорилидом (CLXXIX) [233]:



Приспособление реакции Виттига к промышленным условиям, однако, оказалось непростой задачей. Необходимо было решить экономические и технические проблемы, сделать все стадии сложного процесса дешевыми и безопасными. Тем не менее эти проблемы химиками фирмы BASF успеш-

но решены. Так, литийорганические соединения удалось заменить алколатами металлов и использовать их в растворах спиртов. Впоследствии научились проводить реакцию Виттига в водной среде, в условиях межфазного катализа [234], что сильно упростило схему синтеза витамина А и каротиноидов. При этом найдено, что стабилизированные иллы типа (CLXXIX) являются особенно гидролитически устойчивыми и крайне медленно гидролизуются при температуре $+5^\circ\text{C}$ и ниже. Значительный тепловой эффект реакции Виттига 251,2 кДж/моль также создавал определенные трудности, так как реакционная смесь представляет собой вязкую суспензию продуктов реакции, трифенилфосфиноксида и хлорида натрия и отведение тепла происходило с трудом. Проблему удалось решить непрерывным проведением процессов в небольшом по объему реакторе с адиабатическим отведением тепла [235, 236]. Разработаны принципиально новые удобные для промышленных масштабов методы синтеза фосфониевых солей. Оказалось удобным вводить спирты в реакцию с фосфинами в присутствии кислот. При взаимодействии спиртов с кислотами генерируется карбокатион, который алкилирует фосфин с образованием солей фосфония. Разработан приемлемый для промышленных условий метод синтеза C_{15} -фосфониевой соли на основе β -иона, который превращали в β -винилинол. Реакция β -винилинола (CLXXXII) с трифенилфосфином в присутствии кислоты, через образование карбокатиона, приводила к образованию фосфониевой соли (CLXXXIV), которая является исходным C_{15} -синтоном витамина А [236–238]:



Трифенилфосфиноксид, образующийся в реакции Виттига, восстанавливали. Разработали несколько технологических процессов регенерирования трифенилфосфиноксида [239, 240]. Регенерация трифенилфосфина из трифенилфосфиноксида позволила свести к минимуму расходование этого дорогого исходного вещества.

Недостатком реакции Виттига является ее невысокая стереоселективность, вследствие чего получается смесь *цис*- и *транс*-изомеров витамина А. В промышленном синтезе ацетата витамина А по реакции Виттига получают

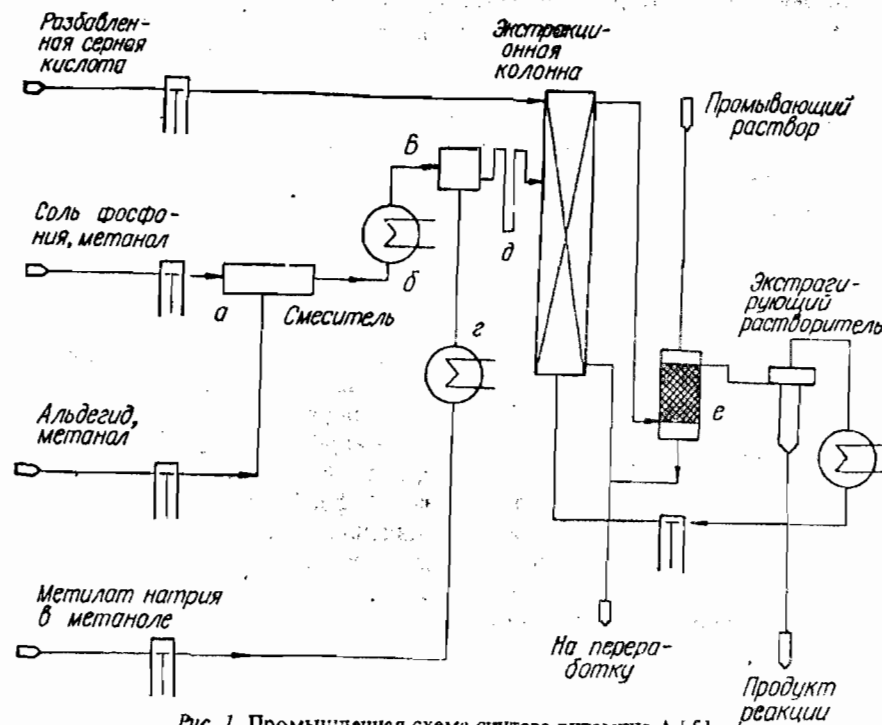


Рис. 1. Промышленная схема синтеза витамина А [5]

приблизительно 70 % полностью *транс*-изомера, который выделяли кристаллизацией из гептана. Чтобы избежать потерь 9-*цис*- и 11-*цис*-изомеры превращали в полностью *транс*-изомер с помощью катализаторов *цис-транс*-изомеризации. Использовали такие катализаторы как иод, комплексы палладия и фотохимическую изомеризацию под действием ультрафиолетового облучения. Применяли также фотохимическую изомеризацию в присутствии сенсibilизаторов [236].

Успешное решение всех этих вопросов определило аппаратное и технологическое оформление производственной схемы получения витамина А. Непрерывная схема производства витамина А, внедренная на фирме БАСФ, показана на рис. 1. Особое внимание при разработке этой схемы было уделено чувствительности исходных и конечных продуктов к химическим и термическим эффектам [233, 236]. Раствор C_{15} трифенилфосфониевой соли в метаноле смешивают в смесителе а с метанольным раствором формилкритилацетата и образующуюся смесь охлаждают до -30°C в холодильнике б. Одновременно охлаждают в холодильнике в раствор метилата натрия в метаноле. Оба раствора эффективно смешивают, вспыскивая их с помощью пульвезизатора в реактор г.

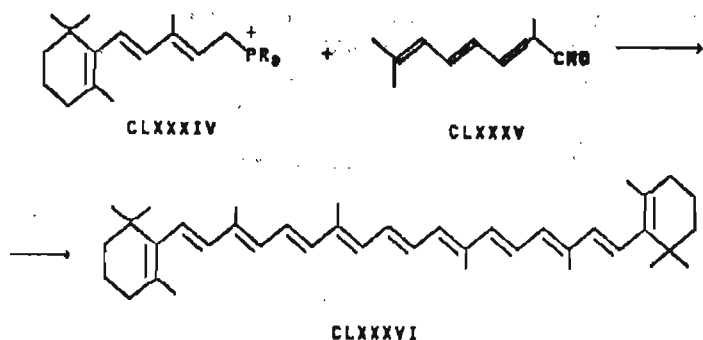
Реакция начинается сразу, протекает с выделением тепла и полностью завершается, давая с выходом 96 % ацетат витамина А из расчета на исходную фосфониевую соль. Повышение температуры реакционной смеси контролируют с помощью эффективного охлаждения исходных реакционных растворов, что позволяет избежать повышения температуры выше порога разложения иллада C_{15} . Течение реакции контролируют, изменяя скорость вспыскивания реакционных растворов в реактор, а также концентрацию исходных реагентов. Затем желатинообразную смесь продуктов реакции, трифенилфосфиноксида и галогенида натрия подают в экстракционную колонну д, в которой целевой реакционный продукт после подкисления серной кислотой экстрагируют в противотоке углеводородами. Во второй колонне е углеводородный экстракт непрерывно промывают водным спиртом для удаления остатков трифенилфосфиноксида. После концентрирования в мягких условиях углеводородного экстракта ацетат *транс*-витамина А выкристаллизовывается и может быть отделен. *Цис*-изомер, который остается в маточном растворе, в результате *цис-транс*-изомеризации превращается в *транс*-изомер. Реализация данного процесса позволила фирме БАСФ достичь производительности 600 т витамина А в год.

На схеме приведена только ключевая стадия синтеза витамина А с помощью реакции Виттига. Общая схема включает также очень важные в практическом отношении стадии синтеза C_5 - и C_{15} -фрагментов молекулы витамина А. Разработаны несколько схем синтеза C_5 - и C_{15} -синтонов витамина А. Сведения о синтезе синтона C_5 (CLXXX) имеются в работах [230, 231, 241, 242]. Промышленный синтез синтона C_{15} , фосфониевой соли (CLXXXIV) на основе β -иона описан в работах [243, 244, 246].

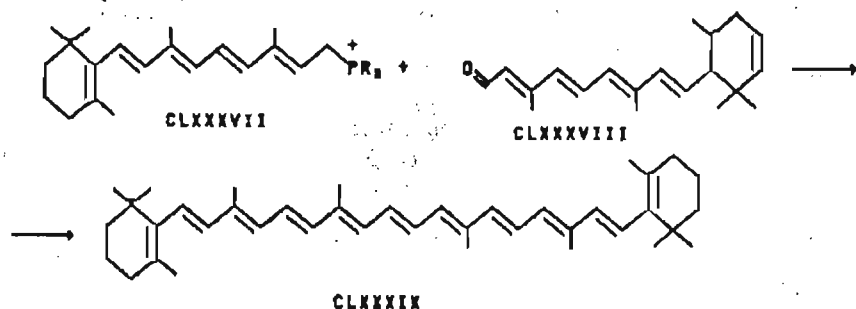
2.3.4.2. РЕАКЦИЯ ВИТТИГА В СИНТЕЗЕ КАРОТИНОИДОВ

Каротиноиды имеют важное значение как красители пищевых продуктов, а также как лекарственные вещества, используемые для лечения опухолей и предотвращающие неконтролируемый рост раковых клеток [233, 245].

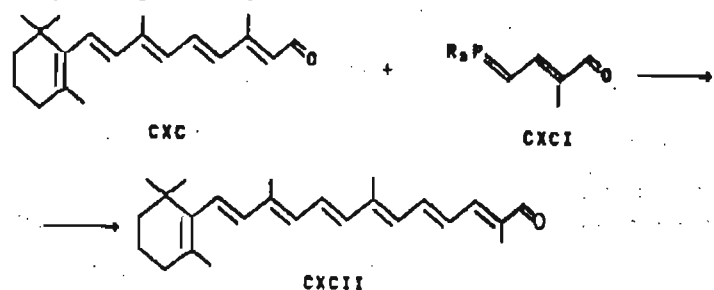
По имеющимся сведениям, реакция Виттига достаточно широко используется в промышленном синтезе каротиноидов. Так, фирмой БАСФ промышленный синтез β -каротена (CLXXXVI), краснооранжевого красящего вещества моркови и важного провитамина А осуществлен связыванием двух C_{15} -фосфониевых солей (CLXXXIV) с C_{10} -дигальдегидом (CLXXXV) с помощью двойной реакции Виттига ($C_{15} + C_{10} + C_{15} = C_{40}$ β -каротен) [243, 244].



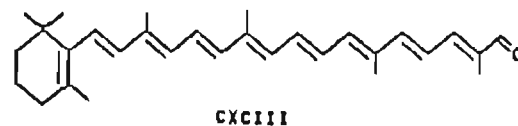
C_{20} -Ретинил-трифенилфосфониевую соль (CLXXXVII) получают также реакцией трифенилфосфина с ацетатом витамина А в присутствии кислоты. Соль представляет собой ценный синтетический блок для синтеза каротиноидов. Реакция Виттига соли (CLXXXVII) с альдегидретиналем (CLXXXVIII) дает β -каротен (CLXXXIX) [246]:



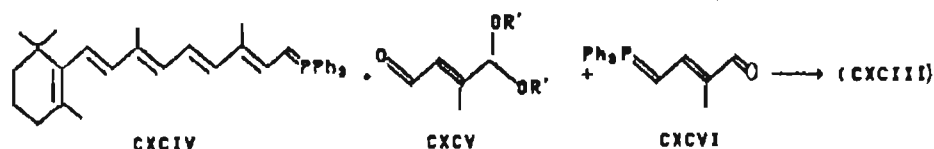
Апокаротеналы и их карбоксилаты являются природными красителями, которые встречаются в цитрусовых, шпинате и обладают активностью витамина А. Для их получения соответствующие синтетические блоки связывают друг с другом с помощью реакции Виттига. Так, β -апо-12'-каротеналь (C_{25}) (CXCI) получен $C_{20} + C_5$ соединением C_{20} -ретинала (CXC) и C_5 -фосфорилида (CXCI) [241, 242]:



Имеются сведения о нескольких промышленных вариантах синтеза β -апо-8'-каротенала (C_{30}) (CXCI):

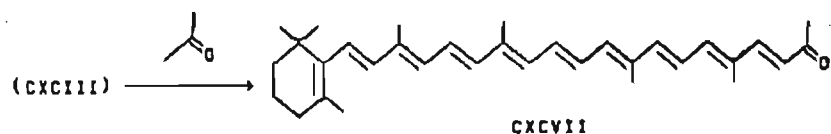


β -Апо-8'-каротеналь (CXCI) получают реакцией C_{20} -ирида (CXCI) с C_5 -диальдегид-моноацеталем (CXCV) и C_5 -ирид-алем (CXCVI) по типу $C_{20} + C_5 + C_5 = C_{30}$ -связывания [241, 242]:



Кроме того, используют реакцию C_{15} -ирида (CLXXIX) с C_{10} -диальдегидом (CLXXXV) и C_5 -ирид-алем (CXCI) по типу $C_{15} + C_{10} + C_5 = C_{30}$ -связывания [233]. β -Апо-8'-каротеналь (CXCI) получают реакцией C_{20} -ретинала (CXC) с двумя молекулами C_5 -ирид-аля (CXCI) по типу $C_{20} + 2 \cdot C_5 = C_{30}$ -связывания [241, 242] и кроме того используют реакцию C_{20} -ирида (CXCI) с несимметричным C_{10} -диальдегидом (CXC) ($R = H$) ($C_{20} + C_{10} = C_{30}$). Данная реакция отличается высокой региоселективностью так как только одна из двух альдегидных групп олефинируется по Виттигу с образованием β -апо-8'-каротенала [247].

Альдольная конденсация C_{30} -альдегида (CXCI) с ацетоном ведет к образованию C_{33} -кетонцитранаксантину (CXCVII), который используют в качестве пищевого красителя и пищевой добавки. Он имеет красноватый оттенок, такой же как у кантаксантина [248]:



Кантаксантин (CC) является метаболитом окисления β -каротена. В промышленном производстве 4,4'-диацетокси- β -каротен (CXCI) используют как исходное соединение, которое подвергают гидролизу и окислению. Это соединение в свою очередь получают димеризацией 4-ацетоксиретинала или его фосфорилида (CXCVIII).

Реакция 4-оксо- C_{15} -фосфониевой соли (CCI) с C_{10} -диальдегидом (CCII) ведет к кантаксантину (CC) [249]:

Отметим, что использование реакции Виттига в органическом синтезе не исчерпывается представленным в данной главе материалом.

2.4. СТЕРЕОХИМИЯ РЕАКЦИИ ВИТТИГА

В результате реакции Виттига образуются *цис*- и *транс*-олефины, соотношение которых зависит от строения исходных соединений, условий проведения реакции, растворителей, различных добавок. Возможность активно воздействовать на стереохимию реакции Виттига имеет огромное практическое значение, так как при синтезе природных и биологически активных соединений обычно необходим только один геометрический изомер олефина, а второй не нужен или даже вреден. В то же время без понимания механизма реакции Виттига невозможно выяснить особенности, влияющие на стереохимию образования алкенов.

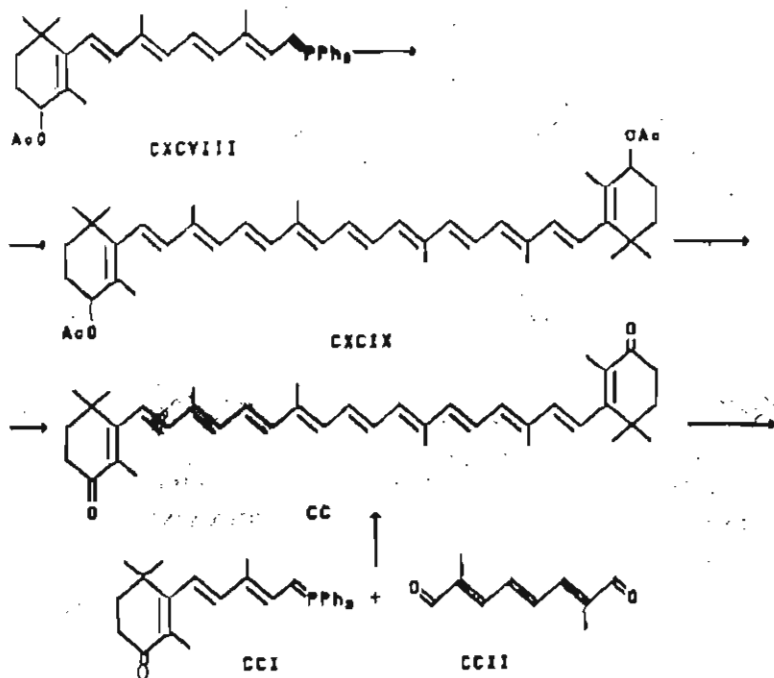
В последние годы механизм и стереохимия реакции Виттига исследовались чрезвычайно интенсивно. Опубликовано большое количество работ, позволивших в значительной степени приблизиться к пониманию этих проблем и, главное, определить условия проведения реакции, изменяя которые можно активно воздействовать на соотношение *Z*- и *E*-изомеров.

2.4.1. ЗАВИСИМОСТЬ СТЕРЕОХИМИИ ОТ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

Соотношение образующихся в результате реакции Виттига *цис*- и *транс*-олефинов сильно зависит от активности ильда и условий проведения реакции (в частности от природы растворителя). На представленной ниже табл. 7 показана зависимость соотношения *Z*- и *E*-изомеров от этих факторов в случае триалкил- и трифенилфосфониевых ильдов. Таблица составлена на основании известных, наиболее значительных публикаций [251–256].

Таблица 7. Зависимость соотношения *Z*- и *E*-изомеров олефина от активности ильда и природы растворителя $R_3P=CHR^1 + R^2CHO \rightarrow R^1CH=CHR^2 + R_3PO$

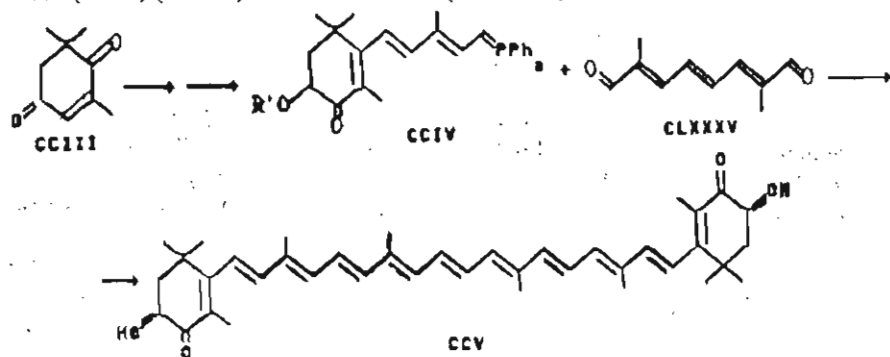
R ¹	R ²	Соотношение <i>Z</i> - и <i>E</i> -изомеров в растворителях	
		апротонных	протонсодержащих
Ph	H, Alk (нестабилизированные ильды)	<i>Z</i> > <i>E</i>	<i>Z</i> < <i>E</i>
Ph	Ar, CH=CH ₂ (полустабилизированные ильды)	<i>Z</i> < <i>E</i>	<i>Z</i> < <i>E</i>
Ph	COH, COR, CO ₂ R, CN, SO ₂ R (стабилизированные ильды)	<i>Z</i> < <i>E</i>	<i>Z</i> < <i>E</i>
Alk	Alk, Ar, акцептор электронов	<i>Z</i> < <i>E</i>	<i>Z</i> < <i>E</i>



Кантаксантин, имеющий красноватый цвет, используется как пищевая добавка.

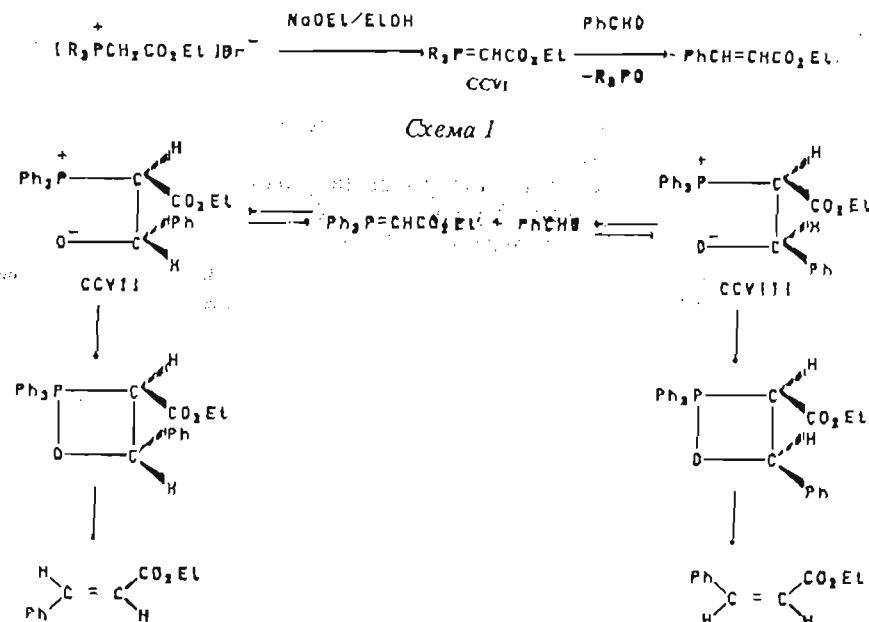
Астаксантин (CCV) является хиральным каротиноидом и встречается в природе как в оптически активной, так и в рацемической форме [250, 251]. Астаксантин окрашивает в красный цвет пигмент омаров, форели, лосося. Он встречается в некоторых зеленых водорослях и дрожжах.

Промышленный синтез рацемического (3*RS*, 3'*RS*)-астаксантина (CCV) разработан, исходя из оксо-изофорона (CCIII), как исходного соединения. (3*RS*, 3'*RS*)-Астаксантин (CCV) получают реакцией Виттига C₁₅-фосфорилда (CCIV) (R¹ = H) с диальдегидом (CLXXXV):



2.4.1.1. СТЕРЕОХИМИЯ РЕАКЦИИ В СЛУЧАЕ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ИЛИДОВ

Реакции стабилизированных илидов с альдегидами и кетонами обычно стереоселективны и приводят к образованию преимущественно *E*-олефинов. Степень стереоселективности зависит от природы заместителей у атомов фосфора и углерода илидной группы Р-С. Установлено, что при замене фенильных групп у атома фосфора на более электронодонорные заместители, например на алкилы, повышается стереоселективность реакции Виттига (табл. 8) [257]:



Влияние заместителей у атома фосфора стабилизированных илидов на стереохимию реакции с альдегидами можно объяснить с помощью механизма, предложенного на основании кинетических исследований. Найдено, что скорость лимитирующей стадией реакции трифенилфосфоний карбоэтоксиметилида с ароматическими альдегидами является образование *трео*- и *эритро*-бетаиновых интермедиатов (CCVII, CCVIII), существующих между собой в равновесии. Термодинамически более стабилен *трео*-бетаин (CCVII), который имеет преимущество в 16,75 кДж/моль. Такого рода преимущество возникает из-за стерических затруднений между арильными и карбоэтоксильными группами в *эритро*-бетаине. Поэтому в основном образуется изомер *трео*-, который превращается затем в *E*-олефин (схема 1) [258]. Очевидно, что чем выше положительный заряд на фосфоре, тем быстрее бетаин будет превращаться в олефин. Поэтому введение к атому фосфора

менее электроотрицательных заместителей увеличивает эффективный заряд на этом атоме и уменьшает энергию активации распада бетаина. Уменьшение скорости распада бетаина делает возможным смещение положения равновесия между изомерами бетаина в сторону термодинамически более выгодного *трео*-изомера и ведет к образованию олефина в *транс*-конфигурации.

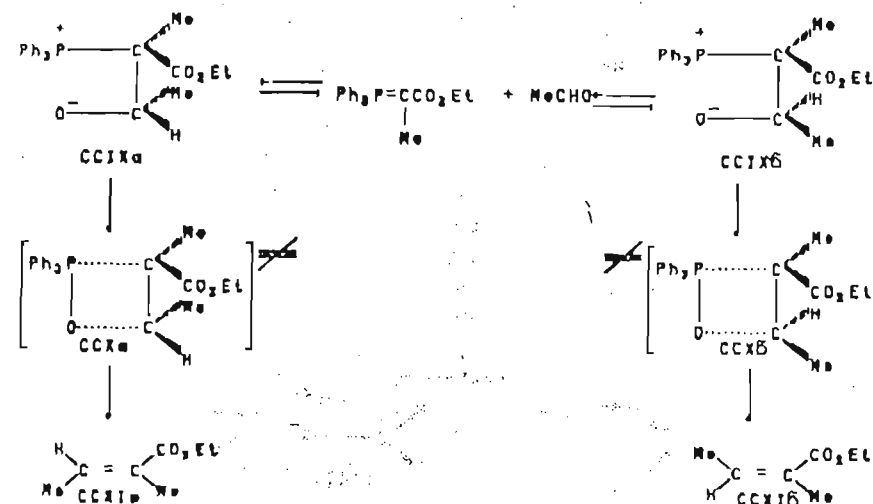
Реакция Виттига в случае стабилизированных илидов в ряде случаев ведет к образованию практически стереохимически чистых *E*-олефинов. Например, при взаимодействии трифенилфосфоний карбометоксиэтилида с ацетальдегидом образуются *Z*- и *E*-изомеры метилового эфира тигликовой кислоты в соотношении 3,5:96,5 [259]. Столь высокую стереоселективность реакции предложено объяснять обратимостью образования бетаина (CCIXa) ⇌ (CCIXb) и понижением энергии активации стадии, ведущей от бетаина (CCIXa) к продукту (CCXIa) через переходное состояние (CCXa). Это снижение возникает вследствие стабилизации переходного состояния (CCXa) из-за перекрывания π-связей C=O и C=C групп, вероятно находящихся в одной плоскости.

Таблица 8. Зависимость стереоселективности реакции Виттига илидов (CCVI) с бензальдегидом от заместителя R

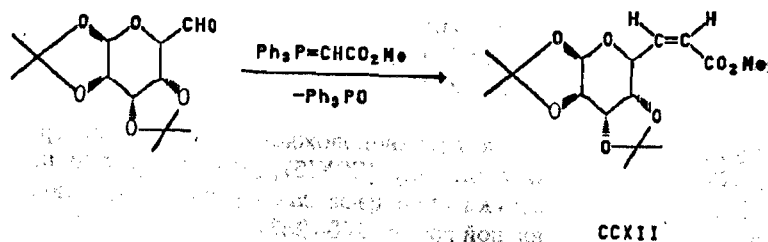
R	E, %	Z, %
Ph	15	85
Bu	5	95
n-C ₆ H ₁₃	2	98
n-C ₁₀ H ₂₁	4	96
n-C ₆ H ₁₁	0	100

Аналогичное положение в противоположном диастереоизомерном состоянии (CCIXb), ведущем к олефину (CCXIb), нагнетается на пространственные препятствия, возникающие из-за *син*-перипланарного положения метильной и карбометоксильной групп [260–263]:

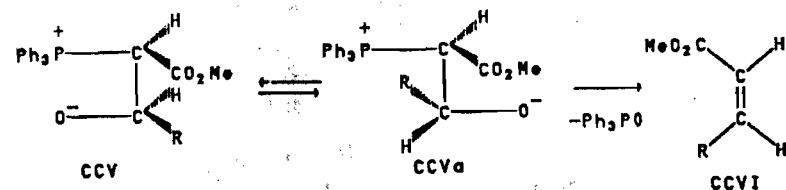
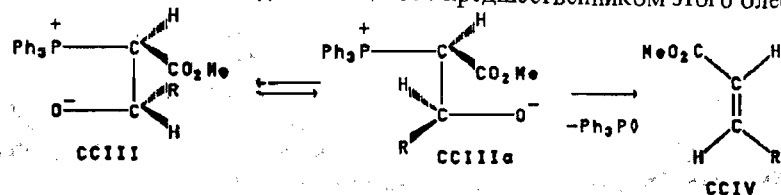
Схема 2



Большое влияние на стереоселективность реакции Виттига оказывает среда. Экспериментально установлено, что в реакции стабилизированных илидов с альдегидами наибольшее содержание *транс*-олефина достигается в неполярных апротонных растворителях. В то же время применение протонсодержащих растворителей, а также апротонных сред, не содержащих кислот Льюиса, например солей лития, ведет к увеличению содержания *цис*-олефинов [264]. Вальверде и соотр. [265] установили, что стереоселективность реакции Виттига трифенилфосфоний карбоэтоксиметилида с различными алкоксиальдегидами сильно зависит от природы растворителя. Стереоселективность реакции изменялась от почти абсолютной (соотношение *Z*- и *E*-изомеров выше, чем 99:1) в метаноле, до преимущественного содержания *E*-изомера (соотношение *Z*:*E* = 1:2) в хлористом метиле. На стереоселективность реакции влияла температура. Так, соотношение изомеров *Z*:*E* олефина (CCXII) при -8°C равно 100:1, а при комнатной температуре — 3,2:1 (табл. 9) [265]:



Предполагают, что процессом, ответственным за подобное изменение стереоселективности, является сольватация отрицательно заряженного атома кислорода бетаина соответствующей кислотой [266, 267]. Сольватация, вероятно, уменьшает электростатическое притяжение заряженных центров бетаина, делая возможным существование конформаций с синперипланарным, а не перипланарным расположением этих центров. Появление в реакционной среде дополнительных конформеров (CCIIIa, CCVa) замедляет скорость распада бетаина. Если принять, что скорости распада бетаинов (CCIII, CCV) до олефина близки, то увеличению содержания продукта в *цис*-конфигурации в кислой среде должно предшествовать увеличение содержания конформера (CCVa), являющегося предшественником этого олефина:



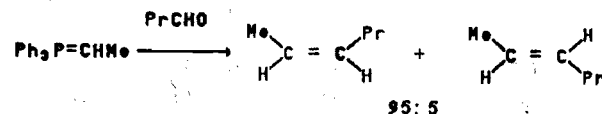
Следует отметить, что наличие кислот Льюиса в среде олефинирования, не только ведет к изменению соотношения изомеров алкена, но также к увеличению скорости их образования. Ускорение олефинирования под влиянием кислот подтверждает концепцию, согласно которой скоростьлимитирующей стадией реакции Виттига в случае стабилизированных илидов является присоединение илида к карбонильной группе. Координация атома кислорода карбонильного соединения с кислотой ведет к тому, что субстрат становится более податлив к нуклеофильной атаке илида [264, 267]:

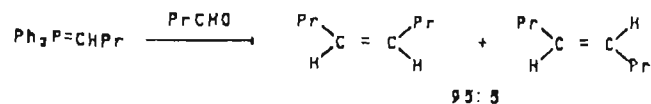
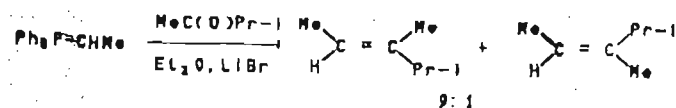
Таблица 9. Зависимость соотношения *Z*- и *E*-изомеров олефина (CCXII) от растворителя и температуры

Растворитель	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Выход, %	<i>Z</i> : <i>E</i>
<i>i</i> -PrOH	25	50	10:1
EtOH	25	48	22:1
MeOH	0	60	35:1
MeOH	-8	68	100:1
MeOH	24	82	3,2:1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	24	81	1:1
CH_2Cl_2	24	80	1:2

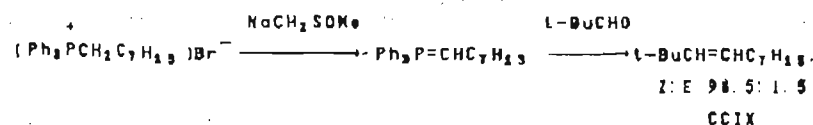
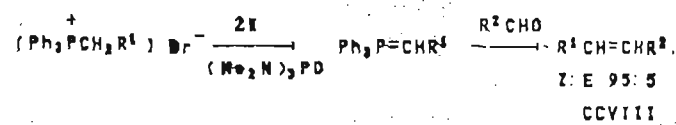
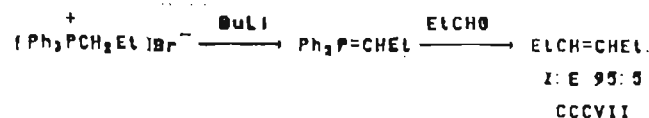
2.4.1.2. СТЕРЕОХИМИЯ РЕАКЦИИ В СЛУЧАЕ НЕСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ИЛИДОВ

В отличие от стабилизированных илидов, которые в условиях реакции Виттига дают преимущественно *E*-алкены, реакция нестабилизированных илидов с карбонильными соединениями, в основном, ведет к образованию *Z*-алкенов, являющихся термодинамически менее выгодными геометрическими изомерами [268–270]:



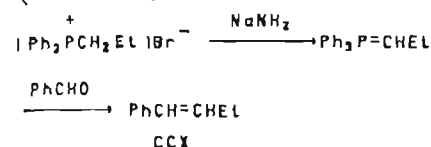


Степень стереоселективности реакции нестабилизированных илидов с карбонильными соединениями сильно зависит от условий проведения реакции. Особенно велико влияние растворенных в реакционной среде солей лития, в зависимости от которых может изменяться соотношение *Z*- и *E*-изомеров. Следует отметить, что влияние солей лития понижается при проведении реакции активных илидов с карбонильными соединениями в диполярных апротонных растворителях типа диметилформамида [270], диметилсульфоксида [271–273] или гексаметаполя [268, 274]. Нестабилизированные илиды в этом случае обычно дают олефины (CCVII–CCIX) с более чем 90 %-м содержанием *Z*-изомера безразлично в присутствии или в отсутствие солей лития (табл. 10). Добавление ДМСО или ГМФА в качестве соразтворителя в ТГФ способствует образованию *Z*-олефинов [275]:



Ситуация полностью изменяется при проведении реакции нестабилизированных илидов с карбонильными соединениями в неполярных растворителях, например в диэтиловом эфире или бензоле. В этих растворителях,

содержащих растворенные соли лития, сильно возрастает содержание *E*-изомеров олефина (табл. 11) [276]:



Общепринято объяснять *цис*-селективность реакции Виттига нестабилизированных илидов уменьшением степени обратимости образования бетайна, которая ниже, чем в случае стабилизированных илидов [276–278]. Отмечается, что из двух диастереоизомеров бетайна *эритро*-изомер, являющийся непосредственным предшественником *цис*-олефина, образуется быстрее (схема 3):

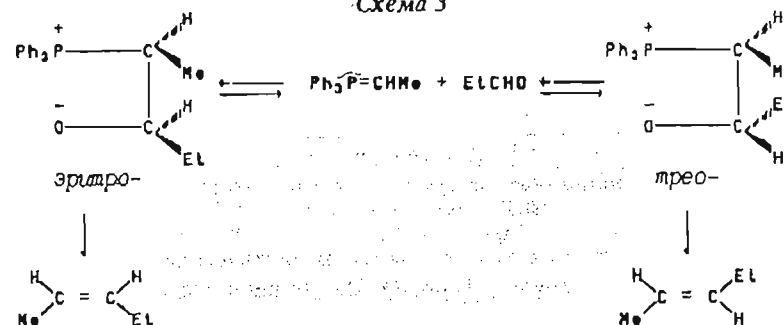
Таблица 10. Выходы и соотношение *Z*- и *E*-изомеров олефина (CCVIII) при проведении реакции в гексаметаполе [268]

R ¹	R ²	Общий выход, %	Содержание изомеров, %	
			<i>Z</i>	<i>E</i>
Ph	Ph	84	47	53
Me	Ph	55	86	14
Et	Et	82	96	4
Pr	Pr	78	95	5

Таблица 11. Зависимость соотношения изомеров алкена (CCX) от содержания различных добавок в растворе бензола [276]

Добавка	Выход алкена, %	Соотношение изомеров	
		<i>Z</i>	<i>E</i>
Без добавки	88	96	4
LiCl	80	90	10
LiBr	80	86	14
LiI	81	83	17
LiBPh ₄	60	52	48

Схема 3



В присутствии соли лития превращение диастереомеров бетайна в олефин задерживается комплексобразованием с катионом лития. Поэтому *ретро*-распад бетайна усиливается и кинетически выгодный *эритро*-изомер успевает превратиться в термодинамически стабильный *трео*-изомер, вследствие чего уменьшается содержание *Z*-олефина в продукте. Отсутствие солевого эффекта в полярной апротонной среде связана с дестабилизацией такого бетайн-катионного комплекса, вследствие предпочтительной сольватации катиона [279–282].

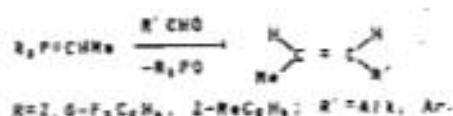
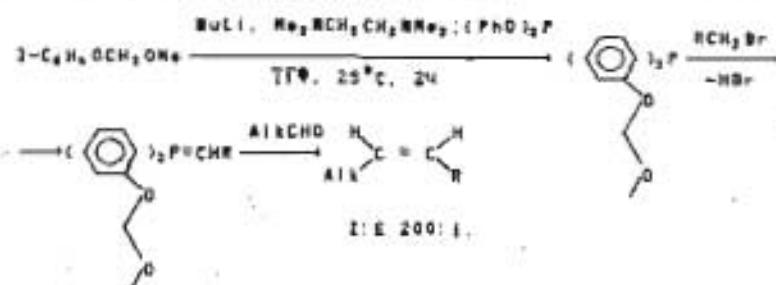


Таблица 12. Стереоселективность реакции Виттига фосфонилалюминия (ССН) с альдегидами [287]

R ²	R ¹	Соотношение Z:E олефинов	
		R ³ =Me	R ³ =Pr
Me(CH ₂) ₃ C=CH	a	84:16	—
	b	96:4	—
	c	95:5	87,5:12,5
EtMe(CH ₂) ₂ CH=CH	a	90:10	—
	b	96,5:3,5	—
	c	97,0:3,0	—
PhCHO	a	91,5:8,5	96,5:3,5
	b	99,0:1,0	98,5:1,5
	c	94,5:5,5	99:1,0
Me(CH ₂) ₄	a	95,5:4,5	98,5:1,5
	b	99,0:1,0	99,0:1
	c	99,0:1,0	98,5:1,5
n-C ₆ H ₄	a	97,5:2,5	—

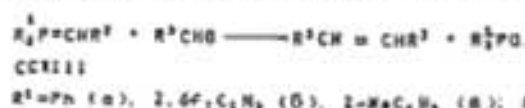
являются повышенные требования к чистоте олефинов. Трис(2-метоксиметоксифенил)фосфоний доступен и легко может быть получен по схеме:



Шлессер и сопр. [287] систематически исследовали влияние различных заместителей в орто-положении фенильных групп, а также гетероароматических групп у атома фосфора нестабилизированных илидов на стереоселективность реакции Виттига (табл. 12).

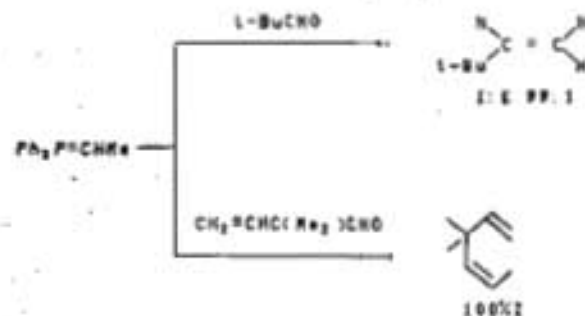
Показано, что введение заместителей в орто-положение фенильных групп увеличивает Z-селективность реакции Виттига 2,6-дифтор- и 2-метилзамещенных илидов. Увеличение Z-селективности отмечается и в случае трис(2-тиенил) и трис(2-фурил)фосфониевых илидов. Вероятно, гетеро-

ароматические группы создают не только стерические, но и полярные эффекты в условиях реакции Виттига (табл. 12) [287]:



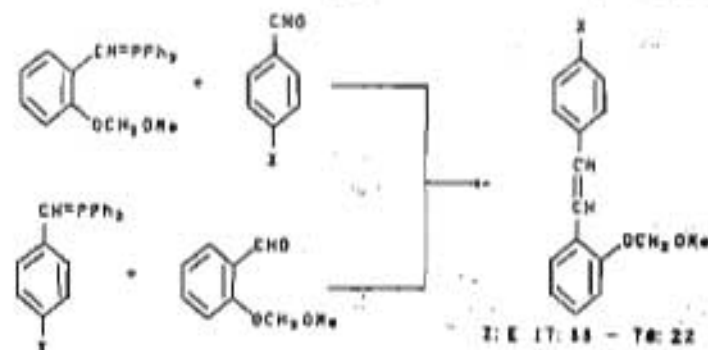
Z-Селективность реакции алифатических альдегидов с нестабилизированными илидами возрастает с увеличением объема алкильной группы.

Трифенилфосфоний этилид с такими объемными альдегидами как изоваллегалд и 2,2-диметилбутен-3-аль дает почти исключительно Z-алкены даже в присутствии литиевых солей [288]:



2.4.1.3. СТЕРЕОХИМИЯ РЕАКЦИИ ВИТТИГА В СЛУЧАЕ ПОЛУСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ИЛИДОВ

Если стабилизированные илиды в реакции Виттига преимущественно дают E-олефины, а не стабилизированные илиды Z-олефины, то полустабилизированные илиды, или как их еще называют илиды с умеренной активностью, с карбонильными соединениями образуют смеси Z- и E-олефинов [289–292]:



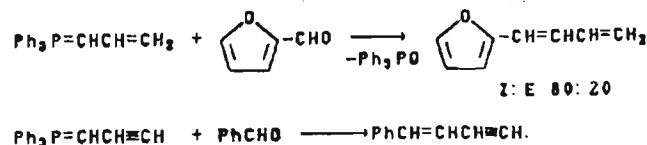


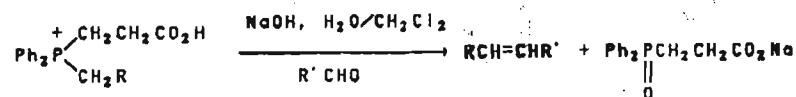
Таблица 13. Зависимость стереохимии реакции Виттига полустабильных илидов от различных факторов

R(RCHO)	Растворитель	Солевой эффект	Стереоскопичность образования олефина
Alk, Ar	Неполярный	Зависит	Предпочтительно <i>транс</i> -олефины в отсутствие солей
Et, Ph	"	"	Содержание <i>цис</i> -олефинов растет в присутствии солей
Pr	"	Не зависит	Преимущественно <i>транс</i> -олефины
Alk, Ar	Полярный, апротонный	"	Смесь <i>цис</i> - и <i>транс</i> -олефинов
Ph	Полярный, протонсодержащий	Зависит	Смесь <i>цис</i> - и <i>транс</i> -олефинов LiI, NaI увеличивает содержание <i>E</i> -изомера, LiCl не влияет

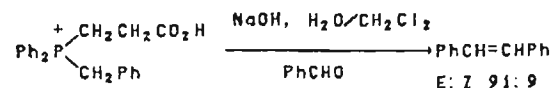
Стереохимия реакции Виттига полустабильных илидов сравнительно слабо зависит от природы растворителя и присутствия солей лития. Даже в условиях реакции Виттига–Шлессера полустабильные илиды обычно образуют смеси *Z*- и *E*-изомеров олефина почти с таким же соотношением, как и при проведении реакции в условиях свободных от солей. В неполярных растворителях в присутствии галогенидов лития содержание *Z*-олефинов лишь несколько увеличивается [288]. В протонсодержащих растворителях в присутствии иодида лития увеличивается содержание *E*-олефинов. Зависимость соотношения *Z*- и *E*-изомеров олефинов реакции Виттига полустабильных илидов от солей и растворителей показана в табл. 13 [293].

Однако стереоселективность реакции Виттига полустабильных илидов существенным образом зависит от структурных факторов.

Замена трифенилфосфониевой группы на дифенилфосфинопропионовую кислоту в реакции Виттига также позволяет существенно увеличить *E*-селективность и, кроме того, дает водорастворимый фосфиноксид, что облегчает его отделение. Особенно хорошие результаты получаются в условиях межфазного катализа [297]:

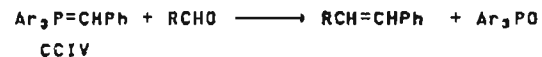


R=Ph, 4-O₂NC₆H₄, CN, CO₂Me; R'=1-Pr, Ph.



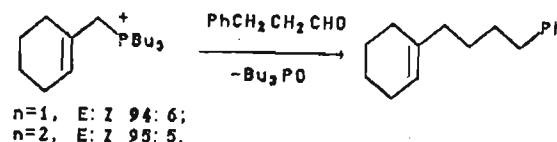
Возрастание стерических затруднений в молекуле полустабильных илидов ведет к увеличению стереоселективности. Замена фенильных групп на бутильные у атома фосфора аллилфосфониевых илидов благоприятствует образованию *E*-олефинов [294, 295]. Причем последовательное возрастание пространственных затруднений в аллильной группе ведет к последовательному увеличению содержания *E*-олефинов R'CH=CRCH=PBu₃ > CH₂=CRCH=PBu₃ > RR'C=CHCH=PBu₃ > RCH=CHCH=PBu₃.

Цис-транс соотношение алкенов, полученных реакцией Виттига полустабильных илидов (CCIV) (производных бензилтриарилфосфониевой соли в этанольном растворе этилата натрия) с бензальдегидом, ацетальдегидом или пивальдегидом, увеличивается, когда стерические затруднения у фосфора возрастают [296]:



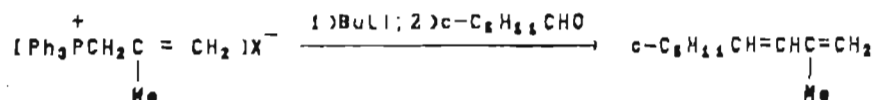
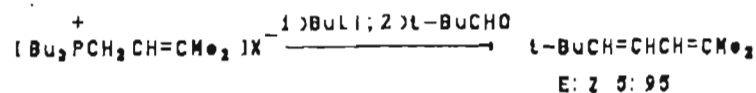
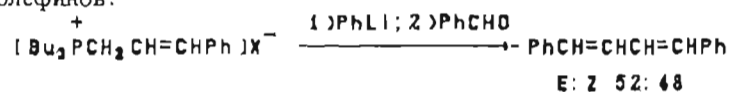
Ar=Ph, 4-MeC₆H₄, 2-MeC₆H₄, R=Me, Ph, *t*-Bu.

Если пространственные затруднения, создаваемые полустабильным илидом уменьшаются, то для достижения высокой *E*-селективности реакции Виттига необходимо увеличить объем молекулы альдегида. И напротив, в случае первичных алкилальдегидов, не создающих значительных стерических препятствий в реакционном процессе, необходимо использовать β,γ-дизамещенные аллилальдегиды. Например, как можно видеть на примере реакции циклического трибутилфосфоний аллилилида с 2-фенилэтилальдегидом образуются диены с *E*-селективностью порядка 95 %:

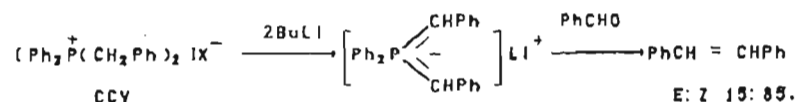


Отмечено также, что увеличение объема заместителей R альдегидов RCHO, вступающих в реакцию Виттига с трифенилфосфоний аллилилидами, ведет к росту *Z*-селективности: *t*-Bu > Ph > PhCH₂CH₂ > 4-C₆H₁₁. Таким образом, благодаря найденным закономерностям варьирование заместителями полустабильных илидов и альдегидов позволяет направлять

реакцию в сторону предпочтительного образования *Z*-, или *E*-изомеров олефинов:



Маккен и Уолкер показали, что илид-анионы, полученные из бензилфосфониевых солей (CCV), реагируют с 1 или 2 экв. бензальдегида с образованием *E*-стильбена с высоким выходом [297, 298]:



С очень высокой *E*-стереоселективностью реагируют с альдегидами илиды, содержащие у фосфора дибензофосфонный цикл. Степень *E*-стереоселективности дибензофосфонных илидов достигает 6:1 в случае бензальдегида и > 100:1 в случае разветвленных алкилальдегидов.

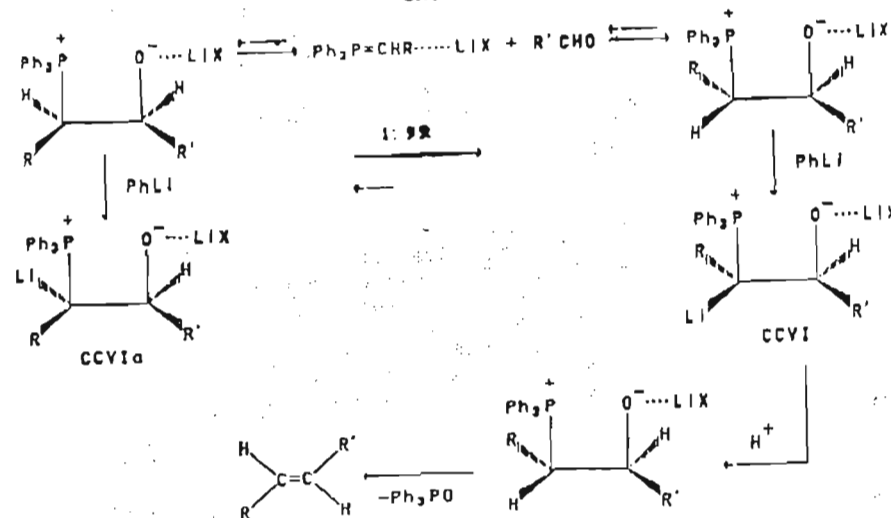
2.4.2. РЕАКЦИЯ ВИТТИГА–ШЛЕССЕРА

Генеральной идеей исследований стереохимии реакции Виттига было создание условий, в результате которых диастереоизомеры бетаинов, являющихся предшественниками *цис*- и *транс*-олефинов, могли бы подвергнуться иному превращению, чем это происходит и в случае их обратимого образования в условиях реакции Виттига. Очевидно, что если *цис*-селективность реакции Виттига реализуется только при незначительной степени обратимости образования бетаина, то усиление обратимого характера первой стадии реакции приведет к возрастанию *транс*-селективности.

В свете этих соображений Шлессером был разработан метод, позволяющий получать олефины с очень высокой *E*-селективностью, даже в случае нестабилизированных илидов [276, 299]. Если подействовать литийорганическим соединением на комплекс бетаина с солью лития, то образуется β-оксидный илид фосфора (CCVI). В то время как исходный бетаин сравнительно устойчив к инверсии, его литиевое производное, β-оксидный илид,

быстро изомеризуется даже при низкой температуре. Инверсия β-оксидного илида протекает только по α-углеродному атому и приводит к преимущественному образованию его термодинамически более устойчивого *трео*-изоверу. Введение в реакционную среду кислоты регенерирует исходный бетаин, являющийся уже не смесью *трео*- и *эритро*-изомеров, а преимущественно *трео*-диастереомером. Элиминирование фосфиноксида от этого *трео*-бетаина дает практически стереохимически чистый *E*-олефин (схема 4) [299–301]:

Схема 4

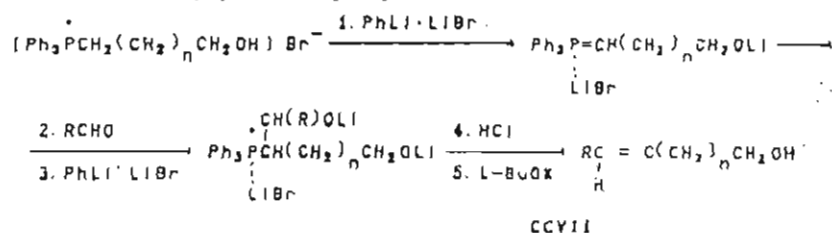


E-селективность синтеза олефинов с помощью данного метода не ограничивается альдегидами, но также возможна с кетонами. Например, реакция трифенилфосфоний этилидов с несимметричным кетоном — ацетофеноном дает *E*- и *Z*-фенилбутен-2 в соотношении 89:11. В то же время в условиях обычной реакции Виттига соотношение изомеров равно 40:60.

Реакцию можно проводить с илидами, нанесенными на полимерный носитель. Так, обработка фосфониевой соли, нанесенной на привитой полистирол, бутиллитием в ТГФ с последующей реакцией полученного илида сначала с ацетофеноном, а затем с бутиллитием дает β-оксидный илид, который после нейтрализации его кислотой и обработки *трет*-бутилатом калия дает преимущественно *E*-алкен. В обычных условиях свободный от солей илид с ацетофеноном дает почти чистый *Z*-олефин [300].

Представленная модификация олефинирования оказалась настолько важной в препаративном отношении, что Кори предложил для нее название реакция Виттига–Шлессера. Она имеет общий характер и дает хорошие выходы в случае алифатических и ароматических альдегидов, а также несимметричных кетонов.

Реакция Виттига—Шлессера использована для синтеза феромонов алкенольного типа [302]. Использование ω -гидроксилалкилтрифенилфосфоний бромидов с различной длиной цепи для генерирования илидов позволило получить алкенолы (CCVII) с высокой *транс*-селективностью. Стереохимическая чистота алкенолов составляла 97–99 %, а в отдельных случаях достигала 99,5 %. Шлессером также был предложен одnoreакторный метод синтеза алкенольных феромонов [303]:



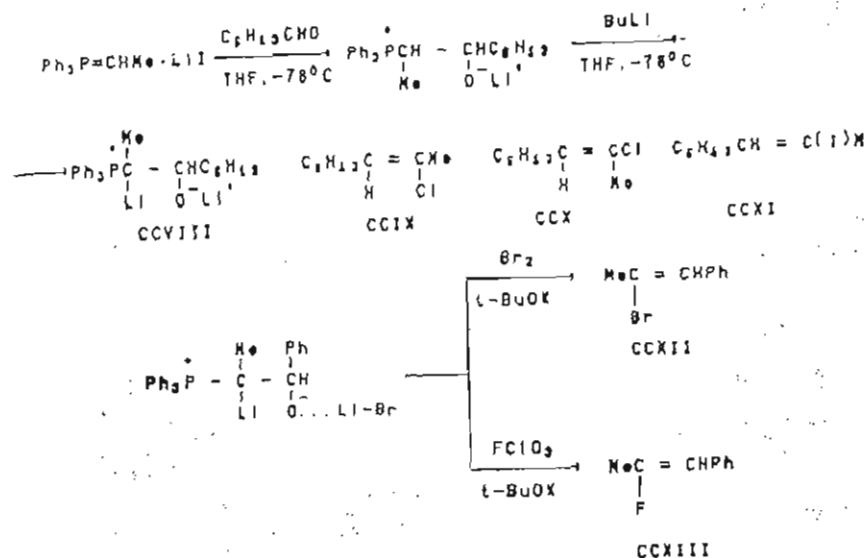
Одnoreакторный синтез додецен-5-ола [303]. К раствору 40 ммоль фениллития в 40 мл смеси ТГФ–эфир (5:3) по каплям добавили 8,3 г (20 ммоль) 4-гидроксипентилтрифенилфосфоний бромид в 60 мл ТГФ. Через 20 мин перемешивания при 25 °С красный раствор охлаждают до –75 °С и прибавляют 2 г (20 ммоль) гексаналя. Через 20 мин при –30 °С снова добавляют 40 ммоль фениллития в 40 мл смеси ТГФ–эфир (5:3), вследствие чего образуется кремовый осадок. Полученный темно-красный бетаин – илидный раствор выдерживают 30 мин при 25 °С и 15 мин при –75 °С. Затем прибавляют 10 мл 4,5 моль/л раствора (5,0 г, 45 ммоль) трет-бутилата калия и перемешивают 1 ч при 25 °С. Реакционную смесь выливают в 25 мл воды и экстрагируют два раза по 25 мл эфира. Экстракт высушивают, упаривают, остаток обрабатывают пентаном для отделения трифенилфосфиноксида. После перегонки в вакууме получают 2,45 г (78 %) *E*-додецен-5-ола, т. кип. 111–113 °С (13 мл рт. ст.), n_D^{20} 1,4529. Соотношение *Z*:*E* изомеров равно 2:98.

2.4.3. α -ЗАМЕЩЕНИЕ И КАРБОНИЛЬНОЕ ОЛЕФИНИРОВАНИЕ ЧЕРЕЗ β -ОКСИДОФОСФОРНЫЕ ИЛИДЫ

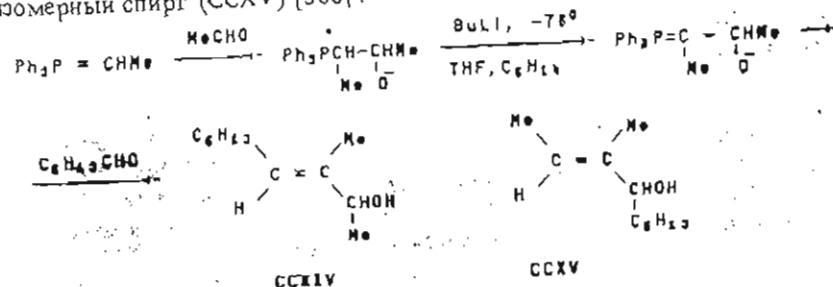
Другим важным синтетическим применением β -оксидофосфорных илидов оказалась реакция, получившая в немецкой и английской литературе название SCOOPY–Reaction по заглавным буквам немецкого названия этого процесса Substituierende Carbonyl-olefinierung via – Oxido Phosphorylide. β -Оксидоилиды легко реагируют с различными электрофилами с образованием α -замещенных бетаинов, которые распадаются на трифенилфосфиноксид и замещенный алкен. Элиминирование фосфиноксида от этих α -замещенных бетаинов может происходить самопроизвольно при нагревании или после обработки трет-бутилата калия. Реакция отличается высокой стереоселективностью и приводит к образованию замещенных *E*-алкенов [301, 304, 305].

Обработка β -оксидоилида (CCVIII) *N*-хлорсукцинимидом дает после элиминирования фосфиноксида *E*-изомер 2-хлор-нонена-2 (CCIX), тогда

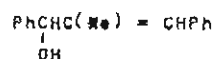
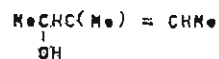
как обработка β -оксидоилида дихлоридом иодбензола приводит к образованию главным образом *Z*-изомера. Иодалкены (CCXI) могут быть получены обработкой β -оксидоилидов ацетатом ртути и затем безводным литийиодидом и иодом. С бромом β -оксидные илиды дают бромалкены (CCXII) с высокой степенью содержания *E*-изомера. Фторирование β -оксидных илидов с помощью перхлорфторида дает фторалкены (CCXIII):



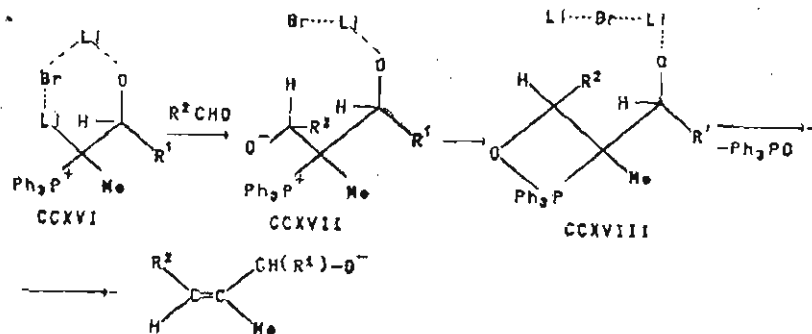
Наиболее интересным применением β -оксидных илидов является их реакция с альдегидами, ведущая к образованию аллильных спиртов. Очень важным достоинством этой реакции является высокая региоселективность. Как правило с трифенилфосфиноксидом отщелачивается атом кислорода от второго альдегида, используемого в реакции. Например, реакция трифенилфосфоний этилида сначала с ацетальдегидом, а затем, после обработки алкиллитием и образования β -оксидного илида, с гептаналем дает только спирт (CCXIV). При обратном порядке прибавления альдегидов получается изомерный спирт (CCXV) [306]:



Реакция имеет общий характер. С помощью реакции β -оксидных илидов с алифатическими и ароматическими альдегидами получены аллильные спирты разнообразного строения с высокой степенью стерео- и региоселективности. Например, взаимодействие трифенилфосфоний этилида с ацетальдегидом, в качестве первого и второго компонента, дает 3-метил-пентен-2-ол-1 с выходом 65 % и соотношением *Z*- и *E*-изомеров 93:7. Оба карбонильных компонента могут быть ароматическими альдегидами. Реакция трифенилфосфоний этилида с 2 экв. бензальдегида дает только *E*-изомер 1,3-дифенил-2-метилпропен-2-ол-1 [307]:

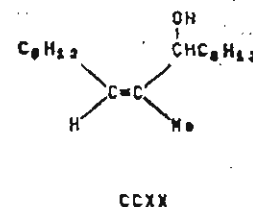
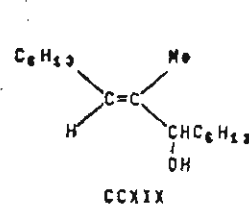


Высокую стерео- и региоселективность реакции β -оксидных илидов с карбонильными соединениями объясняют образованием циклических комплексов с галогенидами лития, имеющих значительное преобладание одной из диастереомерных форм [306]:

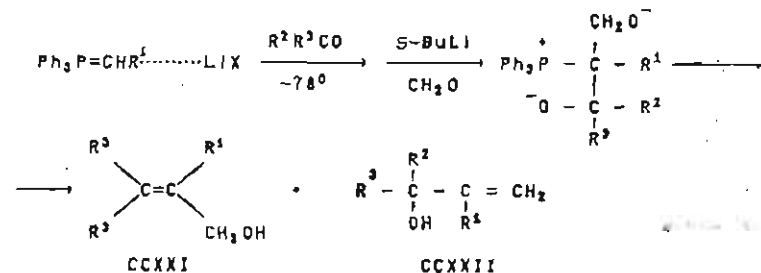


Реакция циклического комплекса (CCXVI) с альдегидом приводит с минимальными стереохимическими затруднениями к продукту реакции со второй молекулой карбонильного соединения (CCXVII), представляющего собой бетаин с двумя отрицательно заряженными атомами кислорода, один из которых связан координационной связью с галогенидом лития. Поэтому образование оксафосетанового интермедиата (CCXVIII) происходит с участием атома кислорода, ранее принадлежавшего второму карбонильному соединению, который уходит затем с трифенилфосфиноксидом.

Стереоселективность реакции зависит от температуры. Так, реакция β -оксидного илида, полученного из гептанола и трифенилфосфоний этилида, с гептаноальем в качестве второго карбонильного компонента при -78°C дает смесь спиртов (CCXIX, CCXX) в соотношении 9:1. В то же время при $0-20^\circ\text{C}$ соотношение изомеров изменяется до 3:1 [306]:



Реакция β -оксидного илида с параформальдегидом в качестве второго карбонильного компонента, в отличие от всех других альдегидов, дает аллильный спирт (CCXXI), образовавшийся в результате ухода кислорода от первого карбонильного соединения [308]:



Если первый карбонильный компонент представляет собой стерически затрудненный альдегид или кетон, то кислород отходит от обоих карбонильных реагентов, вследствие чего образуется смесь изомерных аллильных спиртов (CCXXI, CCXXII). В случае ацетона, в качестве первого карбонильного соединения, протекает элиминирование кислорода от формальдегида и образуется только первичный аллильный спирт (CCXXI) (табл. 14).

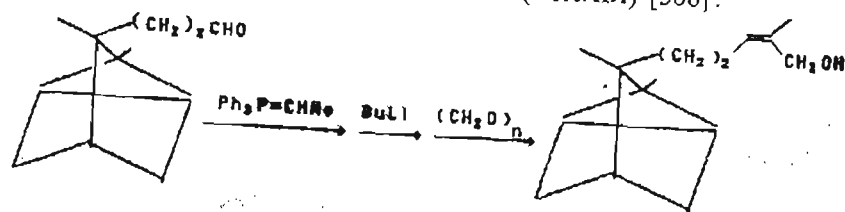
Таблица 14. Зависимость выходов продуктов (CCXXI) и (CCXXII) от заместителей $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ [308]

R^1	R^2	R^3	Выход, (CCXXI), %	<i>Z</i> : <i>E</i>	Выход (CCXXII), %
Me	Ph	H	28	99:1	12
Me	C_6H_{11}	H	71	99:1	0
Me	C_6H_{13}	H	76	99:1	0
H	$-(\text{CH}_2)_4$	H	37	—	10
H	Me	Me	0	—	41
H	Ph	Me	0	—	—
H	Ph	H	31	1:99	10

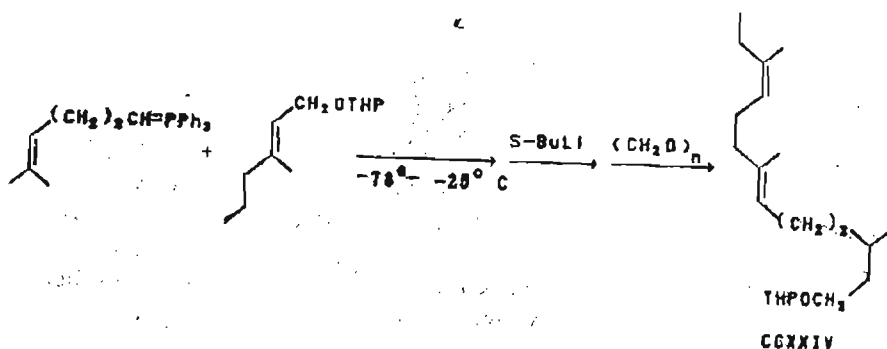
Региоселективность реакции β -оксидилидов с параформальдегидом зависит от порядка прибавления альдегидов [309]. Так, трифенилфосфоний

этилид реагирует с гексанаем и затем с параформальдегидом с образованием смеси *Z*- и *E*-изомеров спирта (ССХХI), $R^1=R^3=H$, $R^2=C_5H_{11}$ (в соотношении 36:64). Напротив, реакция трифенилфосфоний метилица с параформальдегидом и затем с гексанаем дает только *Z*-изомер спирта (ССХХI).

Значение предложенного Шлессером метода стереоконтролируемого синтеза аллильных спиртов через β -оксидные илиды может быть продемонстрировано на примере получения α -санталяла (ССХХII) [306]:



Другим примером этого рода является синтез соединения (ССХХIV) на ключевой стадии получения женского гормона:



Используются β -оксидные илиды и в синтезе простагландинов [198].

2.5. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ВИТТИГА

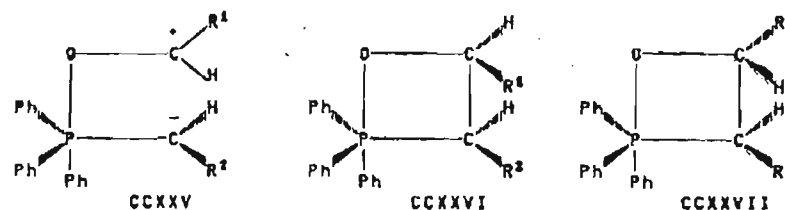
Обсуждавшийся выше механизм реакции Виттига вместе с кинетическими и стереохимическими данными, хотя и объясняет ряд известных экспериментальных данных, однако приводит к определенным противоречиям, попытки разрешить которые стимулировали интенсивные исследования в этом направлении, приведшие к созданию новых концепций. Важнейшими проблемами, рассматривавшимися в этих работах, был вопрос об участии бетайна как промежуточного продукта олефинирования, а также причины, обуславливающие стереоселективное присоединение илида к карбонильному соединению с последующим образованием *Z*- или *E*-изомеров олефина [310, 311].

Пристальное внимание привлекал вопрос о роли оксафосфетана в механизме реакции, так как оставалось неясным является он переходным состоянием или промежуточным соединением.

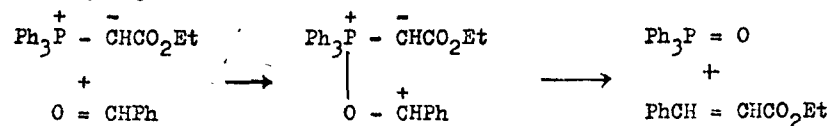
2.5.1. РАЗВИТИЕ КОНЦЕПЦИИ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ВИТТИГА

В ранних концепциях механизма реакции, выдвинутых Виттигом [312], а также Шлессером, Христманом [276], Спезайлом [313], Джонсоном [314] и др., первичным интермедиатом считался бетайн, а оксафосфетану отводилась роль четырехчленного циклического переходного состояния, возникающего в результате внутримолекулярной нуклеофильной атаки отрицательно заряженного атома кислорода бетайна на фосфониевый катион. Возможность возникновения в условиях реакции Виттига четырехчленного гетероцикла с пентакоординированным атомом фосфора, существующего как реальное соединение и распадающегося затем на олефин и фосфиноксид, игнорировалась. Следует отметить, что впервые образование четырехцентрового циклического промежуточного продукта присоединения упоминалась Штаудингером в работе, посвященной реакции трифенилфосфоний дифенилметилица с фенилизотиоцианатом и опубликованной в 1919 г. Впоследствии на возможность образования оксафосфетана в качестве промежуточного продукта реакции Виттига указывали Берум и Метьюз, а также Рамирец, которые впервые синтезировали устойчивые представители этих соединений [315, 316].

В конце 60-х годов Шнейдер, исследуя реакцию нестабилизированных илидов с альдегидами в зависимости от природы алкильных групп, обратил внимание на то, что значительное возрастание *цис*-стереоселективности олефинирования, являющееся следствием повышения эффективного объема заместителя, присоединенного к карбонильной группе альдегида, не согласуется с "классическим" механизмом реакции Виттига, учитывающим образование бетайна как промежуточного продукта [317, 318]. По мнению Шнейдера первый этап реакции Виттига состоит в нуклеофильном присоединении карбонильного атома кислорода к фосфониевому катиону. В результате образуется продукт присоединения (ССХХV), имеющий характер бетайна со структурой тригональной бипирамиды, у которой в апикальном положении находится атом кислорода, а в экваториальном положении отрицательно заряженный атом углерода:



Если предположить, что альдегидный остаток R' по пространственным причинам находится в плоскости связей P—O—C, а заместитель илидной группы R² располагается перпендикулярно этой плоскости, то следует ожидать, что преобразование бетаина в соответствующие оксафосфетаны (ССХХVI) или (ССХХVII) может происходить двумя путями. Первый из них предполагает вращение заместителей Н и R¹ вокруг связи С—С по часовой стрелке, а второй — против часовой стрелки. По мнению Шнейдера присутствие заместителя R² в плоскости групп, занимающих экваториальное положение в бипирамиде, приводит к тому, что угол между группами подвергается развороту. В этой ситуации перемещение заместителя R¹ в направлении заместителя R² наталкивается на меньшие стерические препятствия со стороны экваториальных групп, чем перемещение в противоположном направлении. В результате образуется оксафосфетан в *эритро*-конфигурации (ССХХVI), являющийся предшественником *Z*-олефина. Следует отметить, что концепция Шнейдера не нашла глубоких экспериментальных подтверждений так же, как и предшествовавший ей механизм Бергельсона и Шемякина. Эти авторы предположили, что в некоторых случаях первая стадия реакции Виттига может начинаться с атаки нуклеофильного атома кислорода карбонильной группы на атом фосфора илида с образованием соответствующего бетаина [319]:



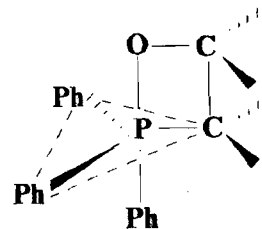
Четырехцентровое циклическое присоединение предлагалось для реакции нестабилизированных илидов с альдегидами на основании кинетических исследований. Установлено, что реакция трифенилфосфоний ацилметилидов с ароматическими альдегидами подчиняется кинетическому уравнению второго порядка (первый порядок по илиду и альдегиду) [320]. Предположено, что первая стадия реакции обратима и является скоростьлимитирующей. Подтверждением этой концепции служит прямая зависимость скорости реакции от нуклеофильности илида. Наблюдаемая значительная отрицательная энтропия активации ($\Delta S^\ddagger -40$ э.е.) и значение $\rho = 2,8$ интерпретировались как последовательное образование бетаина и оксафосфетана, распадающегося затем на олефин и фосфиноксид [320–323].

На основании изучения реакции трифенилфосфоний флуоренилида с *n*-нитробензальдегидом Фройен нашел, что ее механизм включает обратимую, скоростьопределяющую стадию образования оксафосфетана без промежуточного образования бетаина [322]. Основываясь на наблюдении уменьшения скорости реакции с увеличением полярности растворителя в полярной апротонной среде и влиянии растворителя на энтропию активации, Фройен предположил, что механизм реакции Виттига включает более или менее согласованное образование оксафосфетана на обратимой первой стадии. К подобным выводам пришел и Рукардт [323].

Акснес [321] детально исследовал влияние растворителя на кинетику и активационные параметры реакции трифенилфосфоний бензоилметилида с *n*-нитробензальдегидом, и пришел к выводу, что скоростьлимитирующей стадией реакции является образование циклического переходного состояния сравнительно низкой полярности. К такому же выводу в отношении переходного состояния реакции трифенилфосфоний метилида с замещенными бензальдегидами пришел и Шлессер. Полученное им значение $\rho = 1,1$ согласуется с переходным состоянием относительно низкой полярности [321].

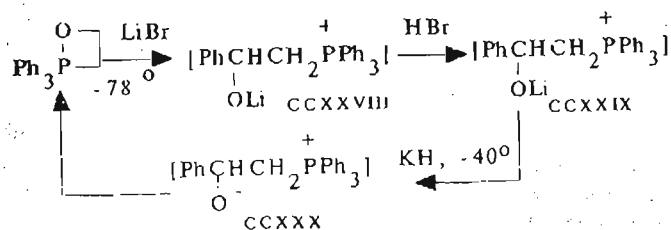
Однако истинную роль оксафосфетана в механизме реакции Виттига удалось выяснить лишь с развитием техники спектроскопии ЯМР.

В 1973 г. Ведейс и Шлессер [324] обнаружили с помощью ЯМР ³¹P и ¹H при -70°C , что оксафосфетановые интермедиаты образуются в условиях реакции Виттига, минуя стадию образования бетаина. При повышении температуры до $-15-0^\circ\text{C}$ оксафосфетаны распадались на олефин и фосфиноксид. Некоторые оксафосфетаны, например содержащие электроноакцепторные группы CF₃ у эндоциклического атома углерода C-2 были выделены и их строение доказано рентгеноструктурным анализом. Структура оксафосфетанов включает пентакоординированный атом фосфора в центре бипирамиды, кислород находится в апикальном положении, а атом углерода ранее принадлежащий группе P=C илида в экваториальном положении [325–327]:



Несмотря на предпринимаемые попытки, зарегистрировать бетаиновый интермедиат в реакции Виттига, в котором атом кислорода не был координирован с атомом металла, не удалось. На основании этого Ведейс предположил, что бетаины, как интермедиаты, предшествующие оксафосфетанам в реакции Виттига не образуются. Однако, строго говоря, эти данные свидетельствуют лишь о том, что бетаины не являются долгоживущими интермедиатами. Так, в 1981 г. Ведейс и сотр. [328] обнаружили с помощью ЯМР ³¹P при низкой температуре, что сигналы соответствующие оксафосфетану исчезают при добавлении бромида лития. Образующийся при этом осадок, который был выделен и охарактеризован, оказался аддуктом бетаина с бромидом лития — производным β-оксиалкилтрифенилфосфоний бромида (ССХХVIII). При действии на это соединение бромистым водородом получен свободный β-гидроксиалкилтрифенилфосфоний бромид (ССХХIX). При действии гидрида калия на соединение (ССХХIX) исходный оксафосфетан регенерируется, причем зарегистрировать свободный бетаин (ССХХХ) с помощью ЯМР и в этом случае не удалось. По-видимому, это наблюдение

свидетельствует об исключительно низком барьере циклизации бетайна в оксафосфетан. Очевидно зарегистрировать бетайн при взаимодействии фосфорилида с карбонильными соединениями при помощи ЯМР невозможно, даже если он и образуется [328]:



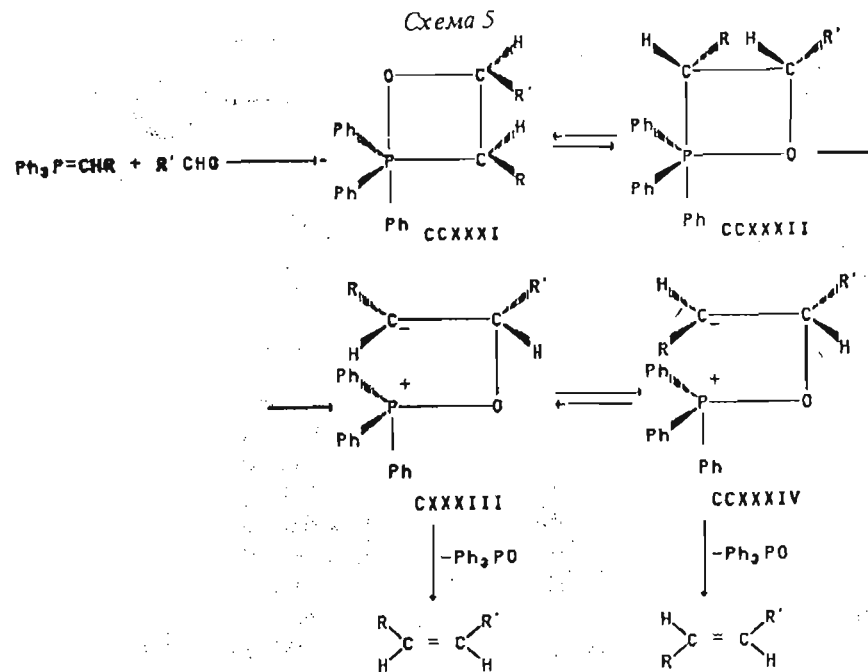
Теоретические исследования, однако, указывают на энергетические преимущества протекания реакции Виттига через оксафосфетаны, а не бетайны. В работах Волатрона и Эйзенштейна [329, 330], посвященных расчету энергетического профиля реакции $\text{H}_3\text{P}=\text{CH}_2$ с формальдегидом, установлено, что активационная энергия образования оксафосфетана, имеющего атом кислорода в аксиальном положении, составляет 29 кДж/моль, тогда как для бетайна — 134 кДж/моль. Поэтому был сделан вывод, что бетайн (в анти-форме) не является интермедиатом реакции Виттига, скорее он представляет собой вершину на энергетическом профиле реакции, ведущем к фосфину и окиси этилена. Активационная энергия разложения оксафосфетана (кислород в экваториальном положении) до $\text{H}_3\text{P}=\text{O}$ и этилена 121 кДж/моль, что сравнимо с энергией распада оксафосфетана обратно на илид и формальдегид. В работах Волатрона [329, 330] рассматривалось два возможных направления распада оксафосфетана: на фосфиноксид и алкен (реакция Виттига) или на фосфин и эпоксид (реакция Кори-Чайковского). Оказалось, что образование алкена и фосфиноксида энергетически более выгодно, чем образование фосфина и эпоксида (на 59 кДж/моль).

Результаты, полученные Волатроном и Эйзенштейном [331], в основном согласуются с выводами, сделанными ранее Хеллером и Лишкой на основании расчетов ab initio SCF(STO-3G) модели реакции Виттига $\text{H}_3\text{P}=\text{CH}_2$ с формальдегидом. В этой работе рассматривается механизм реакции Виттига как согласованное циклоприсоединение без образования бетайнов. Оксафосфетану, который образуется через очень низкий энергетический барьер, на энергетической поверхности соответствовал локальный минимум.

Расчеты MNTO, выполненные для $\text{H}_3\text{P}=\text{CHMe}$, а также $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHMe}$ и ацетальдегида показали, что бетайны имеют более высокий энергетический барьер, чем оксафосфетаны (на 83 кДж/моль) и поэтому вряд ли образуются. Также вычислено, что *транс*-оксафосфетаны имеют более низкую энергию образования, чем *цис*-изомеры. Переходное состояние, ведущее

к *транс*-олефину, более выгодно, чем переходное состояние, приводящее к *цис*-олефину.

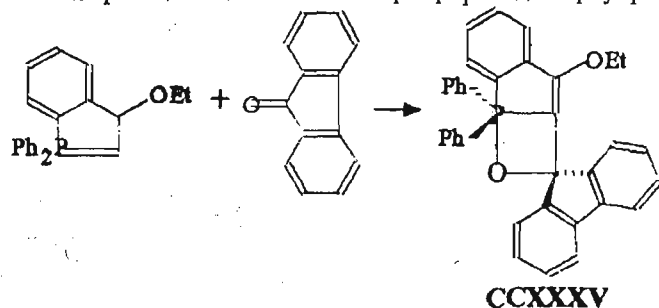
Механизм, детально трактующий превращение оксафосфетана в олефин, предложен Бестманом [332, 333]. Согласно этому механизму (схема 5) атака илида на альдегид ведет к образованию оксафосфетана эритро-(ССXXXI), у которого атом кислорода находится в апикальном положении, вследствие тенденции наиболее электроотрицательного атома занимать это положение. Атомы кислорода и углерода в результате псевдовращения вокруг пентакоординированного атома фосфора меняются местами, что дает новый оксафосфетан (ССXXXII), у которого связь $\text{P}=\text{C}$ занимает апикальное положение, а связь $\text{P}=\text{O}$ — экваториальное. Разрыв связи $\text{P}=\text{C}$ приводит к образованию бетайна (ССXXXIII), имеющего положительный заряд на фосфоре и отрицательный на углероде:



В момент образования бетайна (ССXXXIII) имеет такое же расположение заместителей R и R', как и оксафосфетан (ССXXXI), вследствие чего отщепление трифенилфосфиноксида дает *цис*-олефин. Однако такая ситуация имеет место только, когда анион не стабилизирован заместителем R и элиминирование трифенилфосфиноксида протекает быстрее, чем вращение связи $\text{C}=\text{C}$. Наличие заместителей, стабилизирующих интермедиат (у фосфора — доноры электронов, например алкильные группы, а у илидного

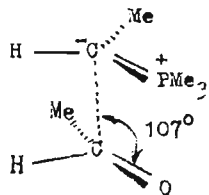
атома углерода – акцепторы электронов), увеличивает время жизни бета-на и он вследствие процесса вращения вокруг связи C=C приобретает энергетически более выгодную конформацию (ССХХХIV) с *транс*-расположением заместителей R и R' при атомах углерода. Поэтому последующее отщепление трифенилфосфиноксида дает *транс*-олефин.

Подтверждением псевдовращения как процесса необходимого для образования фосфиноксида и олефина из оксафосфетана, по мнению Бестмана, является повышение термической устойчивости оксафосфетанов, у которых псевдовращение затруднено по каким-либо причинам (в частности пространственным). Например, устойчив оксафосфетан (ССХХХV) синтезированный реакцией циклического фосфорилида с флуореном [333]:



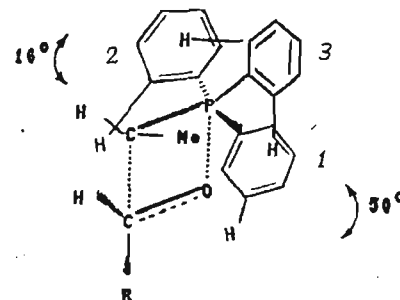
Механизм Бестмана объясняет стереохимические особенности реакции стабилизированных, полустабилизированных и нестабилизированных илидов с альдегидами. Однако его существенным недостатком является неспособность объяснить высокую *цис*-селективность, возникающую на первой стадии реакции.

Образование оксафосфетана, как промежуточного продукта первой стадии реакции Виттига, подтверждено расчетами *ab initio*, рассматривавшими наиболее оптимальный способ сближения илида и карбонильного соединения. В соответствии с этими расчетами наиболее благоприятным является приближение нуклеофильного центра илида к карбонильной группе по траектории Дунитца, т.е. под углом 107° так, чтобы двойные связи обоих реагентов лежали в одной плоскости [334]:



Превращение реагентов в оксафосфетан требует минимального вклада энергии, когда оно протекает не в два, а в один этап, с несинхронным образованием связей между карбонильными и илидными атомами углерода.

Шлессером и Шаубом [335] предложена модель переходного состояния реакции Виттига между трифенилфосфоний метилидом и альдегидами, объясняющая преимущественное образование *эритро*-оксафосфетана. Основываясь на стерических взаимодействиях различных групп при образовании оксафосфетанового цикла предложена следующая структура [335]:



В связи с тем, что кольцо 1 под влиянием метильной группы повернуто на 50° относительно плоскости тригональной бипирамиды, а кольцо 2 лишь слабо (на 10°) повернуто относительно соответствующей плоскости пирамиды, то при противоположной ориентации фенильной группы относительно плоскости оксафосфетанового цикла будет иметь место значительное отталкивание между заместителем R и *орто*-атомами водорода в бензольном кольце 2. В то же время в этой структуре не существует дестабилизирующего стерического взаимодействия между заместителем R и кольцом 1 за счет поворота последнего. Если оксафосфетановый интермедиат в реакции Виттига действительно имеет предложенную Шлессером и Шаубом структуру, то для илидов с менее объемными заместителями у атома фосфора, чем фенил, должно возрастать содержание *транс*-олефинов. Авторами показано, что это действительно так. Замена фенильных групп у атома фосфора на этильные приводила к возрастанию содержания *E*-изомеров олефина (табл. 15).

Авторы [335] считают, что в основном состоянии *эритро*-дизамещенный 2,2,2-трифенилоксафосфетан стерически менее напряжен, чем его *стерео*-изомер. Действительно, при 0°C *эритро*-изомер ($R=R'=Ph$) превращается в олефин в два раза медленнее, чем *трео*-изомер оксафосфетана. Напротив *эритро*-изомер оксафосфетана, имеющий $R=Et$ и $R'=Ph$, разлагается при 25°C в 5 раз быстрее, чем его *трео*-изомер.

Модель Шлессера указывает на то, что в переходном состоянии образования оксафосфетана *транс*-ориентация должна быть стерически менее благоприятной, чем *цис*-ориентация. Однако недавно обнаруженное явление стереохимического дрейфа обесценило эту казалось бы правдоподобную модель [336]. Методом ЯМР ^{31}F при низкой температуре наблюдали превращение *цис*-оксафосфетана в *транс*-, вследствие чего получали большее количество *транс*-олефина по отношению к первоначальному количеству

Таблица 15. Зависимость стереоселективности реакции Виттига от заместителей R и R' [335]
 $R_3P=CHMe + RCHO \rightarrow RCH=CHMe + R_3PO$

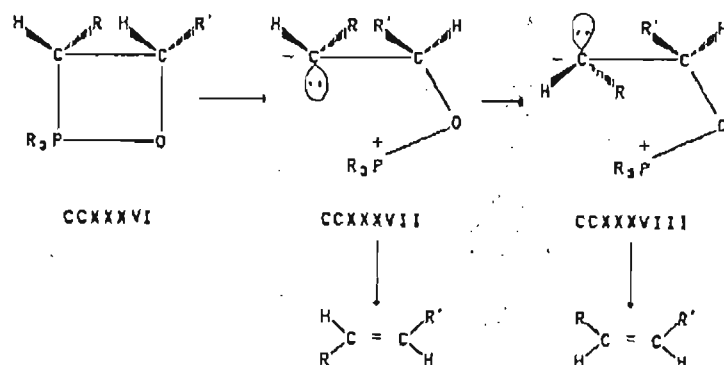
R'	R=Ph		R=Et	
	Выход, %	Z:E	Выход, %	Z:E
C ₆ H ₄	95	86:14	94	33:67
i-Bu	92	92:8	92	10:90
Ph	94	87:13	99	17:83
4-Cl-C ₆ H ₄	88	88:12	89	4:96

транс-оксафосфетана. В то же время чистые транс-оксафосфетаны не проявляли стереохимического дрейфа и *цис*-оксафосфетаны распадались быстрее, чем их *транс*-изомеры. Следовательно, *транс*-оксафосфетаны термодинамически более стабильны, чем *цис*-изомеры. Поэтому переходное состояние для реакции альде-

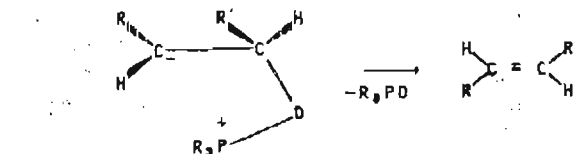
гидов с нестабилизированными илидами не может быть подобным продукту, тогда как в модели Шлессера оно ему подобно.

гидов с нестабилизированными илидами не может быть подобным продукту, тогда как в модели Шлессера оно ему подобно.

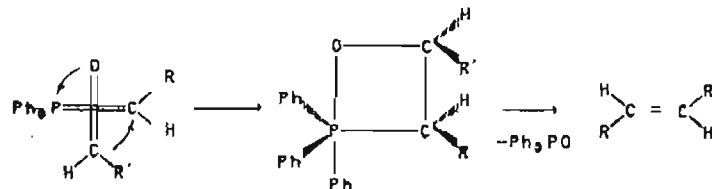
В механизме, предложенном Бернарди и Вангбо, первичным интермедиатом реакции Виттига также являются *транс*-оксафосфетаны (ССХХХVI) [337, 338]. Важнейшее превращение оксафосфетана состоит в разрыве связи C=P и образовании бетайна. Если заместитель R карбаниона не осуществляет делокализацию отрицательного заряда, то карбанион имеет *sp*³-конфигурацию. Возможность вращения вокруг связи C=C является причиной того, что вначале образующийся ротамер бетайна (ССХХХVII), в котором свободная пара электронов связи C=C занимает *син*-положение, может превратиться в ротамер (ССХХХVIII) с антиположением свободной пары электронов к связи C=O. Вращение сопровождается изменением трансoidного положения заместителей на *цис*-положение:



Принимая во внимание стереоэлектронные преимущества, возникающие в антиположении свободной пары электронов и уходящей группы в реакции E1cB, они считают, что реакция элиминирования должна происходить прежде всего с участием второго из ротамеров бетайна. В результате предпочтительной становится антиэлиминирование, приводящее к олефину в *цис*-конфигурации. Если заместитель, связанный с анионным центром бетайна, осуществляет мезомерную делокализацию отрицательного заряда, то карба-



Детальные исследования механизма реакции Виттига проведены Ведейсом и сотр. [324]. Этими авторами предложен механизм, подвергавшийся на протяжении последних 15 лет развитию, уточнению и конкретизации. В начальном варианте механизма Ведейса первой и решающей для стереохимии олефинирования стадией является синхронное [2a + 2s]-циклоприсоединение илида к карбонильной группе, приводящее непосредственно к оксафосфетану (ССХХХIV) в *цис*-конфигурации. Этот тип превращений может осуществиться, если принять крестообразный способ сближения реагентов, который вытекает из правил Вудворта-Хофмана и сводит к минимуму стерически невыгодное отталкивание заместителей R и R'. *Син*-элиминирование является вторым и окончательным этапом реакции и приводит к олефину в *цис*-конфигурации [324]:

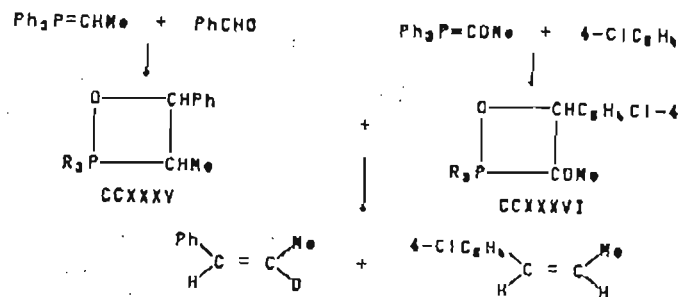


Впоследствии, однако, Ведейс пришел к выводу, что при взаимодействии фосфорилидов с карбонильными соединениями осуществляется несинхронное циклоприсоединение связей P=C и C=O, а не согласованное [2a + 2s]-циклоприсоединение [339, 340].

Предлагая свою версию механизма реакции Виттига, Ведейс не только обратил внимание на возможность образования оксафосфетана, но и предоставил доказательства стереоселективного распада оксафосфетана до олефина. Такое доказательство найдено в случае реакции эпоксидов с третичными фосфинами, которая дает олефин и протекает через образование оксафосфетана как промежуточного продукта. Известно, что эпоксид в *цис*-конфигурации является предшественником оксафосфетана в *транс*-конфигурации, тогда как эпоксид в *транс*-конфигурации дает оксафосфетан в *цис*-конфигурации. Действительно, реакция трибутилфосфина с оксидом *цис*-бутена-2 дала оксафосфетан в *транс*-конфигурации, являющийся непосредствен-

ным предшественником *транс*-бутена-2, что подтвердило возможность селективного превращения оксафосфетана в олефин [341].

Очень важные результаты получены Ведейсом [328] при проведении перекрестного эксперимента. Совместной реакции подвергнуты оксафосфетаны (ССХХХV, ССХХХVI), полученные реакцией илida с бензальдегидом и дейтерированного илida с *пара*-хлорбензальдегидом. Среди выделенных продуктов оказался β -метилстирол, полученный с высокой степенью стереоселективности (93 % *цис*-изомера), который включал 34 % связанного дейтерия. Такой результат свидетельствует об обратимости первой стадии реакции Виттига [328]:



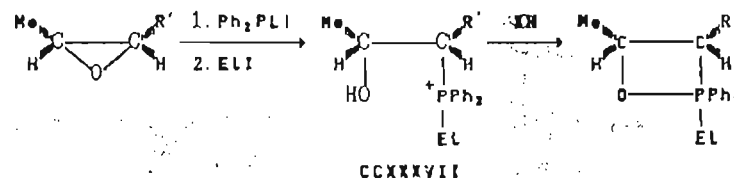
2.5.2. СОВРЕМЕННАЯ КОНЦЕПЦИЯ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ВИТТИГА

Детальные исследования последних лет привели к современному пониманию механизма реакции Виттига. Центральным моментом этих исследований были вопросы о стереохимии и интермедиатах первой стадии реакции Виттига, которые изучали с помощью стереохимически чистых *цис*- и *транс*-изомеров оксафосфетанов.

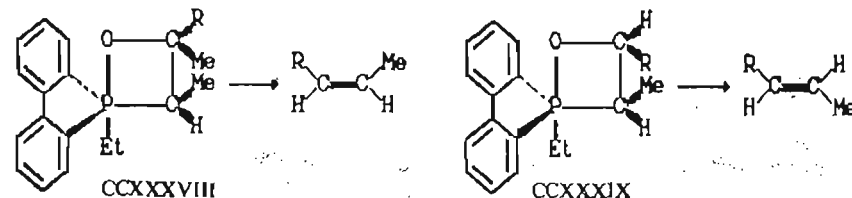
2.5.2.1. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ВИТТИГА В СЛУЧАЕ НЕСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ИЛИДОВ

Изомеры оксафосфетанов получили депротонированием *трео*- и *эритро*-изомеров β -гидроксиалкилфосфониевых солей гидридом калия при низкой температуре в апротонных растворителях. Существуют различные методы синтеза стереохимически чистых изомеров β -гидроксифосфониевых солей (ССХХХVII), в частности, их можно получать реакцией *цис*- и *транс*-эпоксидов с фосфидами лития, отличающейся высокой стереоспецифичностью и последующей кватернизацией образующихся при этом фосфинов [340]

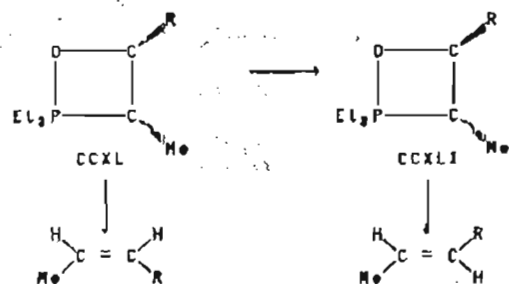
230



В отличие от бытовавших ранее представлений, согласно которым *цис*- и *транс*-изомеры оксафосфетанов существуют в равновесии между собой и исходными соединениями, большинство синтезированных депротонированием β -гидроксиалкилфосфониевых солей изомеров оксафосфетанов проявляли себя как конформационно устойчивые соединения. Например, *цис*- и *транс*-изомеры оксафосфетанов (ССХХХVIII, ССХХХIX), содержащие дибензофосфольный цикл и обладающие замечательной термической устойчивостью, не изомеризовались даже при нагревании до 70–110 °С. Выше этой температуры они постепенно превращались в олефины. Превращение протекало со стереоспецифичностью не ниже 99 % и приводило к образованию стереохимически чистых *Z*- и *E*-олефинов, что однозначно свидетельствует об отсутствии процесса равновесия на первой стадии реакции Виттига [339]:

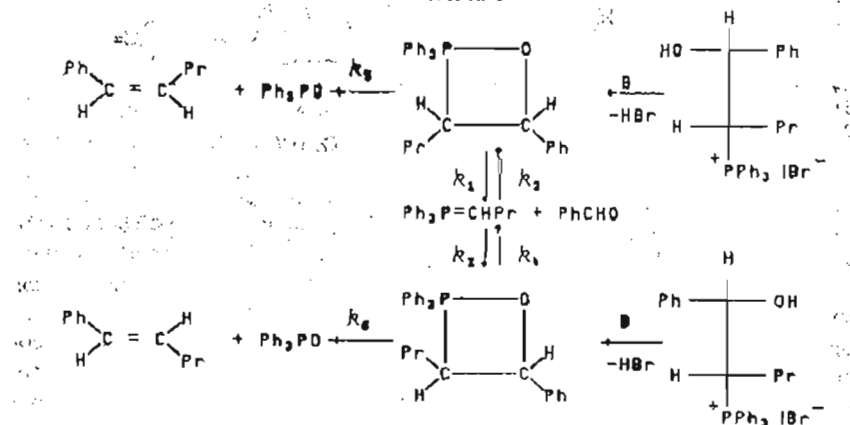


В некоторых случаях обнаруживался стереохимический дрейф *цис*-изомеров оксафосфетанов в *транс*-изомеры. Стереохимический дрейф *цис*-изомера оксафосфетана в присутствии примеси *трео*-изомера усиливался эффектом синергизма, вследствие чего получались смеси *цис*-*транс*-олефинов, необычно сильно обогащенные *транс*-изомером. При разбавлении растворов стереохимический дрейф уменьшается, что по мнению Марьяноффа и сотр. [336], определено межмолекулярным механизмом стереомутации изомеров оксафосфетанов. *Транс*-изомеры (ССХХL) в *цис*-изомеры оксафосфетанов (ССХХL) не превращаются, не испытывают стереохимического дрейфа и не вступают в перекрестный эксперимент с *п*-хлорбензальдегидом. Экспериментально доказано, что *транс*-оксафосфетаны термодинамически более устойчивы, чем *цис*-оксафосфетаны. Превращение *цис*-оксафосфетанов в *цис*-олефины проходит быстрее и при более низкой температуре, чем превращение *транс*-оксафосфетанов [336, 342–344]:



В то же время как Ведейс отрицает возможность *ретро*-распада *транс*-оксафосфетанов и существование равновесия между *цис*- и *транс*-изомерами, Марьянофф и сотр., с помощью кинетических исследований определили, что скорость *ретро*-распада *цис*-оксафосфетанов на илйд и бензальдегид в 7–15 раз выше, чем скорость *ретро*-распада *транс*-оксафосфетана. Причем скорость *ретро*-распада *транс*-оксафосфетана k_4 значительно меньше, чем скорость превращения в олефин и фосфиноксид k_6 . Таким образом, Марьянофф считает, что первая стадия реакции Виттига обратима в случае *цис*- и *транс*-олефинов. Основываясь на кинетических измерениях, выполненных с помощью низкотемпературного ЯМР, Марьянофф предложил схему 6, объясняющую особенности реакции Виттига соотношением скоростей различных стадий:

Схема 6



Скоростylimитирующей является вторая стадия реакции, т.е. $K_3 > K_5$ и $K_4 > K_6$, причем $K_5 > K_6$. Таким образом, оксафосфетаны могут распадаться в двух направлениях — на илйд и альдегид или олефин и фосфиноксид. Эти реакционные пути представляют динамические состояния, являющиеся балансом относительных скоростей каждой из двух стадий.

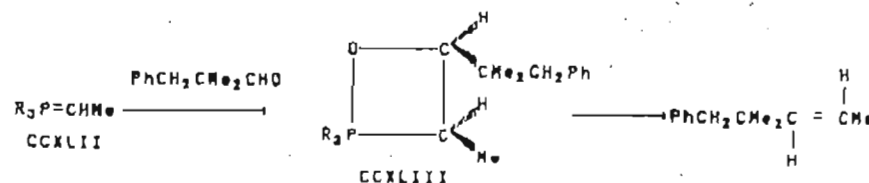
Квантово-химические расчеты *ab initio*, выполненные Волатроном и Эй-

зейштейном, свидетельствуют о том, что превращение оксафосфетана в алкен и фосфиноксид представляет собой супра, супра-согласованный распад циклической системы, состоящей из четырех компланарно расположенных тяжелых атома. Активационная энергия такого распада 121 кДж/моль [329, 330]. Расчеты Хеллера и Лишки подтверждают идею согласованной реакции и определяют активационную энергию распада на этилен и фосфиноксид, равную 105 кДж/моль [331]. Основываясь на кинетических измерениях, Марьянофф получил близкую величину активационной энергии (ΔG^\ddagger *цис*- и *транс*-изомеров — 79,1 и 78,6 кДж/моль при -30°C), что подтверждает выводы теоретических исследований о согласованном распаде оксафосфетанов [342, 343].

По данным Ведейса и Марта [345] скорость псевдовращения в оксафосфетане, содержащем дибензофосфонный цикл, в 10^8 раз выше, чем скорость распада оксафосфетана по реакции Виттига, вследствие чего псевдовращение не лимитирует скорость распада. Активационный барьер распада оксафосфетана до олефинов также не зависит от барьера псевдовращения. На основании этих результатов Ведейс и Март пришли к выводу, что превращение оксафосфетана в алкен представляет собой несинхронную дециклизацию с опережающим во времени разрывом связи $\text{P}=\text{C}$.

По мнению Ведейса расщепление оксафосфетанов на исходные соединения в некоторых случаях хотя и возможно, но представляет собой редкое явление и не должно рассматриваться без специальных доказательств.

Достоверно обратимость первой стадии реакции Виттига установлена только в случае реакции трифенилфосфоний этилида с ароматическими альдегидами, о чем свидетельствует перекрестный эксперимент [328]. Обнаружены примеры не только *Z*-, но и *E*-селективного образования оксафосфетанов в условиях кинетического контроля первой стадии реакции Виттига. Например, некоторые триалкилфосфоний алкиди (CCXLII) и смешанные алкилфенилфосфоний алкилиды реагируют с третичными альдегидами без стереохимического равновесия с образованием *транс*-оксафосфетанов (CCXLIII), превращающихся в алкены, имеющие высокое содержание *транс*-олефинов (*Z:E* = 95:5) [340]:

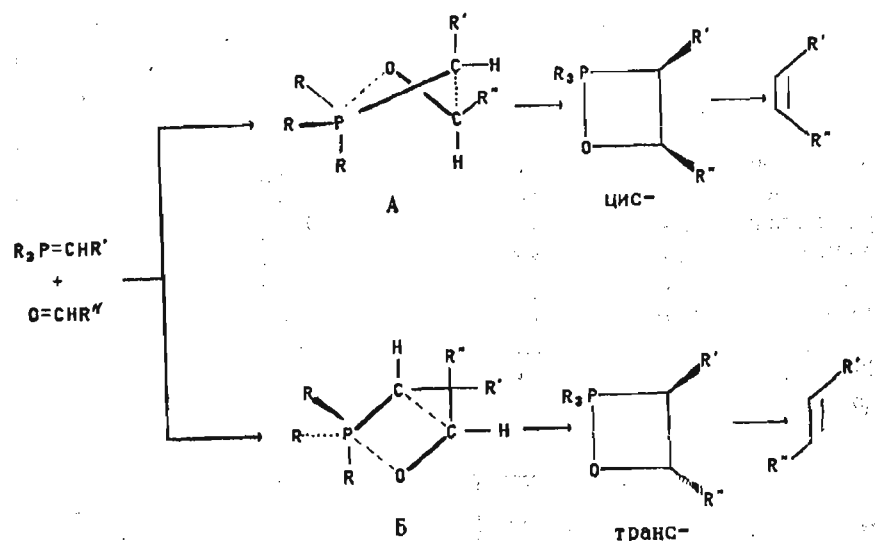


$R_3\text{P} = \text{Ph}_3\text{P}, \text{Ph}_2\text{EtP}.$

Ведейсу удалось экспериментально обосновать, что первая стадия реакции Виттига протекает в условиях кинетического контроля, вследствие чего в зависимости от строения илйда и альдегида, а также условий проведения реакции образуется *цис*- или *транс*-оксафосфетаны. Оксафосфетаны образу-

ются как первичные интермедиаты реакции Виттига в результате непосредственного несинхронного [2 + 2]-циклоприсоединения илидов к карбонильным соединениям. Механизм не учитывает образования бетаинов как предшественников оксафосфетанов (схема 7). Циклоприсоединение протекает в условиях доминантного кинетического контроля. Причем 1,2-*цис*-стерические взаимодействия между заместителями R' илида и R'' альдегида или 1,3-стерические взаимодействия между R' и ближайшим фосфорным лигандом в четырехцентровом переходном состоянии (А или Б) являются основными факторами, определяющими селективность образования оксафосфетанов. Параллельное сближение илида с карбонильным соединением затруднено, потому что атом фосфора sp^3 -гибридизован и по меньшей мере один его заместитель направлен к приближающемуся альдегиду. Поэтому некоторое искажение в переходном состоянии способно уменьшить фенил-кислородные взаимодействия. Компромисс между 1,2- и 1,3-взаимодействиями заместителей в условиях кинетического контроля определяет переходное состояние А или Б, ведущее к *цис*- или *транс*-оксафосфетанам [346]:

Схема 7



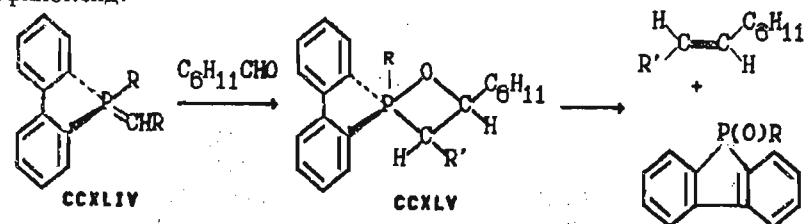
В случае нестабилизированных трифенилфосфониевых илидов наиболее выгодным переходным состоянием является компактная четырехцентровая циклическая система А, имеющая псевдоэкваториальную группу R'' альдегида и псевдоэкваториальную группу R илида. Значительное влияние на стереоселективность образования оксафосфетана оказывает увеличение объема заместителя R''. Так, *цис*-селективность образования оксафосфетана возрастает с увеличением числа алкильных групп у α -атома углерода алкилальдегидов: $R_3CCHO > R_2CHCHO > RCH_2CHO$.

Яматака и сотр. [347] установили, что присоединение нестабилизированных илидов к альдегидам с образованием оксафосфетанов протекает по механизму одноэлектронного переноса. Так, для реакции трифенилфосфоний изопропилида с C¹⁴-бензальдегидом наблюдаемый кинетический изотопный эффект $^{12}k/^{14}k$ составляет $1,003 \pm 0,002$. Уравнение Гаммета имеет малое значение $\rho = 0,59 \pm 0,04$. Отсутствует зависимость скорости реакции от *орто*-заместителей в бензольном кольце бензальдегида и стерических затруднений. Основные кинетические характеристики реакции трифенилфосфоний изопропилида с бензальдегидом аналогичны таковым для реакции метилида с бензальдегидом, которая также протекает по механизму одноэлектронного переноса [347].

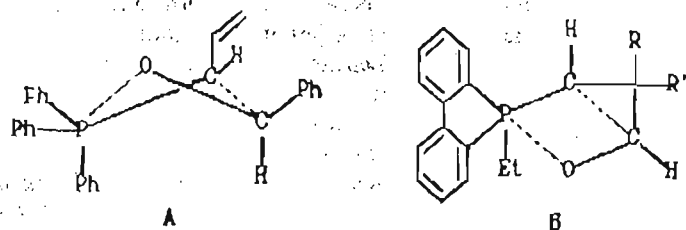
2.5.2.2. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ВИТТИГА В СЛУЧАЕ ПОЛУСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ИЛИДОВ

Изучение механизма реакции Виттига полустабильных и стабилизированных илидов осуществляется значительно труднее потому, что в этом случае скорость реакции лимитирует первая стадия. Медленно образующиеся при взаимодействии илида и альдегида интермедиаты затем легко распадаются с образованием олефина и фосфиноксида, что затрудняет их фиксацию с помощью физико-химических методов. Попытки получить оксафосфетаны, соответствующие стабилизированному или полустабильному илиду, депротонированием β -гидроксифосфониевых солей, к успеху не приводили. Даже при очень низкой температуре оксафосфетаны мгновенно распадались на олефин и фосфиноксид, потому что электроноакцепторные заместители дестабилизируют оксафосфетановый цикл.

Лишь сравнительно недавно Ведейсу впервые удалось зарегистрировать оксафосфетаны, образующиеся при взаимодействии полустабильных илидов, содержащих дибензофосфонный цикл, с альдегидами [348, 349]. Повышение устойчивости оксафосфетанов в этом случае объясняется дестабилизацией тетраэдрического атома фосфора, вследствие уменьшения угла СРС пятичленного цикла до $90-94^\circ$ и возникающих при этом напряжений. Дибензофосфонные илиды реагировали с альдегидами при -78°C с образованием оксафосфетанов, которые регистрировали с помощью ЯМР. При -50°C за 10 мин половина оксафосфетана превращалась в олефин и фосфиноксид:

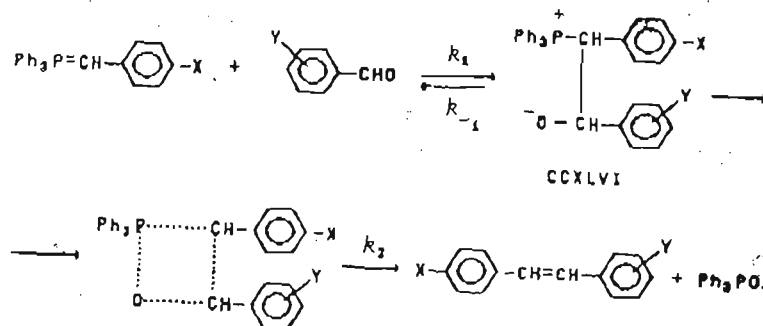


Депротонированием β -гидроксиалкилфосфониевых солей получены аналогичные *цис*- и *транс*-изомеры оксафосфетанов, которые оказались конформационно устойчивы и не взаимопревращались вплоть до температуры разложения -50°C . Каждый из этих изомеров с 95–99 %‑й стереоспецифичностью превращался в *цис*- или *транс*-изомеры соответствующего олефина. Электроноакцепторные заместители R' понижают активационные барьеры превращения оксафосфетанов в олефины на 33–42 кДж/моль потому что связь $\text{C}=\text{P}$ в переходном состоянии, ведущем к олефинам, растянута в несколько большей степени, о чем свидетельствуют квантово-химические расчеты. Очевидно, что в зависимости от степени 1,2-стерических взаимодействий (ведущих к планарной структуре Б) или 1,3-взаимодействий (ведущих к компактной структуре А) в формирующемся переходном состоянии будут образовываться *цис*- или *транс*-оксафосфетаны, превращающиеся затем в *цис*- или *транс*-олефины. Для полустабилизированных илидов, в зависимости от заместителей R , R' илида и R'' альдегида, могут реализовываться компактное А и планарное переходное состояние Б. Так, в условиях свободных от солей реакция трифенилфосфоний аллилилидов с бензальдегидом является *цис*-селективной. Компактное четырехцентровое переходное состояние доминирует над планарной структурой Б, вследствие значительных 1,3-взаимодействий между заместителями R и R' . В то же время наличие в илиде дибензофосфонной системы, из-за сжатия циклического угла CPC , облегчает параллельное сближение $\text{C}=\text{P}$ - и $\text{C}=\text{O}$ -групп, в связи с чем создаются благоприятные кинетические условия для достижения *E*-селективности [350]:



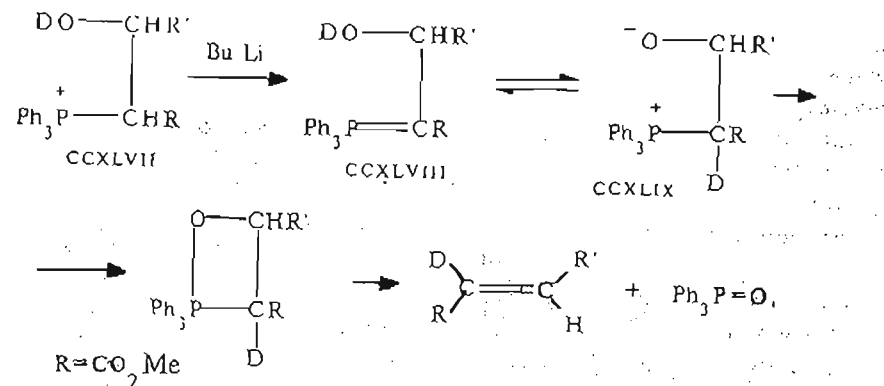
Поэтому взаимные стерические взаимодействия заместителей илида и альдегида должны учитываться для достижения желательной стереоселективности олефинов.

Китайскими химиками проведено кинетическое исследование реакции трифенилфосфоний бензилидов с замещенными бензальдегидами. Обнаружено, что реакция следует по второму порядку (первый порядок по илиду и альдегиду). Электроноакцепторные заместители как у бензальдегида, так и трифенилфосфоний бензилида увеличивают скорость реакции. На основании кинетических данных и взаимоотношений линейных свободных энергий реакции Виттига предложен механизм, учитывающий образование бетайна и четырехчленного циклического переходного состояния [351]:

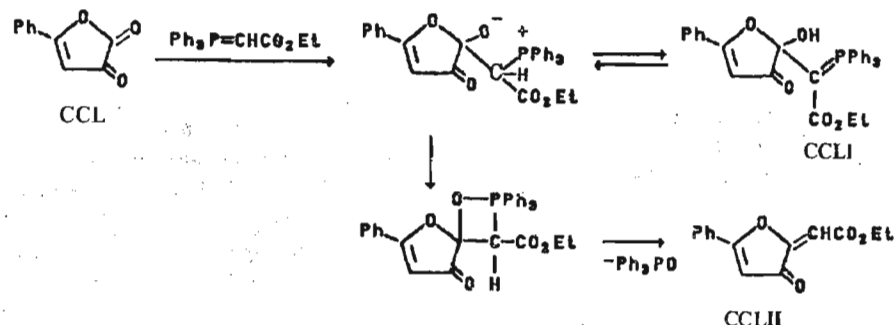


2.5.2.3. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ВИТТИГА В СЛУЧАЕ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ИЛИДОВ

Детальные исследования реакции Виттига стабилизированных илидов с карбонильными соединениями позволяют предположить образование бетайнов как первичных интермедиатов, предшествующих оксафосфетанам. Например, депротонирование дейтерированных β -гидроксиалкилфосфониевых солей (CCXLVII) при помощи сильных оснований (бутиллития) дает дейтерированные олефины, т.е. дейтерий мигрирует от атома кислорода к атому углерода. При этом, вероятно, образуются неустойчивые β -гидроксилиды (CCXLVIII), которые в результате дейтерообмена преобразуются в бетайны (CCXLIX), содержащие дейтерий у эндоциклического атома углерода, и затем распадаются с образованием дейтерированных олефинов. Депротонирование солей (CCXLVII) менее сильными основаниями (диазабициклоундеценом) дает только недейтерированные олефины [348]:



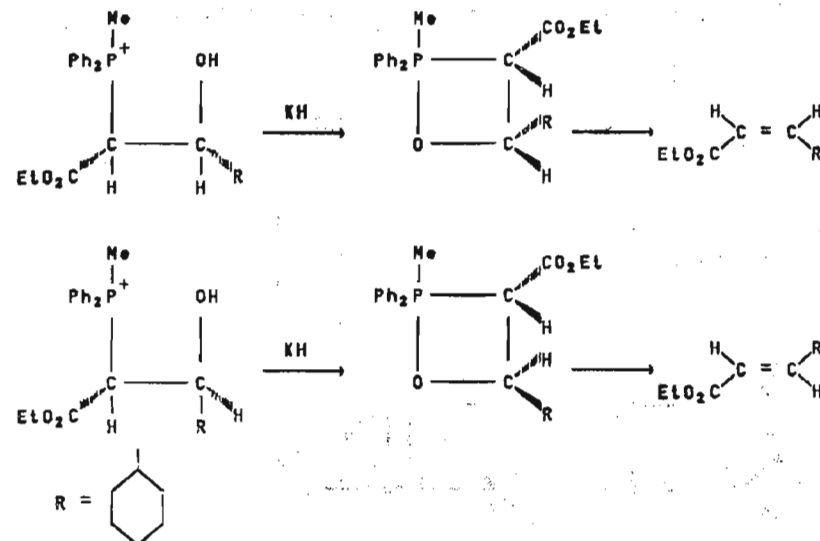
Подтверждением такого механизма может быть реакция оксазолиндионов с трифенилфосфоний карбоэтоксиметилидом, протекающая с образованием устойчивых в кристаллическом состоянии β -гидроксидов (CCLI), которые могут быть выделены и охарактеризованы. В растворе, вследствие таутомерного равновесия β -гидроксидов с бетаиновым интермедиатом, протекает обычная реакция Виттига и образуется олефин (CCLII) [352]:



Анализируя экспериментальные результаты реакции стабилизированных илидов с карбонильными соединениями, Ведейс допускает образование бетаинов в качестве первичных интермедиатов реакции Виттига. Однако он исключает существование равновесия оксафосфетана с бетаином, сопровождающегося разрывом связи $\text{C}=\text{P}$.

E-селективные реакции этоксикарбонилстабилизированных илидов в апротонных растворителях (бензол, ТГФ, ДМФА) в механизме, предложенном Ведейсом, описывается как несогласованное циклоприсоединение, аналогичное происходящему в случае нестабилизированных илидов. Для стабилизированных илидов предпочтительным является планарное четырехцентровое переходное состояние. По мнению Ведейса нет необходимости привлекать равновесные процессы для объяснения *E*-селективности образования олефинов, потому что близкие по структуре к переходному состоянию *транс*-оксафосфетаны более стабильны, чем *цис*-изомеры и сформировавшееся переходное состояние будет испытывать аналогичные стерические взаимодействия.

Получены также экспериментальные данные убедительно свидетельствующие о необратимости первой стадии реакции Виттига в случае стабилизированных илидов. Депротонирование стереохимически чистых *трео*- и *эритро*-изомеров β -гидроксикарбонилфосфониевых солей (CCLIII, CCLIV) гидридом калия при -90°C давала с 95 %-й степенью стереоспецифичности практически стереохимически чистые *цис*- и *транс*-олефины [353]:



В то же время реакция трифенилфосфоний этоксикарбонилметида с циклогексилкарбонилальдегидом приводит к образованию олефина с содержанием *Z*- и *E*-изомеров в соотношении 5:95. Следовательно, реакция Виттига стабилизированных илидов с альдегидами протекает в условиях кинетического контроля. *E*-Селективность реакции Виттига определена селективным образованием *транс*-оксафосфетанов.

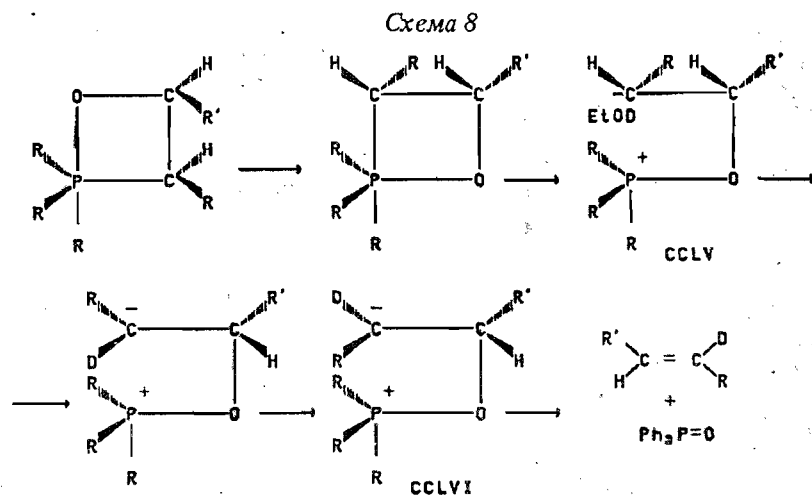
Наличие электроноакцепторных заместителей не только не стабилизирует, как считал Бестман, но, напротив, дестабилизирует промежуточные продукты и ускоряет разложение оксафосфетана.

2.5.2.4. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ВИТТИГА В ПРОТОНСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ

Предпочтительное образование *транс*-олефинов в протонсодержащих растворителях впервые отмечено Шлессером и Христаном в 1967 г., которые объяснили это явление влиянием растворителя на степень сольватации бетаина, вследствие чего возрастает обратимый характер первой стадии реакции Виттига [276]. Впоследствии эта же идея развивалась в работах Ботин-Тажалко, Сейден-Пенн и Чубаря [354, 355]. Близкий по содержанию механизм, учитывающий образование оксафосфетана при проведении реакции Виттига в различных спиртах, предложен Акнесом и Халилом на основании кинетических исследований [321].

Образование дейтерированных олефинов при проведении реакции Виттига в среде дейтерозанола позволило Бестману предложить механизм

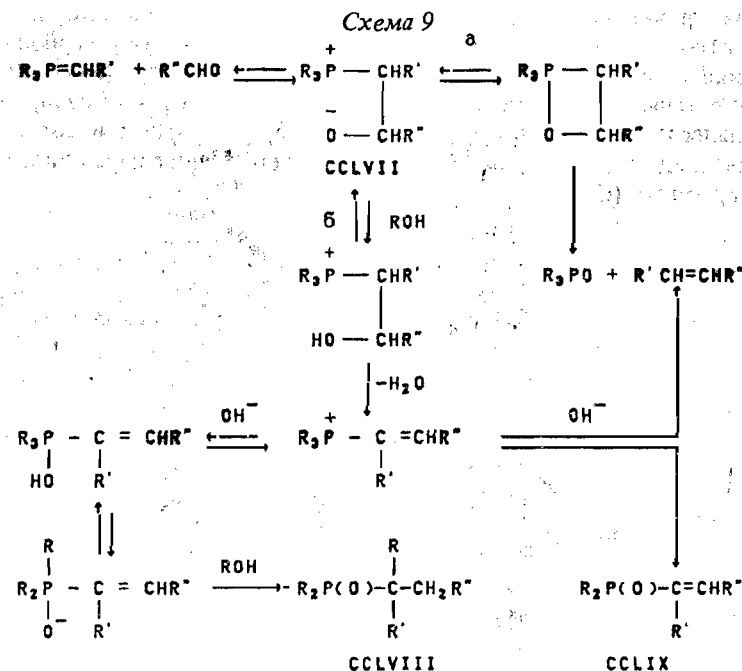
(схема 8), рассматривающий оксафосфетан как реакционный интермедиат [356]:



Содержание дейтерия в *Z*- и *E*-изомерах олефинов образующихся в результате реакции нестабилизированных илидов с альдегидами не одинаково. Олефин в *Z*-конфигурации содержит меньше дейтерия, чем *E*-олефин. Непосредственным предшественником олефина является бетаин (CCLV) с отрицательным зарядом на углероде и положительным на фосфоре. Бетаин (CCLV) характеризуется признаками контактной ионной пары, у которой анионный центр имеет структуру R^3 , а конфигурация заместителей такая же, как у соответствующего ей оксафосфетана. В среде дейтерозтанола происходит дейтерообмен, в результате которого изменяется конфигурация карбанионного центра бетаина. Вновь образующийся бетаин (CCLVI) принимает конформацию, у которой заместители при атоме углерода находятся в транс-положении, а свободная пара электронов взаимодействует с положительно заряженным атомом фосфора. *син*-Элиминирование окиси фосфина приводит к образованию олефина в *транс*-конфигурации, включающем атом дейтерия.

Алленом и сотр. [357] предложен механизм, учитывающий протонирование бетаина (CCLVII) в протонсодержащих средах и образование, исходя из бетаина, оксафосфетана и соли фосфония. Как показано на схеме 9, бетаин может циклизироваться с образованием оксафосфетана или протонироваться растворителем. Первый путь ведет к олефину. Второй — гипотети-

ческий путь, позволяет объяснить образование в протонсодержащих растворителях фосфонатов (CCLVII), (CCLIX) [357–360]:



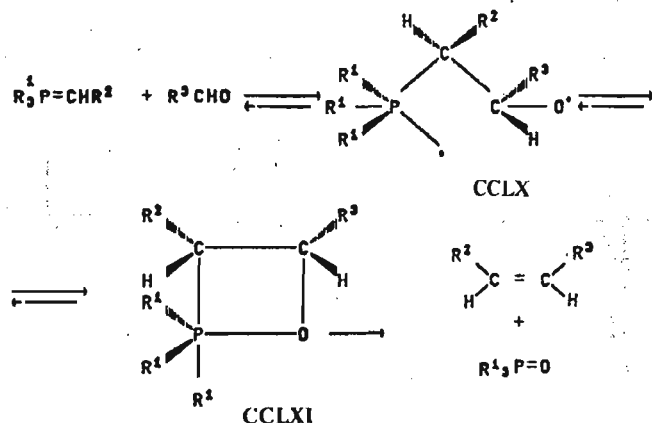
Авторам [357] удалось повысить степень конверсии оксафосфетана в алкен благодаря замещению фенильной группы у атома фосфора на более сильный акцептор электронов, который, дестабилизируя бетаин способствует образованию оксафосфетана и затем образованию олефина.

* * *

Анализируя имеющиеся экспериментальные и теоретические данные, можно прийти к выводу, что реакция Виттига вряд ли протекает по однородному механизму. На механизм реакции влияет структура реагентов, среда, растворитель, соли лития. Поэтому сравнение и обобщение экспериментальных данных, касающихся реакции илидов с альдегидами требует осторожности.

По-видимому исследование механизма реакции Виттига, несмотря на значительные успехи в этой области, еще далеки от завершения и окончательные выводы делать еще рано. Огромное значение реакции Виттига позволяет ожидать новых экспериментальных данных, которые помогли бы

уточнить еще неясные детали ее механизма. В подтверждение справедливости таких ожиданий можно привести работы Ола и Кришнамурти [361], а также Мак Ивена [362–363]. В работе Ола [361] приводятся данные, указывающие на то, что реакция илидов со стерически затрудненными кетонами сопровождается переносом электрона. По мнению авторов переносом электрона не следует пренебрегать и в случае других карбоильных соединений. Эта идея была поддержана Яматакой и сотр. [347], которые экспериментально доказали, что реакция трифенилфосфоний изопронилида с бензальдегидом включает перенос электрона. Мак-Ивен и сотр. [362–363] показали, что в реакции Виттига образуется *спин*-парный дирадикальный интермедиат (CCLX):



Наблюдаемая стереоселективность олефинирования определена соотношением стерических взаимодействий между заместителями илида и карбоильного соединения при образовании этого *спин*-парного дирадикала.

ГЛАВА 3

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ИЛИДОВ ФОСФОРА

Илиды фосфора являются сравнительно стабильными соединениями. Большинство фосфорилидов не слишком сложного строения, в том числе илиды, не содержащие электроноакцепторных заместителей к α -атому углерода, выделены и охарактеризованы. Благодаря успешному выделению в индивидуальном состоянии фосфорилиды удалось детально исследовать физико-химическими методами и выяснить многие вопросы электронного и молекулярного строения.

Фосфорилиды проявляют свойства типичных ковалентных соединений. Низкомолекулярные триалкилфосфониевые илиды представляют собой перегоняющиеся в вакууме жидкости. Триарилфосфониевые илиды в основном — кристаллические вещества с четкими температурами плавления. В отличие от фосфониевых солей, образующиеся из них илиды, прекрасно растворимы в неполярных и малополярных растворителях (гексан, эфир, бензол, толуол, хлороформ, ТГФ и др.).

Фосфорилиды могут быть окрашенными и бесцветными. Причем бесцветных илидов значительно больше, чем окрашенных. Окрашивание фосфорилидов появляется, если карбанионный центр вовлекается в цепь сопряжения. Например, трифенилфосфоний дифенилметан окрашен в красный цвет [1], трифенилфосфоний флуоренилид — в интенсивно оранжевый цвет [2]. Бесцветными являются триалкилфосфоний метилиды и алкилиды, илиды с алкоксикарбоильными, ацильными, сульфонильными, цианогруппами и другими заместителями у α -атома углерода.

Вскоре после начала исследований фосфорилидов возник вопрос о природе связи $P=C$: существует ли двойная связь между атомами фосфора и углерода и если существует, то какова она? Ведь у тетракоординированного атома фосфора, имеющего четыре связи, уже сформирована стабильная восьмизлектронная внешняя оболочка. Поэтому для образования дополнительной кратной связи необходимо расширение электронной оболочки до 10 электронов. Такое расширение может осуществиться только с привлечением вакантных d -орбиталей. Известны соединения фосфора, у которых произошло расширение электронной оболочки за счет d -орбиталей. Это соединения пента- и гексакоординированного фосфора [3]. Однако в случае илидов расширение электронной оболочки связано с присоединением лигандов к атому фосфора. В илидах на вакантную d -орбиталь должна перейти свобод-

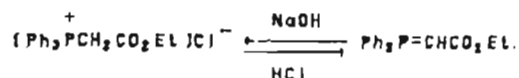
ная пара электронов от илидного атома углерода, а такой переход может быть недостаточно энергетически выгодным и поэтому не осуществиться.

3.1. ОСНОВНОСТЬ ИЛИДОВ ФОСФОРА

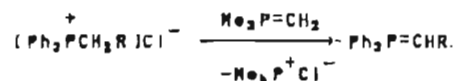
А. Джонсон [4] определил фосфорилиды как соединения, у которых отрицательно заряженный атом углерода соединен непосредственно с атомом фосфора, несущим положительный заряд. Вследствие чего их строение можно изобразить в форме резонансного гибрида:



Химические и физические свойства фосфорилидов подтверждают их ярко выраженный карбанионный характер. Одним из наиболее характерных свойств фосфорилидов является высокая основность. Фосфорилиды растворимы в водных растворах кислот. Будучи основаниями они вступают в реакцию, обратную их получению из фосфониевых солей:



Значительная основность илидов указывает на локализацию электронной плотности на илидном атоме углерода. При отсутствии электроноакцепторных заместителей у илидного атома углерода основность фосфорилидов очень высока. Так, триметилфосфоний метилид, который является очень сильным основанием и активным дегидрогалогенирующим реагентом, используется для получения илидов из фосфониевых солей. Шмидбауром описаны примеры таких синтезов [5]:

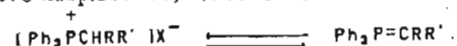


Чем более сильным акцептором электронов является заместитель у α -атома углерода, тем меньше основность илида. Фосфорилиды, содержащие менее электроноакцепторный заместитель R, легко дегидрогалогенируют фосфониевую соль, содержащую более электроноакцепторный заместитель R', вследствие чего протекает реакция переилидирования:



Сообщались результаты количественных измерений основности фосфорилидов. Чаще всего использовались значения pK_a сопряженных кислот. Исслиб и Линднер [6, 7] исследовали кислотно-основные свойства фосфо-

рилидов и соответствующих им фосфониевых солей в зависимости от электроноакцепторных свойств заместителя у илидного атома углерода. Значения pK_a этих солей определены в водно-спиртовом растворе титрованием 0,1 н. раствором едкого натрия в 66,7 %-м этаноле:



Для илидов pK_a солей увеличивались с возрастанием электроноакцепторных свойств заместителей R и R'. Основность илидов изменялась в обратном порядке. В этих условиях удалось оценить основность лишь высокостабилизированных илидов, константа pK_a солей которых не превышала $2,8 \div 11$. Однако варьирование заместителей R и R' позволило изучить достаточно большое количество соединений в весьма широких пределах значений электроотрицательностей этих заместителей (табл. 1).

Хадсон и сотр. [8] установили потенциометрическим титрованием в 80 %-м водном спирте константы кислотности серии трифенилфосфоний ацилметилидов. Для илидов $Ph_3P=CHC(O)R$ значения pK_a солей изменялись в следующем порядке: $R = 4-O_2NC_6H_4(4,2) < Ph(6,0) < 4-MeC_6H_4(6,7); R = -CH_2Cl(4,5) < Me(6,6) < MeO(8,8) < NH_2(11)$.

Сделан вывод, что чем большей способностью делокализовать отрицательный заряд обладает карбонильная группа, тем менее основан илид.

Введение электроноакцепторных заместителей X в бензольное кольцо илидов $Ph_3P=CHC(O)C_6H_4X$ повышает кислотность сопряженных фосфониевых солей. Влияние X на кислотность фосфониевых солей вероятно обусловлено мезомерным эффектом, так как $-I$, $+M$ -заместители дестабилизируют илид в степени, пропорциональной их $+M$ -эффекту ($NH_2 > MeO$). Однако влияние индуктивного эффекта также значительно: хлорацетонильная соль на 2 ед. pK_a "кислее" соответствующего незамещенного ацетонильного соединения.

К этим двум сериям илидов применимо уравнение Гаммета ($\rho = -2,66$). Получена хорошая степень корреляции констант кислотности pK_a с электроотрицательностью заместителей (константы σ) [8].

Спезайл и сотр. [9] измерили основность илидов потенциометрическим титрованием раствором хлористого водорода в метаноле. Найдено, что основность илидов $Ph_3P=C(R)C(O)R'$ изменяется параллельно электроноакцепторным свойствам группы R и ее способности делокализовать отрицательный заряд у α -атома углерода.

В другой серии илидов варьировали заместители X при постоянном заместителе $R=Ph$ и получили аналогичные результаты: $R = Cl(4,3) < Br(5,0) < I(5,9) < H(6,0)$.

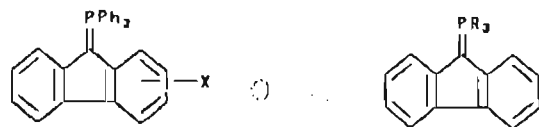
Величины pK_a для соединений этой серии свидетельствуют о том, что стабильность илида возрастает с ростом индуктивного эффекта галогенов ($I > Br > Cl$). Однако не исключено, что кроме индуктивного эффекта, здесь играют роль и пространственные эффекты. Например, большой объем атома иода может препятствовать образованию плоской структуры карбаниона.

Таблица 1. Зависимость констант кислотности pK_a фосфорилидов $[\text{Ph}_3\text{PCHRR}']\text{X}$ от заместителей R и R'

R	R'	pK_a	Литература	R	R'	pK_a	Литература
COMe	COMe	2,73	[11]	H	CONH ₂	11	[8]
COMe	CO ₂ Et	2,76	[11]	H	P(O)Ph ₂	10,72	[7]
CO ₂ Et	CO ₂ Et	2,76	[10]	H	PPh ₂	11	[6]
H	PPh ₃	2,78	[6, 7]	B	CO ₂ Et	6,7	[9]
H	4-O ₂ NC ₆ H ₄ CO	4,2	[8]	Cl	CO ₂ Et	6,3	[9]
H	4-ClC ₆ H ₄ CO	4,5	[8]		PhCO	5,9	[9]
H	PhCO	6,03	[7, 9, 14]	B _r	PhCO	5,0	[9]
H	PhCH=CHCO	6,1	[8]	B _r	CN	4,6	[9]
H	MeCO	6,6	[8, 11]	Cl	PhC(O)	4,3	[9]
		6,8					
H	4-MeOC ₆ H ₄ CO	6,7	[8]	Ph	P(O)Ph ₂	9,01	[6]
H	CN	7,44	[7, 9]	Ph	P(S)Ph ₂	9,16	[6]
H	MeOCO	8,81	[7, 9]	Ph	PPh ₂	11	[6]
H	EtOCO	8,95	[8]	Ph	P(O)Ph ₂	9,16	[7]
		10,72	[7]				
		8,85	[13]				
		9,2	[7, 6]				
H	CONEt ₂	9,7	[9]	Me	P(O)Ph ₂	11	[7]

Примечание: Константы кислотности pK_a определены в 66,7 %-м водном этаноле [6, 7], в 80 %-м водном этаноле [8], в водном метаноле [9, 13, 14].

А. Джонсон и сотр. [8, 9, 13] определили pK_a двух серий флуоренфосфониевых солей, причем в одной серии варьировались заместители в флуореновом кольце, а во второй — заместители у фосфониевого катиона:



R=Bu, C₆H₅; X: H, Me, MeO, Cl, Br.

Установлено, что основность соответствующих фосфониевых илидов уменьшалась при возрастании электроакцепторных свойств заместителей в флуореновом кольце (и соответственно у карбаниона) и у атома фосфора.

Например, трифенилфосфоний флуоренилид менее основен и нуклеофилен, чем трибутилфосфониевый илид. Значение pK_a для фенильного (7,5) и бутильного (8,0) илидов определены спектроскопически в 31 %-м водном диоксane. Очевидно фенильные группы при фосфоре проявляют более высокий отрицательный индуктивный эффект, понижая основность илида в сравнении с бутильными группами. Джонсон и сотр. [14] установили, что основность три(*n*-X-фенил)фосфоний флуоренилидов понижается с введением электроакцепторных заместителей X в *para*-положение бензольных колец.

246

Электроакцепторные заместители при фосфоре уменьшают электронную плотность на карбанионе и, следовательно, увеличивают двое-связанность между атомами фосфора и углерода. Кислотности фосфониевых солей этих серий подчиняются линейной корреляции в соответствии с константами Тафта (σ°) и Гаммета (σ) со значениями $\rho = +5$ и 4,8 соответственно [14]. Таким образом, можно сделать вывод о высоком вкладе дипольной канонической структуры А в основное состояние фосфорилидов.

Величина отрицательного заряда илидного атома углерода сильно зависит от индуктивных и мезомерных эффектов заместителей, присоединенных к этому атому. Однако и сама фосфониевая группа обладает высокой способностью стабилизировать карбанион. Введение к метиленовой группе двух трифенилфосфониевых групп увеличивает СН-кислотность бис(трифенилфосфоний)метана до pK_a 2,8 в 50 %-м спирте, что выше, чем, например, для уксусной кислоты [6, 7].

В то же время влияние триметиламмониевых групп на СН-кислотность бис(триметиламмоний)метана сказывается не так сильно, несмотря на более высокую электроотрицательность атома азота. Более эффективную стабилизацию илидов при переходе от аммониевой к фосфониевой группировке объясняют *d*-орбитальным эффектом. Фосфор принимает электроны на вакантную 3*d*-орбиталь от отрицательно заряженной 2*p*-орбиталями стабилизированного илида (табл. 2).

3.2. ИК-СПЕКТРЫ

Доказательства делокализации отрицательного заряда карбаниона заместителями могут быть получены при изучении ИК-спектров. Так, частоты колебаний карбонильных групп трифенилфосфоний ацилметилидов смещены на 100–150 см⁻¹ в длинноволновую область в сравнении с частотами С=О групп соответствующих фосфониевых солей (табл. 3) [13, 19, 20].

Наблюдаемые сдвиги приписываются уменьшению степени двое-связности связи С=О, обусловленного делокализацией электронов карбаниона карбонильной группой и значительной ее енолизацией:



Высокоэлектроотрицательный атом кислорода карбонильной группы значительно лучше удерживает отрицательный заряд, чем атом углерода. Поэтому вклад бетаино-вой структуры Б в основное состояние ацилилидов превышает вклад структуры А.

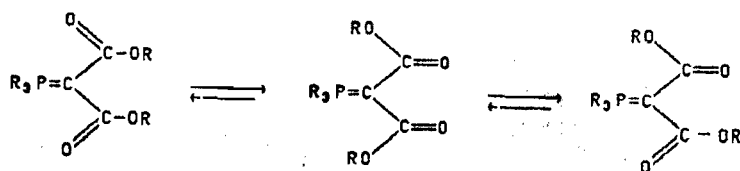
Таблица 3. ИК-спектры илидов $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}(\text{O})\text{R}$ и их солей ($\text{X}=\text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$)

R	CO (илид), cm^{-1}	CO (соль), cm^{-1}
OEt	1516–1625	1725
OMe	1621–1658	1725
Ph	1465–1500	1660–1670
NPh	1490–1530	1650

В соответствии со структурой Б в ИК-спектрах трифенилфосфоний ацилилидов регистрируются поглощения $\text{C}=\text{O}$ - и $\text{C}=\text{C}$ -групп [21]:

Соединение	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$, cm^{-1}	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$, cm^{-1}
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}$	1516	1401
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Ph}$	1620	1334

В ИК-спектрах бис(алкоксикарбонил)метилидов в связи с существованием *син*- и *анти*-конформеров обнаружено несколько полос $\text{C}=\text{O}$ - и $\text{C}-\text{C}$ -групп в области 1300–1400, 1580–1650 cm^{-1} [22, 23, 24]:



Аналогичное смещение частот поглощения в длинноволновую область наблюдается в случае сульфонильных ($\nu_{\text{сим}}$ и $\nu_{\text{ас}}$), сульфоксидных и фосфорильных групп [23–30]. Смещение частот поглощения $\text{C}=\text{O}$ - $\text{S}=\text{O}$ -, $\text{P}=\text{O}$ - и SO_2 -групп под воздействием сопряжения с отрицательным зарядом карбаниона — характерное свойство фосфорилидов и широко используется для их идентификации.

Значительно менее характеристична полоса поглощения группы $\text{P}=\text{C}$ (табл. 4). Шмидбаур [31] определил значение частоты поглощения группы $\text{P}=\text{C}$ в трифенилфосфоний триметилсилилметилиде, равным 1150 cm^{-1} . Полоса поглощения группы $\text{P}=\text{C}$ в метилидах лежит около 1000 cm^{-1} [32–34]. Лютке и Вильгельм [32] отнесли полосу 900 cm^{-1} к колебаниям связи $\text{P}=\text{C}$ трифенилфосфоний метилида. Они определили порядок связи $\text{P}=\text{C}$ этого илида, равным 1,3 [32]. Заводин [33] на основании изучения ИК- и Раман-спектров триметилфосфоний метилида оценил порядок связи $\text{P}=\text{C}$, равным 1,65, а полосу 998 cm^{-1} в спектре Рамана отнесли к группе $\text{P}=\text{C}$.

3.3. СПЕКТРЫ ЯМР

Детальные исследования фосфорилидов осуществлены с помощью спектров ЯМР. Спектроскопическое изучение илидов, стабилизированных карбонильными группами, показало наличие *цис*- и *транс*-изомеров. Их существование объясняется высокой степенью енолизации C -карбонилзамещенных илидов, вследствие чего затрудняется вращение вокруг, имеющей характер частично двойной связи $\text{C}=\text{C}$:

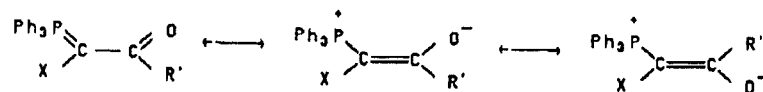


Таблица 4. Значения частот поглощения группы $\text{P}=\text{C}$ некоторых фосфорилидов

Соединение	Соединение	$\nu_{\text{P}=\text{C}}$, cm^{-1}	Литература
I	$\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$	998	[33]
		1006	[34]
II	$t\text{-Bu}(\text{Me}_2)\text{P}=\text{CH}_2$	1018	[34]
III	$t\text{-Bu}_2\text{MeP}=\text{CH}_2$	1020	[34]
IV	$t\text{-Bu}_3\text{P}=\text{CH}_2$	1022	[34]
V	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$	900	[32]
VI	$\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$	1150	[31]
VII	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Et}$	892	[35]

В спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P илидов при низкой температуре наблюдают два набора сигналов, относящихся к *цис*- и *транс*-изомерам илидов. При повышении температуры, вследствие ускорения заторможенного вращения, сигналы уширяются и по достижении температуры коалесценции сливаются [39–52]. При повышении температуры соотношение *цис*- и *транс*-изомеров также изменяется, потому что между ними существует подвижное равновесие. Так, в спектре ЯМР ^{13}C трифенилфосфоний карбоэтоксиметилида имеются сигналы δ_{C} (*цис*) 31,68 м.д., дублет $^1J_{\text{CP}}$ 126,7 Гц и δ_{C} (*транс*) 32,99, дублет, $^1J_{\text{CP}}$ 120,7 Гц. Стабильные при комнатной температуре *цис*- и *транс*-изомеры образует трифенилфосфоний карбоксиметилид, в спектре ЯМР ^{31}P которого наблюдают сигналы δ_{P} 15 и 10 м.д. в соотношении 1:1 [39].

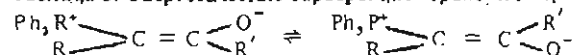
С помощью температурной зависимости спектров ЯМР определены температуры слияния сигналов, константы скорости первого порядка *цис*-*транс*-изомеризации k_1 и барьеры вращения вокруг связи $\text{C}=\text{C}$ илидов (табл. 5).

Спектры ЯМР позволяют сделать вывод о карбанионном характере илидов фосфора и преобладающем вкладе дипольной илидной структуры в их основное состояние [53–56]. Так, химические сдвиги ^{31}P стабилизированных и нестабилизированных илидов фосфора находятся в непосредственной близости от значений δ_{P} соответствующих фосфониевых солей, что согласуется с фосфониевым характером атома фосфора "илидной" структуры А. Как показывают спектры ЯМР ^{31}P различных илидов и соответствующих им фосфониевых солей, химические сдвиги δ_{P} илидов смеще-

ны в сильное поле на 5–20 м.д. по сравнению с солями фосфония, причем смещение в случае нестабилизированных илидов составляет примерно 3,2–6,5 м.д. [56–61] (табл. 6).

В свою очередь химические сдвиги ^{13}C α -углеродных атомов нестабилизированных илидов смещены в сильное поле на 8–15 м.д. по отношению к значениям δ_{C} фосфониевых солей. Отмечено, что значения констант $^1J_{\text{CP}}$ в илидах существенно возрастают по сравнению с соответствующими солями фосфония. Олбрайт и сотр. [57] объясняют это переходом от sp^3 -гибридизованного углерода фосфониевой соли к sp^2 -гибридизованному атому угле-

Таблица 5. Энергетические барьеры *цис-транс*-изомеризации



R	R'	$t_{\text{сл}}, ^\circ\text{C}$	$k_1, \text{с}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger, \text{кДж/моль}$	Литература
H	H	80,0	85	73,6	[39]
H	EtO	42,5	—	43	[41]
Me	MeO	68,0	60	77	[42]
Et	MeO	62,0	—	71,6	[44]
$\text{MeO}_2\text{CC}=\text{CHPh}$	MeO	5,0	—	61,9	[45]

рода илидов, вследствие чего возрастает s -составляющая в гибридной орбитали α -атома углерода. На основании экспериментальных исследований илидов с помощью спектров ЯМР ^{13}C , а также теоретических CNDO/2 и MINDO/3 расчетов молекулярных орбиталей сделан вывод, что илидный атом углерода находится в тригональной конфигурации, вследствие чего осуществляется π -взаимодействие между карбанионом и фосфониевым катионом. Если к α -атому углерода илидов присоединяются заместители, обладающие мезомерным эффектом, то отрицательный заряд делокализуется по всему π -фрагменту молекулы [57].

Исследование фосфорилидов, выполненные в последние годы с помощью ЯМР, подтверждают их цвиттер-ионный, "илидный", а не двоевзаимный "иленовый" характер. Прежде всего, химические сдвиги ^{31}P различных фосфорилидов четко соответствуют ионному характеру тетракоординированного атома фосфора, мало отличаясь от значений δ_{P} исходных фосфониевых солей. Трудно предположить, что образование кратной связи при фосфоре почти не приводит к изменению химических сдвигов. Приблизительному равенству электронной плотности на атомах фосфора илида и фосфониевой соли отвечает малая делокализация электронной плотности за счет атома фосфора (или отсутствие этой делокализации), т.е. по существу отсутствие ($p-d$) π -связи, что возможно, если образующиеся из фосфониевых солей илиды являются цвиттер-ионами, у которых отрицательный заряд локализован на карбанионе.

Химические сдвиги δ_{C} илидов четко соответствуют карбанионному характеру α -атома углерода группы $\text{P}=\text{C}$ и сильно отличаются от химических сдвигов углеродного атома в соединениях с кратной π -связью типа $(2p-2p)$

Таблица 6. Данные ЯМР ^{13}C и ^{31}P спектров илидов и их фосфониевых солей

Номер соединения	Илид, соль	$\delta_{\text{P}=\text{C}}$	δ_{P}	$^1J_{\text{CP}}$	$^1J_{\text{CH}}$	Литература
I	$\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$	-7,0	19,7	90,5	149	[59]
II	$t\text{-Bu}(\text{Me}_2)\text{P}=\text{CH}_2$	11,3	25,3	56,0	134	[34]
III	$t\text{-Bu}(\text{Me})\text{P}=\text{CH}_2$	-9,6	20,3	90,3	—	[34]
IV	$t\text{-Bu}_3\text{P}=\text{CH}_2$	-13,2	37,6	83,0	—	[34]
V	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$	-13,2	45,8	68,4	—	[34]
VI	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$	-5,4	57,1	51,9	133	[55]
VII	$i\text{-Pr}_3\text{P}=\text{CMe}_2$	11,4	49,3	57,1	—	[60]
VIII	$c\text{-Pr}_3\text{P}=\text{CMe}_2$	-2,6	26,38	132,8	—	[60]
IX	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHMe}$	24,36	41,68	18,3	—	[60]
X	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHMe}$	-19,44	20,86	118,1	—	[61]
XI	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHEt}$	3,36	14,5	52,3	—	[62]
XII	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHPh}$	16,90	26,6	116,5	—	[61]
XIII	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHBu-}t$	14,40	12,6	116,6	—	[61]
XIV	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHMe}$	21,75	10,6	48,3	—	[61]
XV	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CMe}_2$	30,12	23,1	119,5	—	[61]
XVI	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Me})_2$	26,85	7,6	45,4	—	[56]
XVII	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Me})_2$	34,51	19,9	110,5	—	[55]
XVIII	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Me})_2$	3,2	15,0	51,6	—	[56]
XIX	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Me})_2$	17,0	25,5	121,5	—	[55]
XX	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Me})_2$	9,0	9,5	47,0	—	[56]
XXI	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Me})_2$	21,5	31,3	3,9	—	[56]
XXII	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Me})_2$	0,13	28,5	86,9	—	[55]
XXIII	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Me})_2$	0,4	14,6	77,3	—	[55]
XXIV	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Me})_2$	25,4	24,2	45,0	—	[55]
XXV	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHPh}$	28,0	7,0	128,0	—	[55]
XXVI	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	30,3	23,2	47,7	—	[56]
XXVII	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	28,7	10,7	131,4	—	[56]
XXVIII	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}$	28,6	20,8	49,7	—	[56]
XXIX	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}$	51,3	14,6	108,6	—	[56]
XXX	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Me}$	40,1	20,1	58,8	—	[53, 56]
XXXI	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Me}$	50,4	16,8	111,7	—	[53, 56]
XXXII	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Me}$	38,7	22,2	61,9	—	[53, 56]
XXXIII	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Me}$	29,8	17,8	126,7	—	[53, 56]
XXXIV	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Me}$	40,1	21,0	58,8	—	[53, 56]
XXXV	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Me}$	78,3	12,9	113,1	—	[53, 56]
XXXVI	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Me}$	53,28	—	128,7	—	[53]

— $2p$) π и $(2p-3p)$ π в алкенах или фосфаалкенах (табл. 7). Так, триметилфосфоний метилид имеет значение $\delta_{\text{PCH}_2} = 0,78$ м.д. и $\delta_{\text{P}=\text{C}} = -7$ м.д., что приближается к значениям $\delta_{\text{C}} = +13,2$ м.д. метиллития и $\delta_{\text{C}} = +14,5$ м.д. метилмагний иодида [59]. Химические сдвиги ^{13}C sp^2 -гибридизованного атома углерода алкенов находятся в области значений δ_{C} 110–130 м.д.

[62], а фосфалкенов — 150 ÷ 200 м.д. [63, 64]. Химические сдвиги ^{13}C бис(алкилиден)фосфоранов $\delta_{\text{C}} = 100\text{--}160$ м.д.

Теоретически для карбанионов возможна пирамидальная sp^3 , планарная sp^2 или промежуточная между ними конфигурация. Первая из них аналогична конфигурации третичных аминов, изоэлектронных простым карбанионам. Спектроскопически доказано, что sp^3 -гибридизованные карбанионы подвержены быстрой инверсии [66]:



Таблица 7. Значения ^1H , ^{13}C и ^{31}P химических сдвигов фосфорилидов, фосфалкенов и бис(алкилиден)фосфоранов

Соединение	δ_{H}	δ_{C}	δ_{P}	J_{CP}	Литература
$\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$	0,78	-7	19,7	90,5	[59]
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$	0,21	-5,4	18,4	51,9	[55]
2,4,6- <i>t</i> -Bu ₃ C ₆ H ₂ P=CH ₂	7,05 6,77	155,8	283,6	38,9	[63]
$(\text{MeSi})_2\text{NP}=\text{CHSiMe}_3$	7,09	148,3	309,9	70,3	[64]
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP} \begin{smallmatrix} \text{CHSiMe}_3 \\ \text{NSiMe}_3 \end{smallmatrix}$	2,25	58,3	102,6	-	[64]
$\text{Me}_2\text{NP}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	-	55,6	167,0	71,3	[65]

Если карбанион соединен с одной или несколькими группами, способствующими делокализации электронов, то на конфигурацию электрона налагаются ограничения, обусловленные необходимостью компланарности, поскольку сильная делокализация возможна только при перекрывании параллельных p -орбиталей.

Карбанионы удается регистрировать с помощью ЯМР ^1H и ^{13}C спектров. Химические сдвиги карбанионов δ_{C} определяются гибридизацией отрицательно заряженного атома углерода между sp^3 и sp^2 -типами, поскольку наблюдается сдвиг в сторону сильных полей по сравнению с CH -кислотами по мере приближения гибридизации к sp^3 -типу. Константа J_{CN} для sp^3 -гибридизованных карбанионов (~150–160 Гц) выше, чем для sp^2 -гибридизованных (~130 Гц) [67].

Длительное время на основании квантовохимических расчетов, спектроскопических исследований и рентгеноструктурного анализа считалось, что стабилизированные и нестабилизированные илidy имеют планарную структуру илidного атома углерода. Лишь в последние годы получены доказательства, что многие нестабилизированные илidy имеют пирамидальную геомет-

рию илidного атома углерода [68–70]. Шмидбаур и сотр. [70] показали, что литературные данные, на основании которых был сделан вывод о планарном строении некоторых нестабилизированных илидов, неверны. Так, спектры ЯМР ^1H и ^{13}C , в отличие от полученных ранее Олбрайтом, указывают на пирамидальную геометрию трифенилфосфоний циклопропилида. Химический сдвиг δ_{C} этого илida у Шмидбаура 0,13, дублет с константой $J_{\text{CP}} = 3,9$ Гц, тогда как у Олбрайта $\delta_{\text{P}=\text{C}} = 4,3$ м.д., а $J_{\text{CP}} = 132,8$ Гц [56]. Такое значительное расхождение, по-видимому, объясняется тем, что Шмидбауром были получены илidy, свободные от солей, а Олбрайтом (и, вероятно, не только им) комплексы илидов с галогенидами лития. Малая константа $J_{\text{CP}} = 4,3$ Гц убедительно свидетельствует о близкой к sp^3 -гибридизации илidного атома углерода [70]. В равной степени трициклопропилфосфоний циклопропилид имеет значение $\delta_{\text{P}=\text{C}} = -19,4$ м.д. и константу $J_{\text{CP}} = 18,3$ Гц, свидетельствующие о пирамидальном строении илidного атома углерода [68]. С помощью ЯМР установлено, что фосфоний циклопропилиды при комнатной температуре подвержены быстрой инверсии [70]:

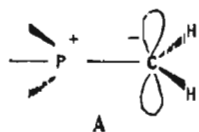


Таким образом, спектроскопические исследования однозначно свидетельствуют, что фосфорилиды представляют собой разновидность карбанионов со всеми присущими этим соединениям особенностями.

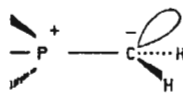
3.4. СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Геометрическое строение молекул илидов исследовалось с помощью рентгеноструктурного анализа. Основные параметры ряда молекул илидов представлены в табл. 6 [70–88]. Молекулярная структура триметилфосфоний метилица [1] изучена в газовой фазе методом дифракции электронов. Длина связи $\text{P}=\text{C}$ определена равной 1,640(6) Å, связи $\text{P}-\text{C}$ — 1,815(3) Å, углы $\text{P}=\text{C}-\text{C}$ 101,6(5)°, а углы $\text{C}=\text{P}-\text{C}$ — 116,5(6)°. Значение порядка полярной связи $\text{P}=\text{C}$ около 2,1. К сожалению положение атомов водорода определить не удалось, хотя предположено, что группа $\text{P}=\text{CH}_2$ имеет планарное строение и илidный атом углерода имеет sp^2 -гибридизацию [71]. Структура трифенилфосфоний метилица (V) изучена Бартом [72] методом рентгеноструктурного анализа. Длина связи $\text{P}=\text{C}$ составляет 1,66(8) Å, связи $\text{P}-\text{C}$ 1,823(9) Å, а углы $\text{C}=\text{P}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{P}-\text{C}$ соответственно равны 113,5 и 105,0°. Сделан вывод, что атом фосфора имеет тетраэдрическое строение, а илidный атом углерода — плоскотригональное строение с незначительным выходом атомов водорода из плоскости CH_2 -группы и атома фосфора. Это рассматривалось как доказательство sp^2 -гибридизации атома

фосфора. Из двух возможных структур (А) и (Б) Бартом отдано предпочтение структуре с плоскотригональным строением илидного атома углерода:



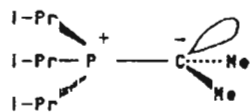
А



Б

Однако недавно Шмидбаур исследовал кристаллическую структуру этой же молекулы. Длина связи оказалась равной 1,697 Å, что существенно отличается от ранее полученного значения (1,661 Å). Атомы водорода у илидного атома углерода сильно отклонены от плоскости, в сторону пирамидальной конфигурации [73]. Таким образом, гибридизация илидного атома углерода трифенилфосфоний метилица не sp^2 , как считалось ранее, а sp^3 или близкая к ней.

Рентгеноструктурный анализ триизопропилфосфоний изопропилида (VIII) также показал, что илидный атом углерода имеет пирамидальную конфигурацию. Длина связи $P=C$ 1,731(3) Å, что несколько длиннее, чем обычно в фосфорилидах (1,70 Å). В то же время длина связи $P-C$ 1,813(3) Å короче, чем длина простой связи $P-C$. Углы $C-P-C$ равны 107,7, 108,5 и 117,5(2)°, углы $P=C-S$ равны 119,8(2)° и 120,4(3)° [70]:



Еще одной молекулой нестабилизированных илидов, изученной методом рентгеноструктурного анализа, является трифенилфосфоний циклопропилид (XXIII). И в этом случае обнаружена в кристаллическом состоянии отчетливая пирамидальная геометрия. Несмотря на это длина связи $C=P$ укорочена и равна 1,696(6) Å. Фосфониевый центр с приблизительно тетраэдрическим расположением заместителей присоединяется к почти правильному треугольнику циклопропанового цикла таким образом, что угол между илидной $P=C$ -связью и плоскостью треугольника равен 58° [70]. Таким образом, все три изученные структуры нестабилизированных илидов имеют пирамидальную геометрию и, очевидно, sp^3 или близкую к ней гибридизацию илидного атома углерода:



Интересно сравнить эти экспериментальные данные с результатами

Таблица 8. Геометрические параметры фосфорилидов

Номер соединения	Структурная формула	Длины связей, Å		Валентные углы, °		Литература
		$P=C$	$P-C$	$C=P-C$	$C-P-C$	
I	$Me_3P=CH_2$	1,640(6)	1,815(3)	116,5(6)	—	[71]
V	$Ph_3P=CH_2$	1,6618	1,823(9)	113,5	105,0	[72, 73]
VIII	$i-Pr_3P=CMe_2$	1,697	1,813(3)	117,5(2)	—	[74]
		1,731(3)		107,7		
				108,5		
XVII	$Ph_3P=\triangle$	1,696(6)	1,814(5)	109,7(3)	105,3	[70]
			1,800(6)	117,0(3)	107,1	
			1,816(6)	110,2(3)	107,0	
XXIII	$Ph_3P=\square$	1,718(2)	1,806(3)	111,4	107,5	[77]
XXV	$Ph_3P=CHCH=CHMe$	1,677	1,820	113,5	105,2	[75]
XXVI	$Ph_3P=C \begin{matrix} \diagup CF_2 \\ \diagdown CF_2 \end{matrix}$	1,713(3)	1,798(3)	110,7	108,1	[76]
XXVII	$Ph_3P=CHSO_2C_6H_4Me-4$	1,709	1,809(7)	112,0	106,8	[78]
XXVIII	$PhMe_2P=C(CN)_2$	1,743	1,801	109,5	109,5	[79]
XXIX	$Ph_3P=C(CN)_2$	1,753(8)	1,808	110,6	108,3	[80]
XXI	$Ph_3P=CHC(O)Ph$	1,71	1,81	—	—	[81]
XXX	$Ph_3P=C(Cl)C(O)Ph$	1,736	1,83	111,9	106,9	[82]
XXXI	$Ph_3P=C(I)C(O)Ph$	1,71	1,77–1,82	112,3	106,7	[82]
XXII	$Ph_3P=C \begin{matrix} \diagup CO_2Me \\ \diagdown CH_2CO_2H \end{matrix}$	1,732(4)	1,817(4)	111,7	107,1	[83]
XXXIII	$Ph_3P=C \begin{matrix} \diagup CO_2Me \\ \diagdown CH_2CO_2Bu-t \end{matrix}$	1,715(5)	1,821(5)	112,0	106,8	[83]
XXXIV	$Ph_3P=C \begin{matrix} \diagup CSSEt \\ \diagdown C_6H_4NO_2-4 \end{matrix}$	1,770(4)	1,812(7)	111,7	107,0	[84]
XXXV	$Ph_3P=C=PPh_3$	1,629(3)	1,832	114,0	—	[85]
XXXVI	$Ph_3P=C=C(OEt)_2$	1,682(4)	1,832	110,8(4)	108,1(4)	[86]
XXXVII	$Ph_3P=C=C=C$	1,648	—	—	—	[87]
XXXVIII	$Ph_3P=C=C=S$	1,677	—	—	—	[88]

неэмпирического расчета модельного илида $H_3P=CH_2$ (длина связи $P=C$ 1,663 Å, угол $P-C-H$ 119,2°) [89]. Важно отметить, что рассчитанные параметры близки к соответствующим экспериментальным значениям для $Me_3P=CH_2$. Некоторая неплоскостность связей $P=CH_2$ -группы неэмпирически была предсказана и в работе [90].

Основные параметры замещенных фосфорилидов приведены в табл. 8. Обращает на себя внимание заметное увеличение длины связи $P=C$ в ряде фосфорилидов по сравнению с величиной 1,66 Å в трифенилфосфоний метилиде. Самая короткая связь $P=C$ 1,677 Å обнаружена у полустабильного алилилида (XXV) [75]. В то же время связь $C=C$ (1,432 Å) также несколько сокращена по сравнению с величиной 1,46 Å в бутадиене.

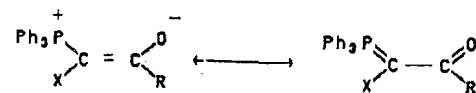
Длина связи $P=O$ 1,713 Å в 2,2,3,3,4,4-гексафторциклобутилиде (XXVI) находится между значениями длин двойной связи $C=P$ 1,665 Å и простой связи $C-P$ 1,828 Å. Атом фосфора находится в одной плоскости с циклобутановым циклом. Связь $C-F$ несколько длиннее, чем связь $C-F$ в перфторциклобутане за исключением связи $C(3)-F(3)$ [76]. Стабилизация карбаниона в случае трифенилфосфоний диклопентадиенилида (XXIII) достигается не за счет pd -сопряжения с фосфониевым катионом, а вследствие делокализации отрицательного заряда по кольцу, что сопровождается образованием ароматического циклопентадиенильного аниона, имеющего стабильную шестиэлектронную циклическую орбиталь, отрицательный заряд которого уравновешен положительным зарядом фосфониевого катиона. В результате осуществляется почти полное разделение зарядов. Циклопентадиенильный ирид (XXIII) представляет собой типичную цвиттер-ионную структуру с крайне низкой основностью и нуклеофильностью и поэтому иридом его можно называть лишь условно, из формальных соображений.

В молекуле циклопентадиенилида (XXIII) по данным рентгеноструктурного анализа пятичленное кольцо плоское, однако атом фосфора отклоняется от его плоскости на 0,34 Å. Выход атома фосфора из плоскости пятичленного цикла и перераспределение длин связей $C-C$ по сравнению с циклопентадиеном указывают на делокализацию π -электронной плоскости по циклопентадиенильному кольцу, отрицательный заряд которого сбалансирован трифенилфосфониевой группой в соответствии с фотоэлектронными спектрами и квантово-химическими расчетами [76]. Почти такую же длину связи $P=C$ 1,709 Å имеет трифенилфосфоний тозилметилид (XXVII). Тозильная группировка является сильнейшим акцептором электронов и чрезвычайно эффективно стабилизирует отрицательный заряд иридного атома углерода. Предполагалось, что иридный фрагмент имеет планарно-тригональную геометрию. Однако это экспериментально не доказано, так как положение атома водорода при иридном атоме углерода не определялось [77]. Как известно, для стабилизации отрицательного заряда сульфонильными группами условие планарности не обязательно [91]. Отмечается также некоторое увеличение угла $P-C-S$ $123,9 \pm 0,11^\circ$, причиной чего, вероятно, является репульсация положительных зарядов на атомах серы и фосфора [78]. В то же время иридные структуры с карбонильными или нитрильными группами у α -углерода (XXI, XXVIII–XXXIV) заведомо должны быть планарно-тригональными. Только в этом случае может произойти эффективная делокализация отрицательного заряда карбаниона этими группами.

Данные по длинам связей дидианметилида трифенилфосфония (XXIX) показывают, что центральная углерод–углеродная связь $C-C \equiv N$ хотя и сокращена до 1,427(10), но соответствует длине связи в винилацетилене $CH_2=CH-C \equiv CH$ или $CH_2=CH-C \equiv N$. Связи $C-C$ образуют со связям $P-C(Ph)$ двугранные углы ($C-P-C$), равные $34,4$ и $33,1^\circ$ соответственно (подобно молекуле трифенилфосфоний циклопентадиенилида (XXIII)).

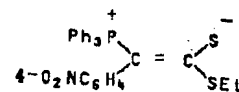
Группа атомов $P=C \begin{smallmatrix} \nearrow C \\ \searrow C \end{smallmatrix}$ в молекуле не вполне плоская: сумма углов у центрального углеродного атома составляет $359,2^\circ$ [19]. Это подтверждено также на примере молекулы диметилфенилфосфоний дидианметилида (XXIX), у которого атом фосфора на 0,23 Å выходит из плоскости группы $C(CN)_2$ [80]. Очевидно, что такое отклонение от планарности, в некоторой степени, определено отсутствием π -связи между фосфониевым катионом и иридным атомом углерода, хотя он и находится в состоянии близком к sp^2 -гибридизации.

В молекуле ацилилидов (XXI, XXX–XXXIV) длина связи $P=C$ средняя между длиной простой (1,87 Å) и двойной (1,67 Å) связей. Причем длина связи $P=C$ увеличивается еще больше, когда электроноакцепторные свойства второго заместителя у иридного атома углерода возрастают. Длина связей $C-CO$ очень близки к длине двойной связи $C=C$ (1,33 Å), а длины связей $C=O$ значительно больше длины двойной $C=C$ -связи (1,23 Å). Следовательно, предельная структура Б вносит значительный вклад в основное состояние молекулы [82]:



Скелет иридного фрагмента молекул ацилилидов (XXI, XXX–XXXIV) планарен и орбитали иридного атома углерода тригонально гибридизованы. При этом молекулы ацилилидов имеют *транс*-конфигурацию относительно связи углерод–углерод $P \begin{smallmatrix} \nearrow C \\ \searrow C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow R \end{smallmatrix}$. Обнаружено заметное сокращение этой связи до 1,392(6) и 1,415(7) Å соответственно. Удлинение связи $P=C$ и сокращение связи $C-C$ согласуется с интерпретацией спектров ЯМР ^{13}C и ^{31}P . Обращает на себя внимание, что расположение связей $P=C$ и $C=O$ — *транс*, а не *цис*, как можно было ожидать на основе простых представлений о взаимодействии полярных связей $P-C$ и $C-O$. Это объясняется, вероятно, пространственными и электростатическими причинами. Не исключено также, что существенную роль играет кристаллическое поле, затрудняющее возможность сделать однозначный вывод о взаимодействии связей молекулы в кристалле.

В молекуле (XXXIV) центральная углерод–углеродная связь 1,365 Å существенно короче по сравнению с 1,46 Å в диеновых системах и близка к длине двойной связи $C=C$ в этилене — 1,339 Å. Связь $C=S$ удлинена до 1,691 Å. В этой молекуле также наблюдается *цис*-расположение кратных связей $P=C$ и $C=S$ [84]:

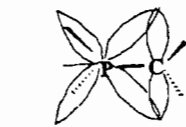
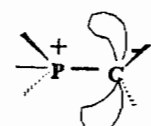


У атома фосфора, так же как и у других элементов III периода, имеются вакантные d -орбитали в валентном слое. Поэтому сделан вывод о возможном расширении валентной оболочки и образовании дополнительных связей в пяти- и шестикоординационных соединениях за счет d -орбиталей. Наличием этих орбиталей объясняют высокие электроноакцепторные свойства фосфониевой группировки по сравнению с аммониевой группой. Однако различия электроноакцепторных свойств соединений фосфора и азота объясняются очень простым, но чрезвычайно важным обстоятельством — различием эффективных размеров валентных s - и p -орбиталей атомов азота и фосфора. Наличие вакантных d -орбиталей в валентной оболочке атома фосфора не может влиять на свойства соединений фосфора, так как эти орбитали настолько невыгодны энергетически и так диффузны, что неспособны к взаимодействию с другими валентными орбиталями. d -Орбитали могут играть роль поляризационных поправок в квантовохимических расчетах, вследствие чего роль d -орбиталей может быть важна лишь с точки зрения методики расчетов, но не имеет почти никакого химического значения [92–96].

В теоретических исследованиях, выполненных в 60–70-е годы (Гоффман и Бойд, Вэн Везер), отмечалось, что в илидах осуществляется π -взаимодействие между отрицательно заряженным, имеющим планарную геометрию, sp^2 -гибридизованным атомом углерода, и имеющим вакантные d -орбитали фосфониевым катионом. Как доказательство существования частичной двойной связи в илидах, рассматривалось $P=C$ межатомное расстояние 1,66–1,74, промежуточное между двойной и простой связью 1,66 и 1,87 Å [97–99].

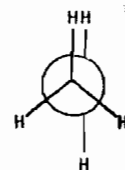
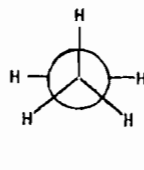
Однако теоретические исследования, выполненные в последние годы, и особенно результаты экспериментальных работ ставят под сомнение эту популярную теорию. Расчеты молекулярных орбиталей склоняются в сторону "полярной свободной пары электронов илидного углеродного атома", а не учета dp_π -взаимодействия. В частности модель Гиллеспи–Найхольма позволяет объяснить природу илидной связи $P-C$ без привлечения $d_\pi-p_\pi$ -орбиталей [100]. В соединениях таких элементов второго периода, как углерод или азот, валентная оболочка заполнена полностью четырьмя электронными парами. Эти пары располагаются тетраэдрически и занимают все доступное пространство вокруг центрального остова атома, поэтому искажение такой структуры затруднено. Азот и углерод из-за малого ковалентного радиуса максимально могут вместить на валентной оболочке только четыре пары электронов, причем их орбитали находятся в сжатом состоянии. Эти элементы стремятся любым способом уменьшить напряжение между электронными парами и поэтому принять избыточную электронную плотность от соседнего атома они не могут. Атомы элементов третьего периода, в частности фосфор, имеют больший объем и больше свободного пространства на валентных оболочках. Координационное число фосфора равно 6 и соединения гексакоординированного фосфора имеют тетраэдрическую конфигурацию. Отсюда можно сделать вывод, что взаимодействие электронных пар в соединениях фосфора небольшое пока валентный угол не достигнет значе-

ния приблизительно 90° . Если же на валентной оболочке находятся только четыре электронные пары, то они располагаются в результате взаимного отталкивания тетраэдрически, и не занимают все доступное пространство. Поэтому валентные углы между электронными парами могут легко изменяться. Благодаря значительному ковалентному радиусу атом фосфора может, в принципе, заместить на валентных оболочках не больше четырех электронных пар. Поэтому p_π -орбиталь карбаниона способна расширяться в сторону атома фосфора, в связи с незначительным отталкиванием восьми электронов внешней незаполненной оболочки этого атома относительно длинной связью $P=C$ и ее высокой поляризуемости. Отсюда становится понятной более высокая электроноакцепторная способность фосфониевого катиона по сравнению с аммониевым катионом:

 $d_\pi-p_\pi$ взаимодействие p_π поляризация

Квантовохимические расчеты модельного илида $H_3P=CH_2$, выполненные Лишкой [95] на SCF-уровне с привлечением схем электронной корреляции IEPA, CEPA и PNO-Cl, свидетельствуют о преобладающем карбанионном характере $H_3P=CH_2$. Рассчитанный дипольный момент молекулы $H_3P=CH_2$ равен 3,18D. Сродство к протону $H_3P=CH_2$, вычисленное в приближении SCF, равно 1144 кДж/моль. Избыточная электронная плотность молекулярной орбитали карбаниона не концентрируется в непосредственной близости от атома углерода, но распространяется по σ -связи $P-C$ по направлению к атому фосфора. Вклад d -орбиталей если и имеет место, то не в кратную dp_π -связь, а в поляризацию σ -связи [95]. Возможность существования $d\sigma$ -связи ранее показана Кейлем и Кильценигом при помощи расчетов SCF модельного соединения бипирамидального строения PH_2F_2 [100]. Отмечается, что кулоновское притяжение разноименных разделенных зарядов связи $P-C$ и проникновение электронной плотности в связь $P-C$ вносят важный вклад в образование связи в илидах. С этой точки зрения становится понятным укорочение связи $P=C$ в илидах, происходящее пропорционально увеличению отрицательного заряда на илидном атоме углерода.

В работе [89] приведены результаты неэмпирического расчета простейшего илида $H_2P=CH_2$. Оптимизировались геометрические параметры двух конформеров А и Б:



Длина связи, Å	Угол, °
P-H 1,401	H-P-C 99,8
C-H 1,075	C-P-H 118,2
P-C 1,668	P-C-H 119,2
	H-C-H 120,4

Более стабилен конформер А. При этом следует отметить, что рассчитанные параметры для $H_3P=CH_2$ близки к экспериментальным параметрам для $MeP=CH_2$. Согласно расчету барьер вращения в $H_3P=CH_2$ равен примерно 1 кДж/моль, что является незначительной величиной.

В ряде работ, посвященных расчетам молекулы модельного иланда $H_3P=CH_2$, предсказана некоторая пирамидальность метилидной группы $P=CH_2$. Расчеты Хартри—Фока вместе со структурными эффектами, анализом МО, выполненные Стрейтвизером, указывают на семиполярный характер связи $P=C$ с незначительным обратным связыванием, т.е. двоевязанность связи $P=C$ незначительна и участие d -орбиталей в образовании этой связи минимально [96].

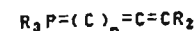
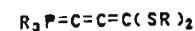
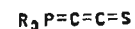
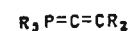
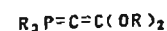
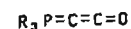
Участие d -орбиталей в стабилизации карбаниона осуществляется через поляризацию его электронной плотности по направлению к положительно заряженному атому фосфора, в связи с чем наилучшим образом достигается кулоновская стабилизация диполярной илидной структуры.

Введение атома фтора к илидному атому углерода усиливает пирамидальный характер. Расчеты *ab initio* молекулярных орбиталей на SCF-уровне, проведенные Диксоном и Смартом, показали, что илидный атом углерода в $H_3P=CHF$ имеет более высокий пирамидальный характер, чем в $H_3P=CH_2$. Однако $H_3P=C(CF_3)_2$ имеет планарную структуру. По мнению Фрэнкла введение фтора к атому углерода усиливает π -характер связи $P=C$ [102].

Детальные исследования электронного строения фосфорилидов с помощью фотоэлектронных спектров выполнены Боком и сотр. [103, 104]. Экспериментальные исследования в сочетании с расчетами CNDO/3 позволили сделать вывод о карбанионной природе илидов фосфора. В частности, рекордно низкая ионизационная энергия 6,78 эВ, полученная для $\pi_{P=C}$ -системы триметилфосфоний метилица, соответствует выбросу электрона из орбитали, обладающей значительным карбанионным характером. Авторы пришли к выводу, что стабилизация илидов атомами фосфора или кремния происходит не за счет делокализации электронной плотности d -орбиталями, а в связи с понижением энергетического уровня свободной пары электронов илидного атома углерода, т.е. вследствие высокой поляризуемости атома фосфора может повышаться вклад p -электронов в связи $P-C$, что определено одновременным повышением s -составляющей в свободной паре электронов карбаниона и понижением ее уровня.

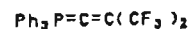
Среди различных типов иланда фосфора фосфакумуленилиды выделяются не только своим строением, но и своеобразными свойствами — прежде всего способностью вступать в различные реакции присоединения и циклоприсоединения, которые в сочетании с реакцией Виттига приводят к интересным результатам. Фосфакумуленилиды применяются в настоящее время в органическом синтезе как реагенты для получения многих труднодоступных другими путями соединений [1, 2].

Термином фосфакумуленилиды обозначаются соединения, содержащие илидную группу $P=C$ при кумулированной системе связей. Практически от каждого известного в органической химии типа кумуленов может быть проведен соответствующий тип фосфакумуленилидов. Так, от гетерокумуленов происходят фосфакетенилиды, фосфатиокетенилиды и фосфаиминокетенилиды, от кетенацеталей — фосфакетенацетальилиды и фосфатиокетенацетальилиды, от полиенов, содержащих кумулированную систему связей, — фосфаалленилиды и собственно фосфакумуленилиды:

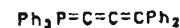


Впервые фосфакумуленилиды описали в 1966 г. Берум и Метьюз, которые реакцией гексафенилкарбодифосфорана с гетерокумуленами $X=C=Y$ синтезировали трифенилфосфоний кетенилиды (I), тиокетенилиды (II) и иминокетенилиды (III) [3–6]: $Ph_3P=C=C=X$, где $X=O$ (I), S (II), NPh (III).

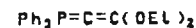
Затем они реакцией гексафенилкарбодифосфорана с гексафторацетоном получали фосфаалленилид (IV) [5, 6]. Позже Рате и Партош [6, 7] синтезировали первый представитель фосфакумуленилидов (V), а Бестман с сотр. [8] получили фосфакетенацетальилид (VI):



IV



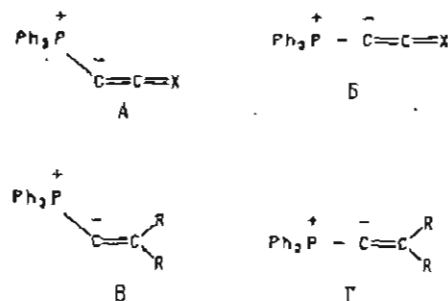
V



VI

4.1. СТРОЕНИЕ ФОСФАКУМУЛЕНИЛИДОВ

Для фосфакумуленилидов, в зависимости от гибридизации центрального атома углерода, возможны изогнутые (А, В) и линейные структуры (Б, Г)



Изогнутая структура требует, чтобы илльный атом углерода имел гибридизацию sp^2 . В этом случае угол P—C—C должен составлять приблизительно 120° . В то же время линейная структура, несомненно, должна иметь sp -гибридизацию илльного атома углерода. Рентгеноструктурный анализ нескольких молекул фосфакумуленилидов показал, что реализуется только изогнутая структура с sp^2 -гибридизованным илльным атомом углерода [9–13]. Так, рентгеноструктурный анализ кристаллов трифенилфосфоний тиокетенилида и N-фенилиминокетенилида показал, что углы P—C—C равны $145,5$ и 168° , а длины связей C—C $1,210$ и $1,204$ Å соответственно, что отвечает длине тройной C≡C связи $1,206$ Å. Очевидно преобладающий вклад в основное состояние этих илдов вносит структура с тройной связью (табл. 1).

Таблица 1. Длины связей P=C и величины углов P—C—C фосфакумуленилидов и фосфаалленилидов

Номер соединения	Формула	$r_{P=C}$, Å	Угол PCC, °	Литература
I	$Ph_3P=C=C=O$	1,648(7)	134,0(1)	[9]
II	$Ph_3P=C=C=S$	1,677	145,5(7)	[12]
III	$Ph_3P=C=C=NPh$	1,677	168,0(7)	[10]
VI	$Ph_3P=C=C=C(OEt)_2$	1,682(4)	125,6(8)	[11]
VII		1,703	136,5(2)	[13]

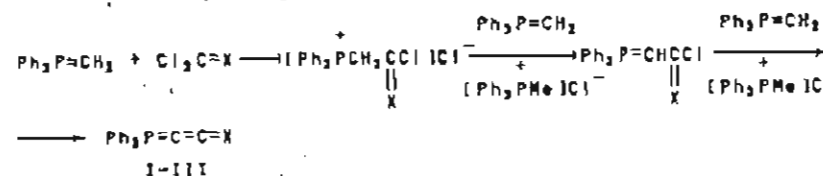
Угол P—C=C трифенилфосфоний диэтоксивинилилида равен $125,6^\circ$, что очень близко к значению валентного угла sp^2 -гибридизованного атома

углерода [11]. Длина связи $C_\alpha=C_\beta$ $1,314$ Å несколько больше, чем длина двойной связи C=C в алленах. Убедительным доказательством изогнутого строения молекулы фосфаалленилидов и фосфаниминокетенилидов является быстрая, регистрируемая с помощью ЯМР при $-70^\circ C$, инверсия соединений. Для двух фосфонийиминокетенилидов определен инверсионный барьер, составляющий $38,5$ и $51,0$ кДж/моль [14]:



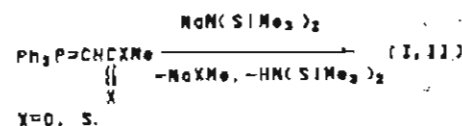
4.2. ФОСФАГЕТЕРОКУМУЛЕНИЛИДЫ

Наиболее простым способом получения фосфакетенилидов, тиокетенилидов и иминокетенилидов является реакция фосфоний метилидов с фосгеном, тиофосгеном или N-замещенным иминофосгеном. Реакцию проводят при соотношении реагентов 3:1 вследствие протекающих процессов переноса промежуточной фосфониевой соли и исходного иллада. После фильтрации метилтрифенилфосфоний галогенида получают гетерокумуленилиды (I–III), которые очищают кристаллизацией. Выходы очищенных илдов 51 – 85 % [15, 16]:



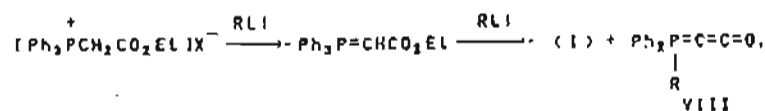
$X=O, S, NR$; $R=Me, Ph, o-C_6H_4, o-C_6H_4, 4-ClC_6H_4, 2,4-Cl_2C_6H_3, 4-MeC_6H_4$.

Удобным способом получения фосфакетенилидов является реакция трифенилфосфоний карбоалкоксиметилидов с бис(триметилсилил)амидом натрия. При проведении реакции в бензоле протекает β -элиминирование метанола и с выходом 80 % образуется кетенилид (I). В аналогичных условиях из трифенилфосфоний тиокарботиалкоксиметилида с выходом 76 % получен тиокетенилид (II) [17–21]:



$X=O, S$.

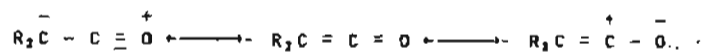
В то же время попытка осуществить β -элиминирование спирта от трифенилфосфоний карбоэтоксиметила при помощи алкиллития привела к образованию смеси двух кетенилидов: ожидаемого строения (I) (выход 55 %) и с заменой одной фенильной группы на алкил (VIII) [19]:



4.2.1. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Фосфакетенилиды, так же как и кетены, являются высоконенасыщенными соединениями, вследствие чего легко вступают в реакции присоединения и циклоприсоединения. В то же время их химические свойства своеобразны и не во всем похожи на свойства кетенов.

Кетенил, как известно, имеют дипольный характер, что связано с наличием нуклеофильного центра на β -атоме углерода и электрофильного центра на α -атоме углерода [22]:



В отличие от кетенов фосфакетенилиды в связи с наличием дополнительной пары электронов на илидном атоме углерода и двух ортогональных π -электронных систем связей являются только нуклеофилами [1]:

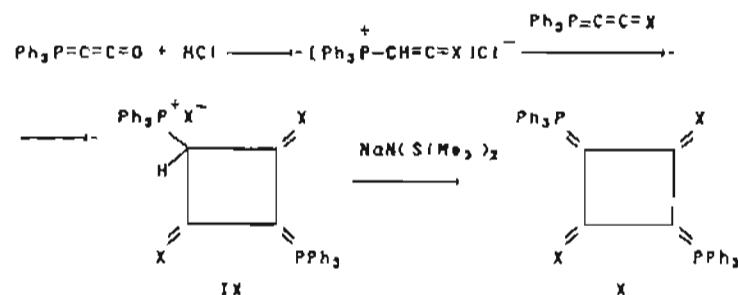


Поэтому в отличие от кетенов фосфакетенилиды, так же как тиокетенилиды и иминокетенилиды, не проявляют тенденции к димеризации.

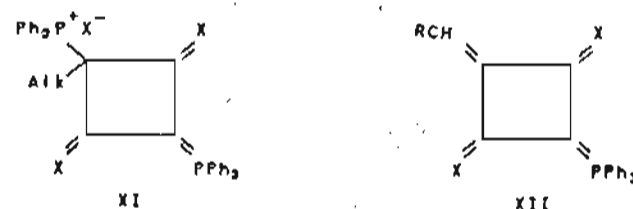
4.2.2. ДИМЕРИЗАЦИЯ

В чистом виде фосфакетенилиды устойчивы, хорошо сохраняются и не димеризуются. Однако при действии на фосфакетенилиды или иминокетенилиды хлористым водородом в соотношении 2:4 с высокими выходами образуются циклобутандионфосфониевые соли, представляющие собой димеры исходных илидов [17]. При взаимодействии кетенилида с хлористым водородом образуется кетенфосфониевая соль, содержащая не нуклеофильную кетенилидогруппу, а обычную дипольную кетеногруппу, имеющую высокую склонность к димеризации. Поэтому кетенфосфониевая соль легко вступает в реакцию [2+2]-циклоприсоединения с кетенилидом с обра-

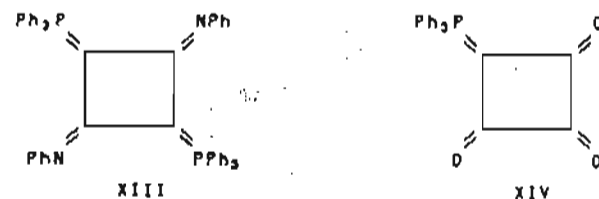
зованием четырехчленной циклической фосфониевой соли (IX). Дегидрохлорирование фосфониевой соли бис(триметилсилил)амидом натрия ведет к образованию стабильного димера исходного кетенилида — циклобутандион-бисилида (X) [23]:



Бис-илиды являются активными соединениями. Они алкилируются галогеналкилами по α -углеродному атому с образованием циклических илидфосфониевых солей (XI), вступают в реакцию Виттига с альдегидами с образованием циклических моноилидов (XII):

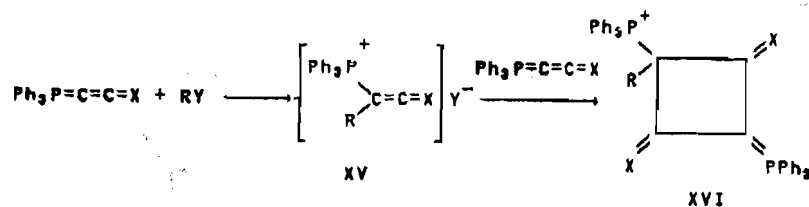


Гидролиз димера трифенилфосфоний-N-фенил-иминокетенилида дает циклический илид (XIII), а озонлиз димера трифенилфосфонийкетенилида — илидный аналог квадратной кислоты (XIV) [24]:



Фосфакетенилиды, обладающие высокой нуклеофильностью, легко взаимодействуют с галогеналкилами. При этом образуются кетенфосфониевые соли (XV), обладающие дипольными свойствами. Они вступают в реакцию [2+2]-циклоприсоединения с исходными фосфакетенилидами, давая 1,3-циклобутандионилидфосфониевые соли (XVI). Эти соли

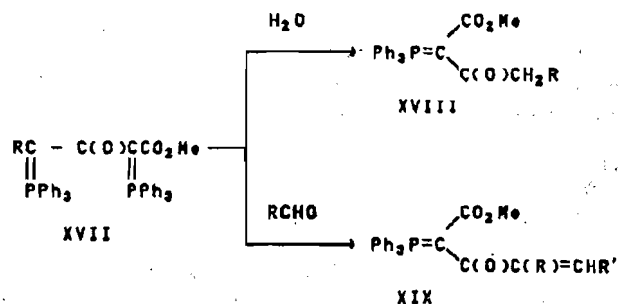
выделяли с выходами 87–96 % в виде устойчивых кристаллических веществ с высокими температурами плавления [1,24–26]:



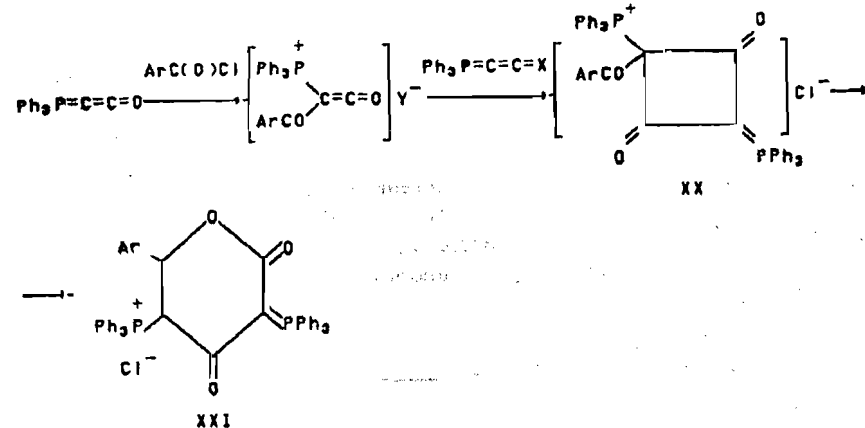
X=NPh; R=Me, Et, C₃H₇, PhCH₂, α-C₁₀H₇CH₂; Y=Br, I.

Реакция трифенилфосфоний кетенилида с 0,5 экв. брома (R=Br) протекает аналогично. Выход циклической илид-фосфониевой соли (XVI, X=O) после очистки 96 %.

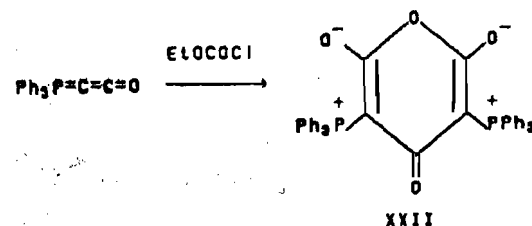
Илид-фосфониевые соли (XVI) легко дециклизуются под действием метилата натрия, превращаясь в ациклические бис-илиды (XVII). Два илидных атома углерода бис-илида (XVII) обладают различной нуклеофильностью, так как первый стабилизирован одной карбонильной группой, а второй — двумя. Поэтому гидролиз и реакция Виттига с карбонильными соединениями протекают избирательно только по первой группе P=C с образованием стабильных дикарбонилзамещенных фосфорилидов. Выходы илидов (XVIII, XIX) достигают 80–85 % [24–27]:



Фосфакетенилид реагирует с ароматическими ацилхоридами с образованием пиранов. Реакция протекает через образование С-ацилированной фосфониевой соли, которая димеризуется с образованием четырехчленной циклической илид-фосфониевой соли (XX), а затем преобразовывается в производное пирана (XXI). Выход соединения (XXI) достигает 100 % [26]:

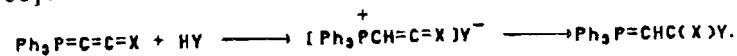


В то же время реакция фосфакетенилида с этил хлорформиатом дает пирилевый бетаин (XXII):



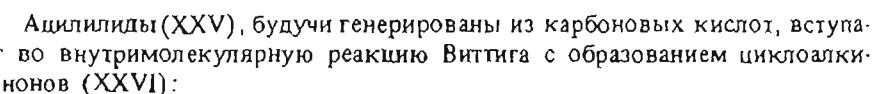
4.2.3. ПРИСОЕДИНЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С ПОДВИЖНЫМ АТОМОМ ВОДОРОДА

Фосфакетенилиды, являясь высоконенасыщенными соединениями, присоединяют соединения с подвижным атомом водорода, превращаясь в соответствующие фосфорилиды, стабилизированные группой C=X при α-атоме углерода [3]. Протонирование фосфакетенилида при взаимодействии с соединением, содержащим подвижный атом водорода, приводит к образованию ионной пары, содержащей нуклеофильный анион, атака которого на электронодефицитный центральный атом углерода кетеногруппы дает илид [28–33]:



Присоединение к фосфакетенилидам соединений с подвижным атомом водорода является удобным методом синтеза С-ацилзамещенных фос-

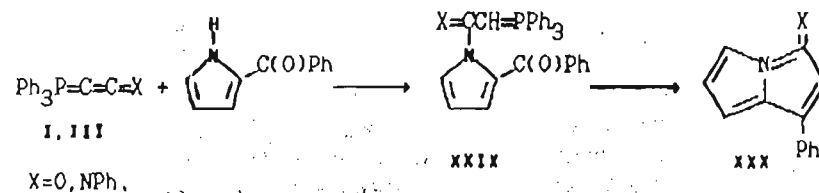
Трифенилфосфоний N-фенилиминокетенилид присоединяет карбоновые кислоты с образованием илидов (XXIII), которые в результате внутримолекулярной миграции ацила превращаются в илиды (XXIV). Последние при нагревании отщепляют фенилизоционат с образованием ацилилидов (XXV) [26, 28]:



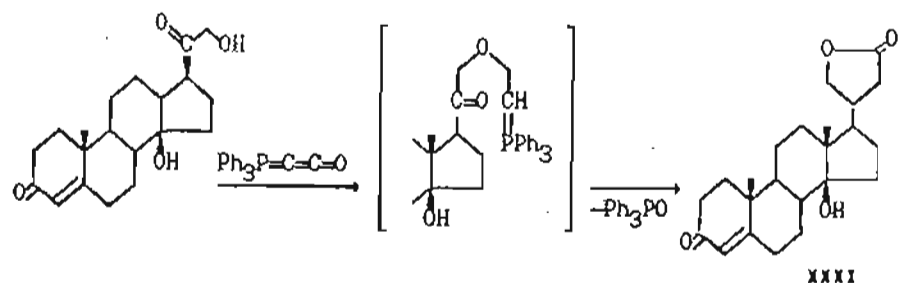
268


$$\begin{array}{ccc} \text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{X} + \text{CH}_2(\text{COR})\text{COR} & \longrightarrow & \text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}(\text{X})\text{CH} \begin{array}{l} \text{COR} \\ \text{COR} \end{array} \rightleftharpoons \text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}=\text{C} \begin{array}{l} \text{COR} \\ \text{COR} \end{array} \\ \text{I, III} & & \text{XXVIII A} \\ \text{X=O, NPh.} & & \text{XXVIII B} \end{array}$$

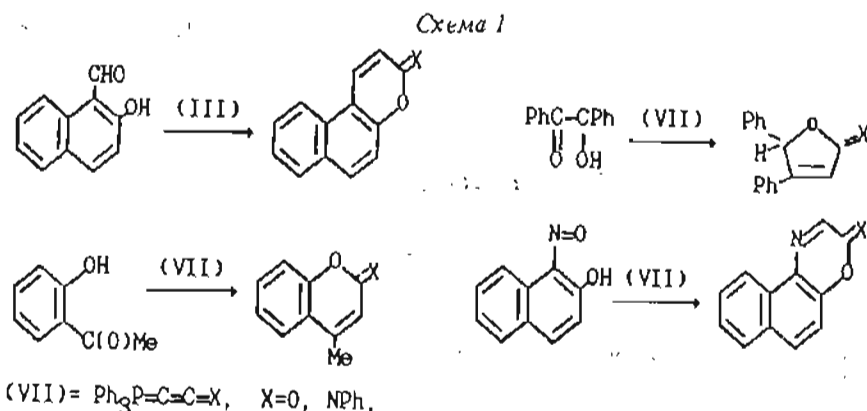
В связи с тем, что фосфакетенилиды, присоединяя соединения с подвижным атомом водорода, сохраняют илдиную функцию, они могут быть использованы как реагенты для проведения гетероциклизаций. Присоединение к фосфакетенилидам альдегидов или кетонов, содержащих OH-, NH- или SX-группы, приводит к фосфорилидам (XXIX), которые в результате внутримолекулярной реакции Виттига образуют гетероциклы (XXX) [36-40]:



269



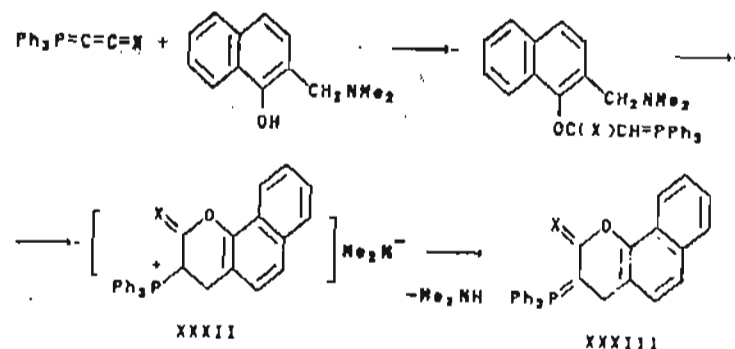
Аналогично проводят реакцию и с другими, содержащими OH- или NH-группу арилальдегидами, арилкетонами, а также нитрозосоединениями. Некоторые из гетероциклизаций показаны на схеме 1 [31].



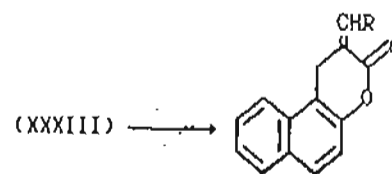
1-Фенил-3Н-пирролидин-3-он [31]. Смешивают 3,02 г (10 ммоль) трифенилфосфоний кетенилида с 1,71 г (10 ммоль) 2-бензоилпиррола в 100 мл безводного бензола и затем реакционную смесь 12 ч кипятят с обратным холодильником. Упаривают растворитель, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем. Элюент – бензол. Выход соединения 86 %, т.пл. 81 °С.

1,1-Дифенил-3Н-пирролидин-3-имин. Раствор 3,77 г (10 ммоль) N-фенил трифенилфосфоний кетенилида и 1,71 г (10 ммоль) 2-бензоилпиррола в 60 мл бензола 12 ч кипятят с обратным холодильником. Затем упаривают растворитель, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент – бензол) или кристаллизуют сначала из метанола, а затем из гексана. Выход 2,19 г (81 %), т.пл. 99 °С.

Фосфакетенилиды реагируют с фенолами, содержащими диалкиламино-метильные группы и являющимися основаниями Манниха, с образованием илидов, которые в результате внутримолекулярной циклизации превращаются в фосфониевые соли (XXXII), имеющие в качестве противоиона диалкиламинанион. Эти фосфониевые соли легко элиминируют диалкиламин, превращаясь в циклические фосфорилиды (XXXIII) [31]:

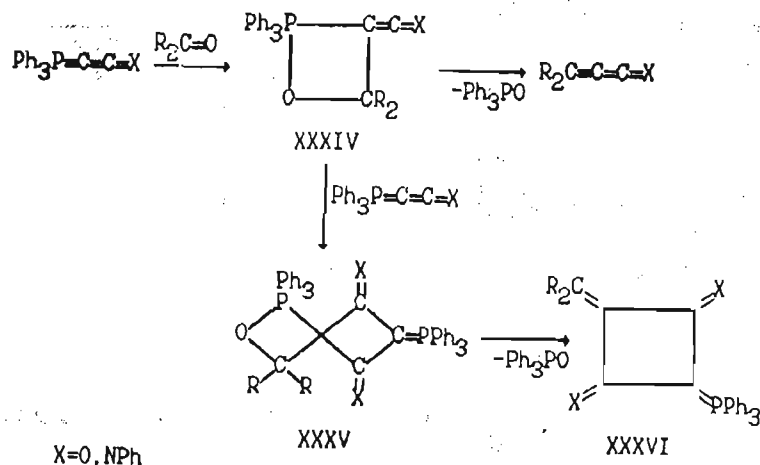


Циклические фосфорилиды (XXXIII) вводились в реакцию Виттига с альдегидами с образованием новых гетероциклов.

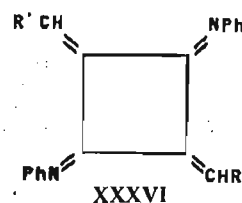


4.2.4. РЕАКЦИИ [2+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

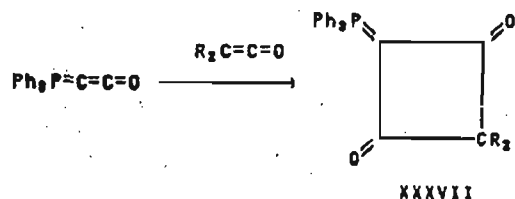
Реакция фосфакетенилидов с альдегидами и кетонами приводит к образованию фосфоний циклобутандионилидов. Взаимодействие, по-видимому, начинается с [2+2]-циклоприсоединения связи $\text{P}=\text{C}$ к связи $\text{C}=\text{O}$, что дает оксафосфетан (XXXIV), содержащий кетеногруппу. Элиминирование трифенилфосфиноксида от оксафосфетана приводит к алкилиденкетенам (или алкилидениминам, если $\text{X} = \text{NPh}$). Однако оксафосфетанкетен (XXXIV) имеет возможность вступить в реакцию циклоприсоединения с исходным фосфакетенимином с образованием спиросоединения (XXXV). Отщепление трифенилфосфиноксида от этих спиросоединений дает фосфоний циклобутандионилиды, которые выделяли в виде кристаллических веществ с высокими температурами плавления. Выходы илидов (XXXVI) в большинстве случаев 50–70 % (схема 2) [25]:



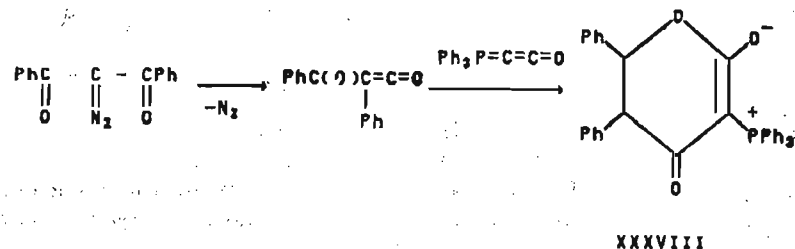
Циклический илид (XXXVI) (X = NPh) вступает в реакцию Виттига с ароматическими альдегидами, превращаясь при этом в 1,3-бис(арилметилен)-2,4-бис(фенилимино)-циклобутан (XXXVI):



Фосфакетенилиды вступают в реакцию [2+2]-циклоприсоединения с кетенами с образованием фосфоний циклобутандионилидов (XXXVII) [25, 42]:

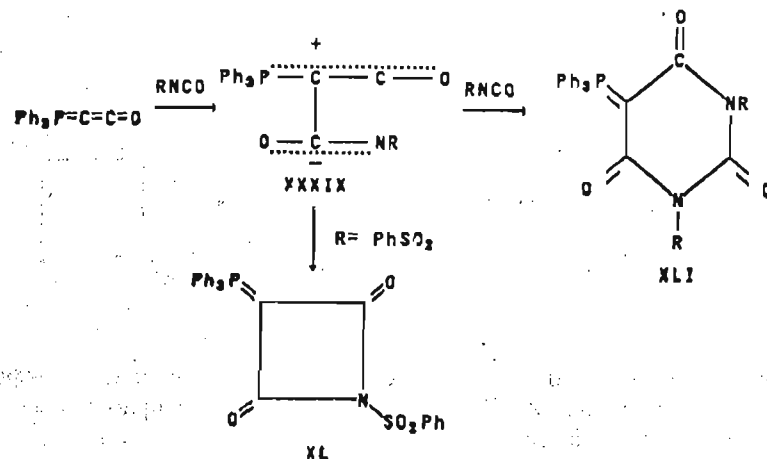


В то же время ацилкетены реагируют с фосфакетенилидом с образованием производных γ -пирона (XXXVIII) [42]:

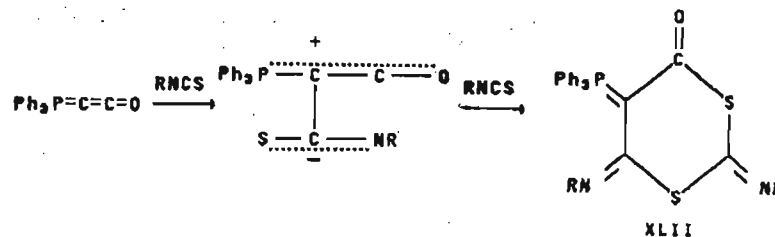


Реакция изоцианатов с фосфакетенилидами протекает с образованием бетаин-интермедиатов (XXXIX), которые могут циклизоваться с образованием четырехчленных циклических фосфониевых илидов (XL), как это происходит в случае сульфонилоизоцианатов. Кроме того бетаины вступают в реакцию [4+2]-циклоприсоединения со второй молекулой изоцианата с образованием пиримидинфосфониевых илидов (XLI) (схема 3) [1, 25]:

Схема 3

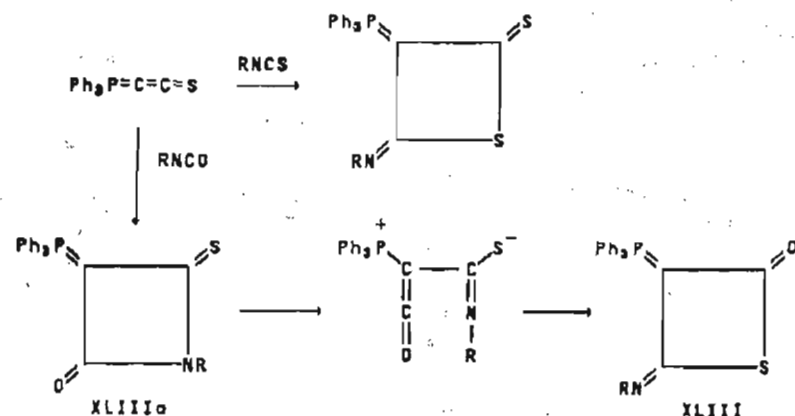


Изотиоцианаты реагируют с фосфакетенами в соотношении 2:1 с образованием дитиопродуктов (XLII) вследствие 1,4-присоединения к бетаину еще одной молекулы изотиоцианата [42]:

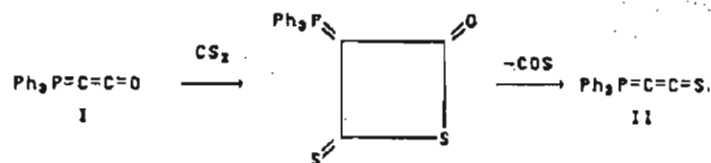


Фосфатиокетенилиды вступают в реакцию [2+2]-циклоприсоединения с изотиоцианатами, давая в результате присоединения связи C=S к связи C=C циклические фосфорилиды [42, 43].

В то же время присоединение изоцианатов к фосфатиокетенам дает циклические фосфорилиды (XLIII), содержащие экзоциклические C=O и C=N группы. Вероятно в результате [2+2]-циклоприсоединения связи C=C тиокетенилида к связи C=N изоцианата образуется первичный циклоаддукт (XLIIIa), который через раскрытие цикла и последующую ретроциклизацию превращается в конечный продукт реакции. По-видимому гетероцикл с экзоциклической иминометиленовой группой (XLIII) энергетически более выгоден, чем гетероцикл с тионной группой (XLIIIa) [42, 43]:



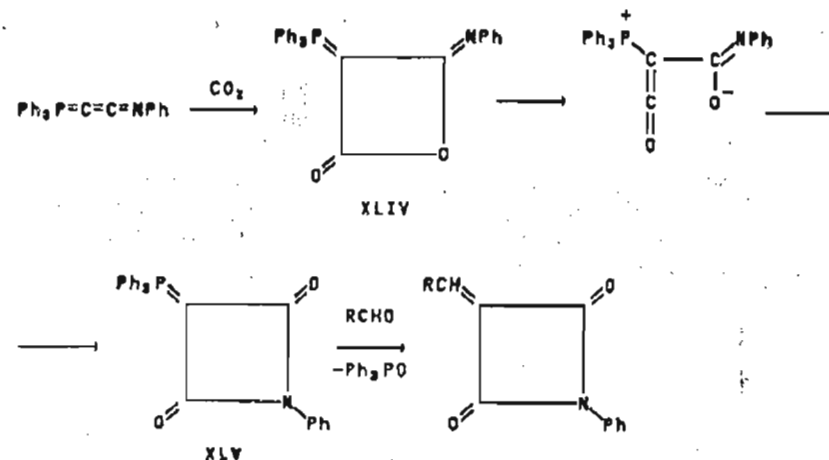
Реакция фосфакетенилида (I) с сероуглеродом приводит к трифенилфосфоний тиокетенилидам (II). Первичным продуктом присоединения является четырехчленный циклический илид, который отщепляет молекулу COS, превращаясь в тиокетенилид (II) [25]:



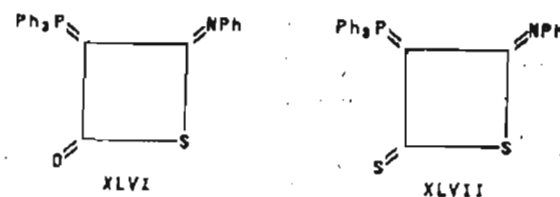
Трифенилфосфоний N-фенилиминокетенилид при взаимодействии с диоксидом углерода дает трифенилфосфоний N-фенилмалонимидилид, образование которого объясняет схема 4. Согласно этой схеме сначала образуется продукт циклоприсоединения (XLIV) связи C=C кумуленилида к связи C=O диоксида углерода. Циклоаддукт (XLIV) неустойчив и в ре-

зультате электроциклического раскрытия цикла дает кетенбетаин, ретроциклизация которого ведет к малонимидоилидам (XLV). Реакцией илида (XLV) с альдегидами получены алкилиден- и арилметиленимидомалонаты [1, 44]:

Схема 4

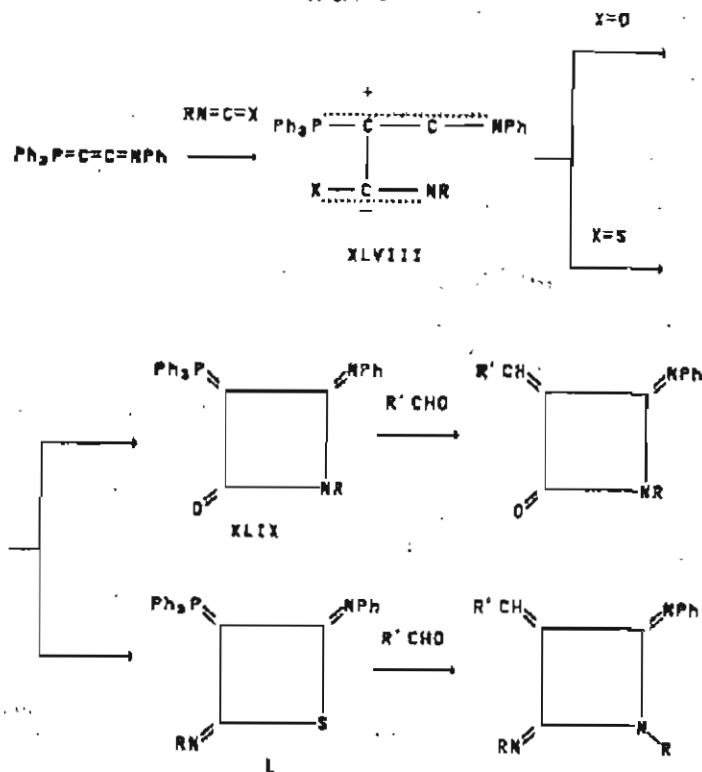


Фосфамидокетенилид с COS и CS_2 дает продукты [2+2]-циклоприсоединения связи C=C к связи C=S (XLVI, XLVII) [44]:

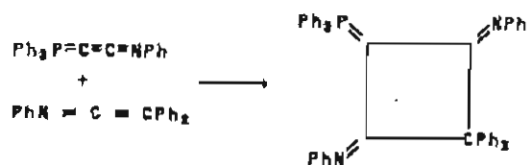


Реакция трифенилфосфоний N-фенилиминокетенилидов с изоцианатами дает продукты [2+2]-циклоприсоединения связи C=C к связи C=N (XLIX, L), которые выделены и реакцией с альдегидами превращены в N-замещенные арилметилен- или алкилиденазетидиноны. В то же время реакция фосфамидокетенилида с изотиоцианатами протекает с образованием продуктов присоединения связи C=C к связи C=N (L). Первичными продуктами взаимодействия, вероятно, являются бетаины (XLVIII), которые в зависимости от относительной нуклеофильности атомов кислорода, азота или серы дают соответствующие продукты 1,4-циклизации [42, 43]:

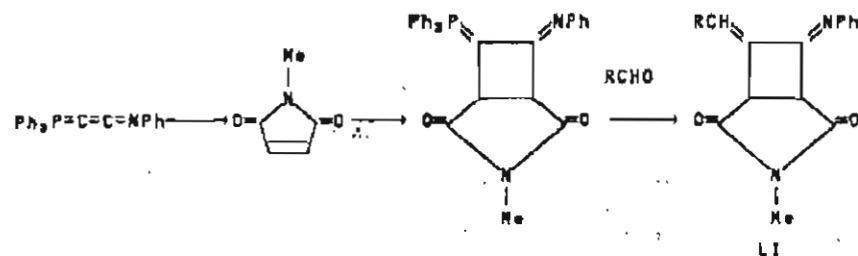
Схема 5



N-Фенилиминодифенилкетен с трифенилфосфоний N-фенилиминокетенилидом дает продукт [2+2]-циклоприсоединения по двум C=C связям:

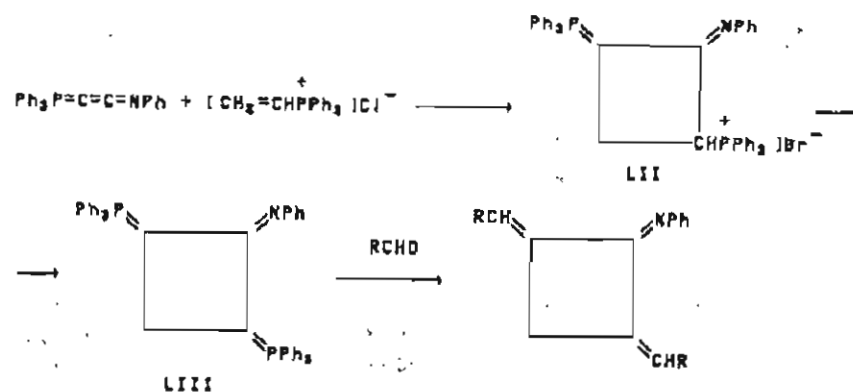


Гетерокумуленовая система иминокетенилидов, обладающая высокой нуклеофильностью, способна взаимодействовать с электронодефицитной двойной связью, в отличие от кетенов и кетениминов, которые склонны присоединяться к электронообогатщенной двойной связи C=C. Трифенилфосфоний N-фенилиминокетенилид вступает в реакцию [2+2]-циклоприсоединения с N-метилмаленимидом с образованием N-фенилиминоциклобутанилида. Реакция Виттига последнего с альдегидами ведет к образованию бициклического производного (LI) [43]:

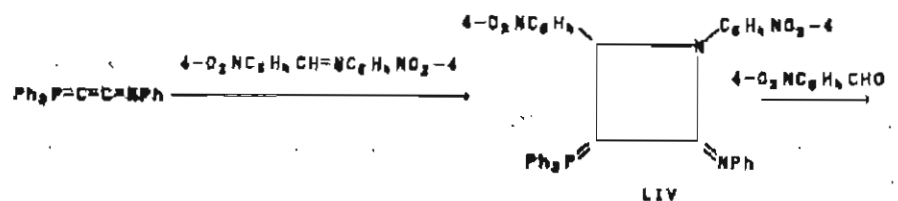


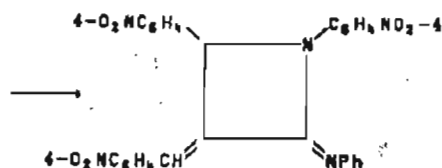
Бестман и Шмид [44] сообщили, что трифенилфосфоний N-фенилиминокетенилид реагирует с эфирами малеиновой и фумаровой кислот в соотношении 2:1).

Иминокетенилиды присоединяются к винилфосфониевым солям с образованием четырехчленной циклической илид-фосфониевой соли (LII), дегидрогалогенированием которой получен бис-илид (LIII). Этот илид вступает в реакцию Виттига с 2 моль альдегида, превращаясь в производное циклобутана с экзоциклическими кратными связями:

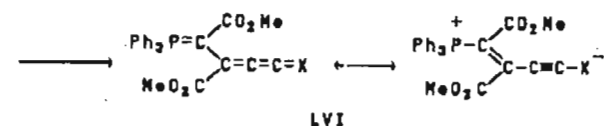
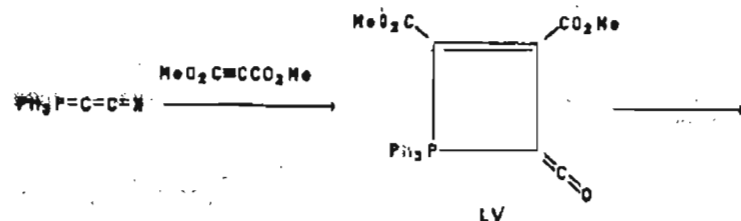


Фосфаккумуленилиды с большим трудом взаимодействуют с основаниями Шиффа. Описан единственный пример успешного циклоприсоединения активированного N-(*n*-нитробензилиден)-*n*-нитроанилина к трифенилфосфоний N-фенилиминокетенилиду. Строение циклоаддукта (LIV) подтверждено реакцией Виттига с *n*-нитробензальдегидом [1]:



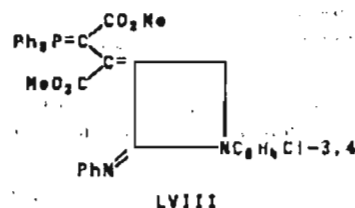
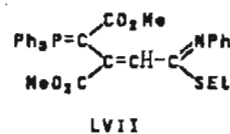


Фосфаккумуляниды (I–III) вступают в реакцию циклоприсоединения с эфирами ацетилендикарбоновой кислоты с образованием продукта присоединения связи $P=C$ к связи $C=C$. Однако образующийся при этом фосфациклубутен (LV), по-видимому, из-за напряжения цикла, неустойчив и в результате электроциклического раскрытия четырехчленного кольца превращается в ациклический фосфорилид (LVI) [15, 45, 46]:

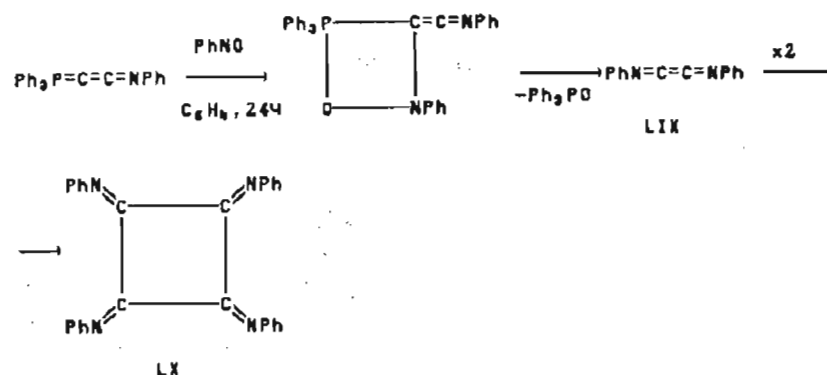


$X=O, S, NPh$.

Фосфорилид (LVI) присоединяет этилмеркаптан с образованием ильда, содержащего систему сопряженных кратных связей (LVII), вступает в реакцию [2+2]-циклоприсоединения с 3,4-дихлорфенилизоцианатом с образованием ильда (LVIII):

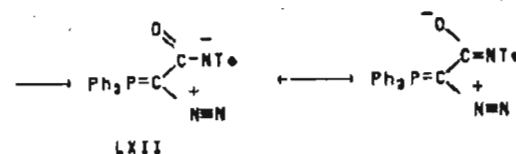
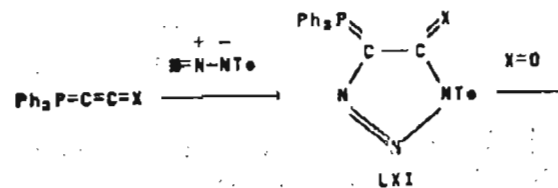


N-Фенилкетенимин вступает в реакцию Виттига с нитрозоанилином. Образующийся в результате реакции бис-имино-кумулен (LIX) димеризуется, превращаясь в краснофиолетовое, кристаллическое вещество (LX), строение которого подтвердили рентгеноструктурным анализом [47]:

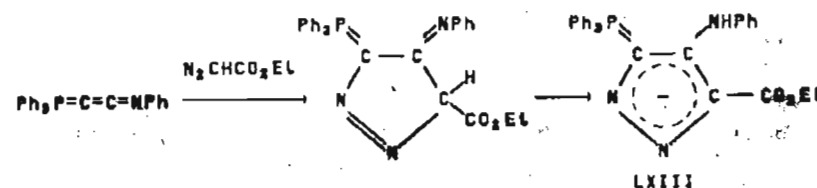


4.2.5. 1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

Фосфаккумуляниды вступают в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с толуолсульфонилизидом с образованием фосфоний триазилида (LXI). При $X=O$ триазилид легко раскрывает пятичленный цикл, превращаясь в фосфорилид (LXII), содержащий диазогруппу. В ИК-спектре этого соединения имеется полоса поглощения диазогруппы при 2150 см^{-1} [1]:



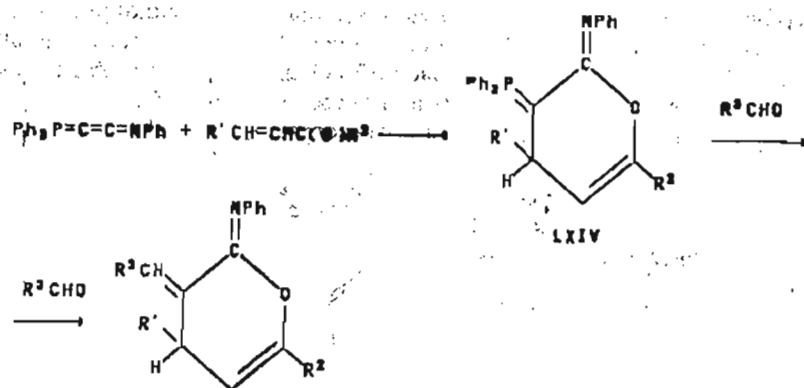
Диазоуксусный эфир дает с трифенилфосфоний N-фенилиминокетенилидом устойчивый продукт 1,3-диполярного присоединения, существующий в виде пиразолпроизводного (LXIII):



Делокализация отрицательного заряда илтидного атома углерода в ароматическом гетероцикле определяет высокую устойчивость и отсутствие характерных для илтидов реакций.

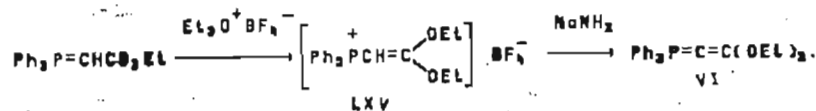
4.2.6. РЕАКЦИИ [4+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Трифенилфосфоний N-фенилиминокетенилтид вступает в реакцию [4+2]-циклоприсоединения с α , β -ненасыщенными кетонами (винилметилкетон или бензилтиденацетифеноном) с образованием шестичленного циклического иминоэфир-илида (LXIV). Иминоэфир-илиды (LXIV) вступают в реакцию Виттига с альдегидами с образованием арилметилти- или алкилтиденимино-лактонов:

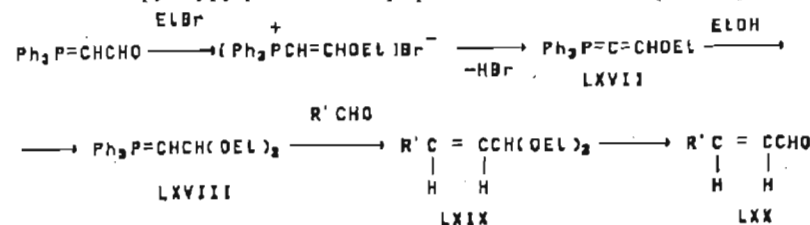


4.3. ФОСФАКЕТЕНАЦЕТАЛЬИДИДЫ

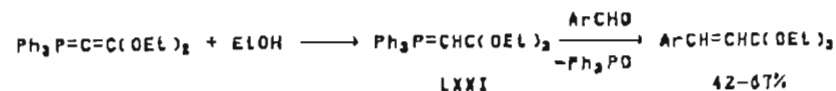
Синтез кетенацетальтилидов может быть осуществлен, исходя из трифенилфосфоний этиоксикарбонилметилида. Алкилирование этиоксикарбонилметилида триэтилоксоний тетрафторборатом дает винилфосфониевую соль (LXV), депротонирование которой при помощи натрийамида приводит к образованию фосфакетенацетальтилида (VI) [8, 48–50]:



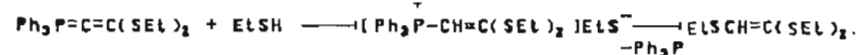
Аналогично получен фосфадитиокетенацеталь $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{C}(\text{SR})_2$ (LXVI) [51]. О-Алкилирование формилилида бромистым этилом и последующее депротонирование винилфосфониевой соли основанием дает винилилид (LXVII), применяющийся в органическом синтезе. Так, присоединение к винилилиду (LXVII) этанола ведет к илтиду (LXVIII), вступающего в реакцию Виттига с альдегидами с образованием ацеталей Z-(α , β) – ненасыщенного альдегида (LXIX), который получают в свободном виде после обработки ацетала кислотой. Альдегид (LXX) используют в синтезе Z,Z-диенов, входящих в структуру различных природных соединений [50–54]:



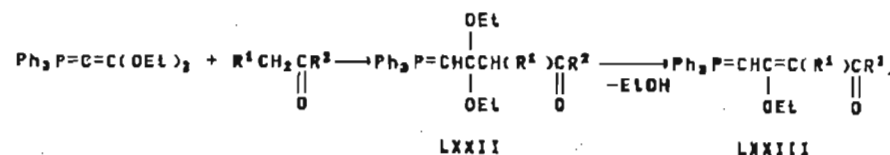
Кетенацетальтилид (VI) присоединяет этанол с образованием высокоактивного трифенилфосфоний 2,2,2-триэтоксигетилида (LXXI), легко вступающего в реакцию Виттига с ароматическими альдегидами [55, 56]:



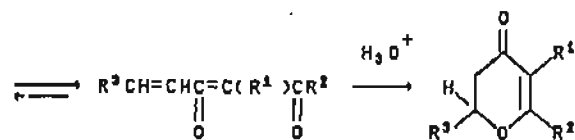
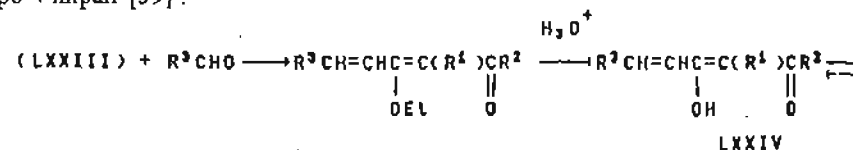
В то же время реакция дитиокетенацетальтилидов с этилмеркаптаном протекает с отщеплением трифенилфосфина и, вероятно, из-за неустойчивости промежуточного продукта присоединения приводит к образованию трис(этилмеркапто)этилена [57]:



Фосфакетенацетали являются высокоосновными и высоконуклеофильными соединениями. Более высокая основность фосфакетенацеталей, чем фосфакетенилидов позволили им присоединять даже такие сравнительно слабые СН-кислоты как амины, ацетофенон, этилацетат, циклогексанон [43, 44, 49, 50]. Реакция протекает через образование продукта присоединения по Михаэлю (LXXII), который отщепляет этанол с образованием винилфосфониевого илтида (LXXIII) [58, 59]:

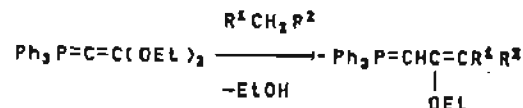


Винилфосфониевый ирид вступает в реакцию Виттига с альдегидами с образованием еноляэфиров, кислотный гидролиз которых дает ненасыщенное β -карбонильное соединение (LXXIV), существующее в таутомерном равновесии с енольной формой. При $R^1=H$, $R^2=Ar$ и $R^3=Alk$ β -дикарбонильное соединение (LXXIV) циклизуется в 2-алкил-6-арил-2,3-дигидро-4-пирон [59]:

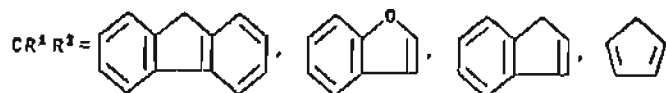


$R^1=H$; $R^2=Me, Ph, OEt$.

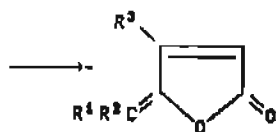
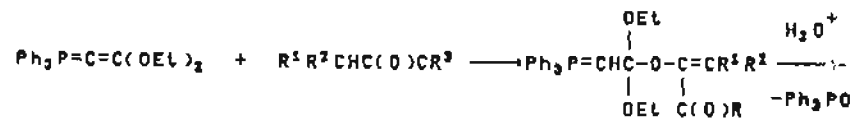
Фосфакетенацетали присоединяют по Михаэлю различные СН-кислоты в том числе и такие сравнительно слабые, как флуорен, инден, ацетонитрил [18, 51]:



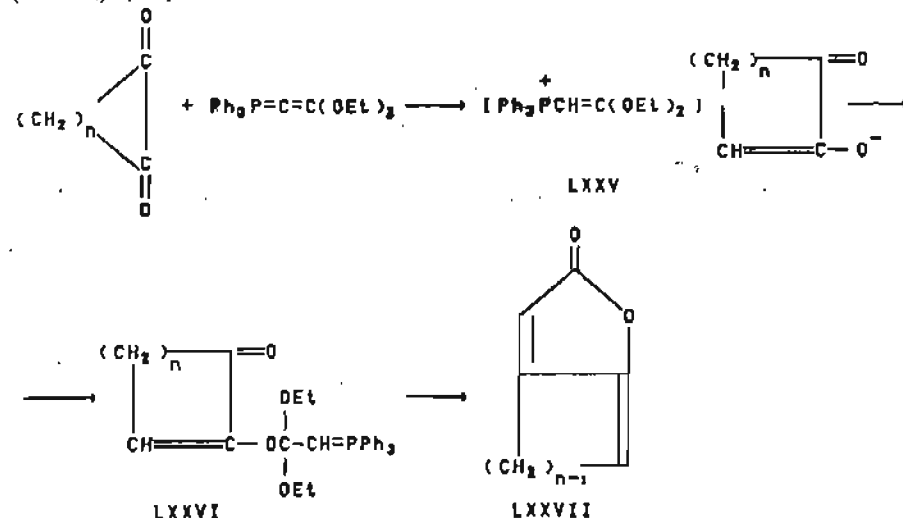
$R^1=H, Ph$; $R^2=O_2N, CN, SO_2Me$;



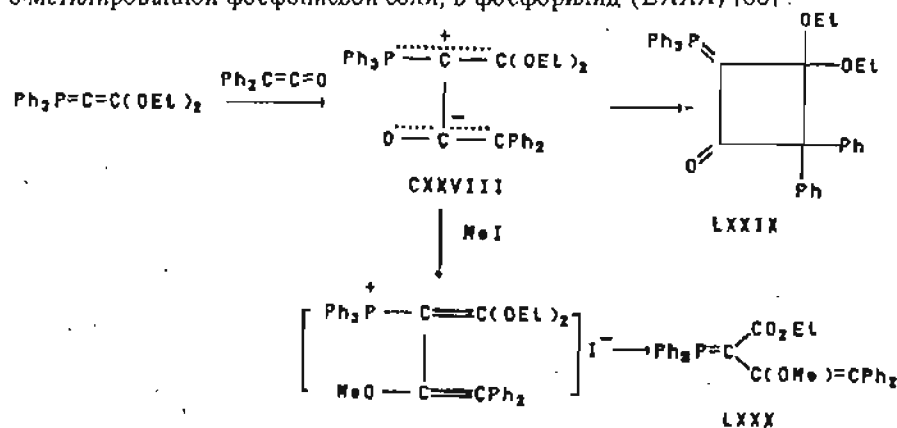
Новый бутенолидный синтез разработан на основе реакции фосфакетенацетали с енолизированными 1,2-дикетонами, которая включает кислотный гидролиз промежуточного продукта присоединения [60]:



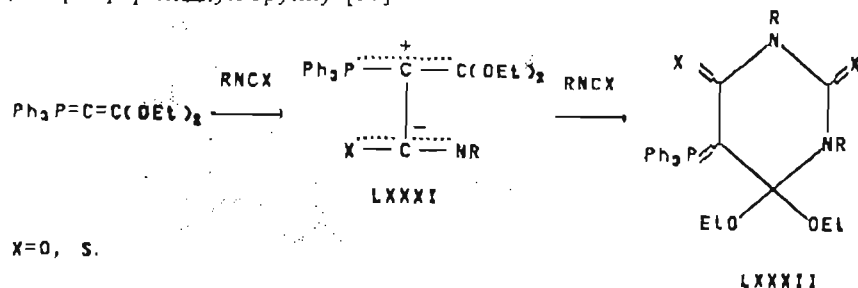
Циклические 1,2-дикетоны при взаимодействии с трифенилфосфоний кетенацеталью превращаются в бициклические 4-алкилиден-2-бутен-4-олиды (LXXVII). Реакция протекает через енолятную соль (LXXV) и интрамолекулярную реакцию Виттига промежуточного соединения (LXXVI) [60]:



Фосфакетенацетальюиды вступают в реакцию [2+2]-циклоприсоединения с гетерокумуленами. При взаимодействии кетенацетальюида с дифенилкетеном образуется устойчивый цвиттер-ионный продукт (LXXVIII), который выделен и исследован с помощью ЯМР. При нагревании до 30–40 °C в результате 1,4-циклизации цвиттер-ион превращается в циклобутанонилид (LXXIX), а при взаимодействии с иодистым метилом, через образование 0-метилированной фосфониевой соли, в фосфоририд (LXXX) [60]:

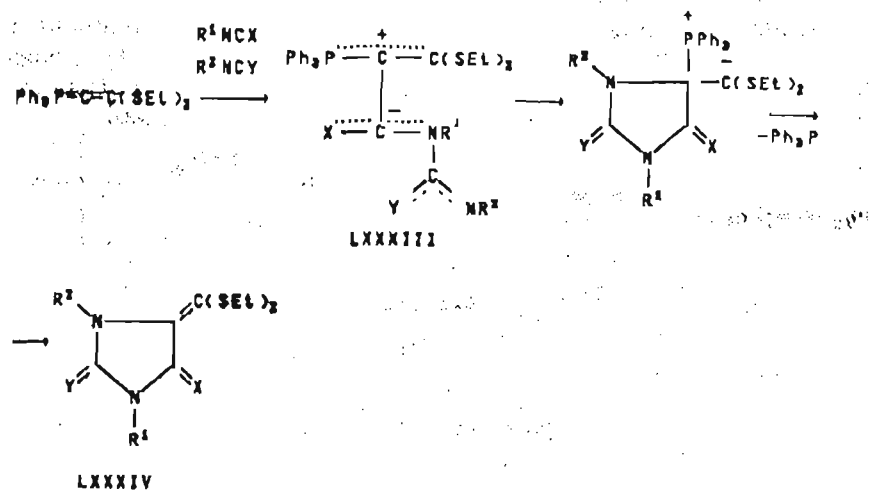


Реакция фосфакетенацеталей с изоцианатами или изотиоцианатами дает дипольный продукт (LXXXI), положительный заряд которого стабилизирован за счет донорного влияния этоксигрупп. Этот продукт вступает в реакцию [4+2]-циклоприсоединения еще с одной молекулой гетерокумулена с образованием шестичленного циклического продукта (LXXXII), содержащего фосфорилидную группу [60]:



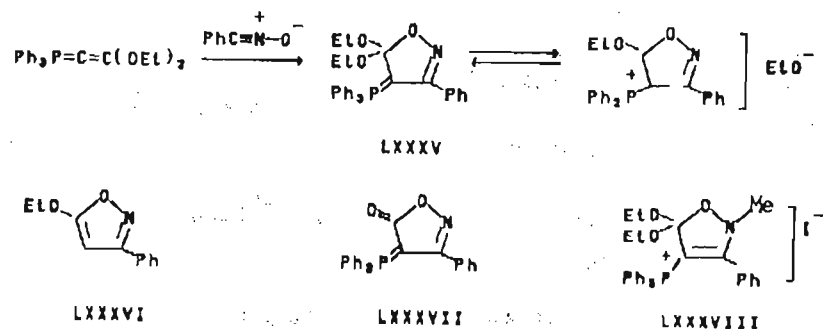
Кислотный гидролиз циклического фосфорилида дает производное пиридинтриона при X=O и производное дитиооксипиридинтриона (LXXXII) при X=S.

В то же время реакция дитиокетенацетальфида с изотиоцианатами и изоцианатами, как показано Бестманом [60], приводит к образованию интермедиата (LXXXIII), который вступает в 5-экзотрансциклизацию. Образующийся при этом циклический продукт отщепляет трифенилфосфин, превращаясь в соединение (LXXXIV):



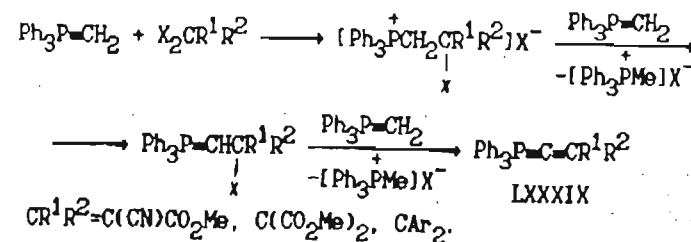
Трифенилфосфоний-диэтилацеталь кетенилид вступает в реакцию 1,3-дипольного циклоприсоединения с фенилнитроном. В результате образу-

ется производное изоксазола (LXXXV), существующее в равновесии с фосфонийалкоголятом. Изоксазольное производное (LXXXV) гидролизуетеся водой с образованием 5-этокси-3-фенил-изоксазола (LXXXVI), реагирует с соляной кислотой с образованием стабильного фосфорилида (LXXXVII), алкилируется иодистым метилом с образованием фосфониевой соли (LXXXVIII):



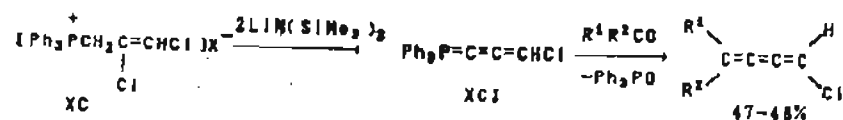
4.4. ФОСФАЛЛЕНИЛИДЫ И ФОСФАКУМУПЕНИЛИДЫ

Для синтеза фосфаккумулянилидов использовали реакцию трифенилфосфонийметилида с геминальными диалогенидами [15, 61–65]:

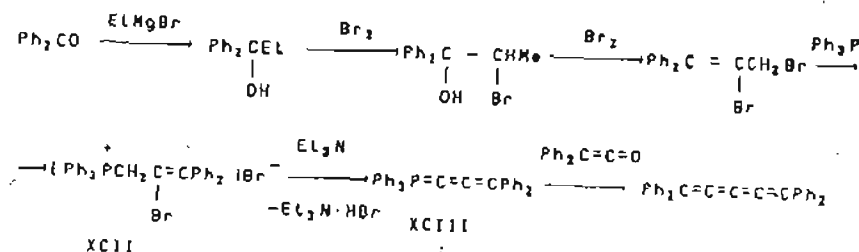


Реакцию проводили при соотношении реагентов 3:1, вследствие протекающих процессов дегидрогалогенирования промежуточных соединений. Фосфалленилиды (LXXXIX) выделяли с хорошими выходами в виде кристаллических соединений.

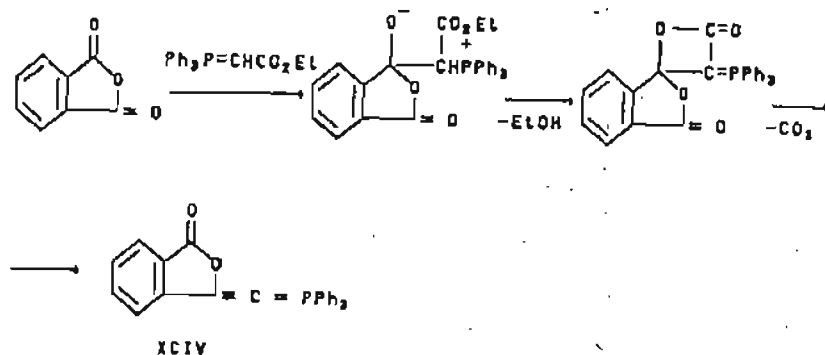
Дегидрохлорированием 2,3-дихлорпропен-2-трифенилфосфониевых солей (XC) с помощью бис(триметилсилил)амида натрия получен трифенилфосфоний 3-хлоркумуленилид (XCI), который вводили в реакцию Виттига с целью получения 3-хлоркумуленов. Строение 3-хлоркумуленилида (XCI) подтвердили ИК-спектрами ($\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{C}}$ 2040–2070 cm^{-1}), ЯМР¹³C ($\sigma_{\text{C}145-175$ м.д.) и масс-спектрами [61]:



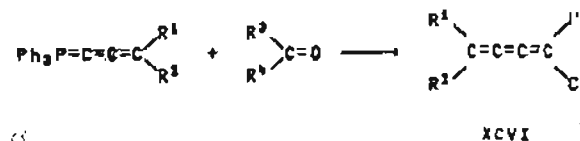
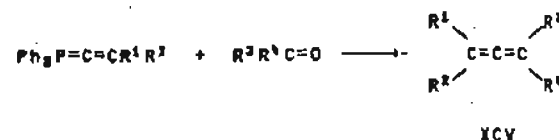
Кумуленилд (XCIII) получен обработкой фосфониевой соли (XCII) избытком пиридина или триэтиламина. Кумуленилд (XCIII) без выделения из реакционной смеси обрабатывали дифенилкетеном и получали с хорошим выходом тетрафенилкумулян [63]:

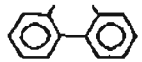
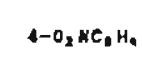


Интересный пример синтеза фосфаалленилида (XCIV) описан Гуало и Шабана [64]. Нагреванием в толуоле трифенилфосфоний карбоэтоксиметилида с гексагидро-1,3-фталандионом получен гексагидро (трифенилфосфоний метилид)фталид (XCV), который выделили в виде кристаллического вещества с выходом 41 % [64]:

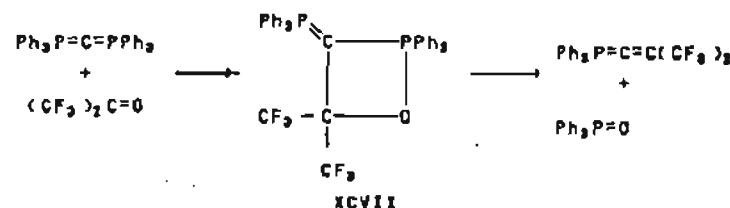


Фосфаалленилиды и фосфакумуленилиды являются удобными реагентами для синтеза разнообразных алленов и кумуленов (XCV, XCVI). Различные примеры реакции Виттига с участием фосфаалленилидов и фосфакумуленилидов описаны в литературе [15, 61--65]:

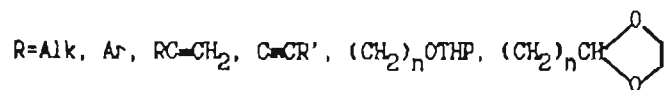


R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Выход, %
Ph	Ph	4-O ₂ NC ₆ H ₄	H	69
Ph	Ph	3,4-ClC ₆ H ₃	H	80
		4-O ₂ NC ₆ H ₄	H	68

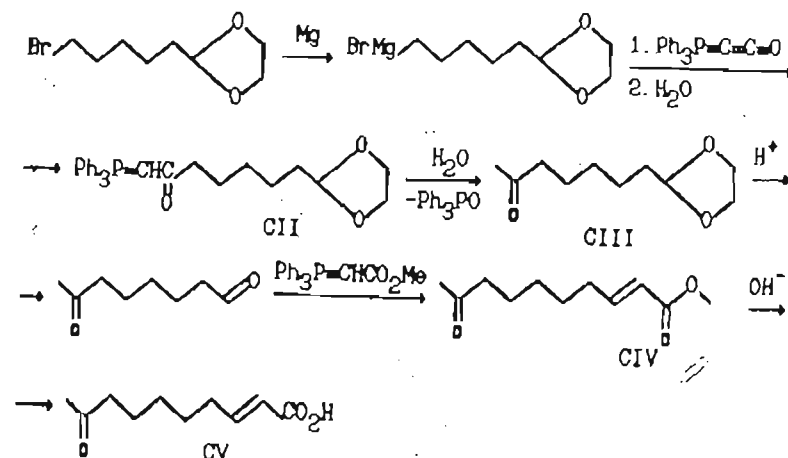
Реакция фосфаалленов с карбонильными соединениями протекает через образование четырехчленных циклических продуктов присоединения, которые в некоторых случаях были выделены. Так, циклоаддукт трифенилфосфоний дифенилалленилида и гексафторацетона (XCVII) выделен и охарактеризован. При нагревании циклоаддукт (XCVII) распадается с образованием трифенилфосфоний бис(трифторметил)алленилида и трифенилфосфиноксида [15]:



Получены также устойчивые циклоаддукты фосфаалленилидов с изотиоцианатами, изотиоцианатами, кетениминами (XCVIII, XCIX) [15]:


$$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{O} \xrightarrow{\text{RMgBr}} \text{Ph}_3\text{P}=\underset{\text{OMgBr}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}=\text{CR} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Ph}_3\text{P}=\underset{\text{Cl}}{\text{CHC}}(\text{ONR})$$


288



CCCCCCCCC=C(C)CCCCCCCCC(Cl)C
 $\xrightarrow{\text{O}}$
CCCCCCCCC=C(C)CCCCCCCCC(=O)C
 $\xrightarrow{\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CHO}}$
CCCCCCCCC=C(C)CCCCCCCCC(=O)C=C(C)CCCCCCCCC
 $\xrightarrow{\text{Al/CuBr}}$
CCCCCCCCC=C(C)CCCCCCCCC(=O)C=C(C)CCCCCCCCC

1. Mg
 2. Ph_3P-C-C=O
 3. H_2O

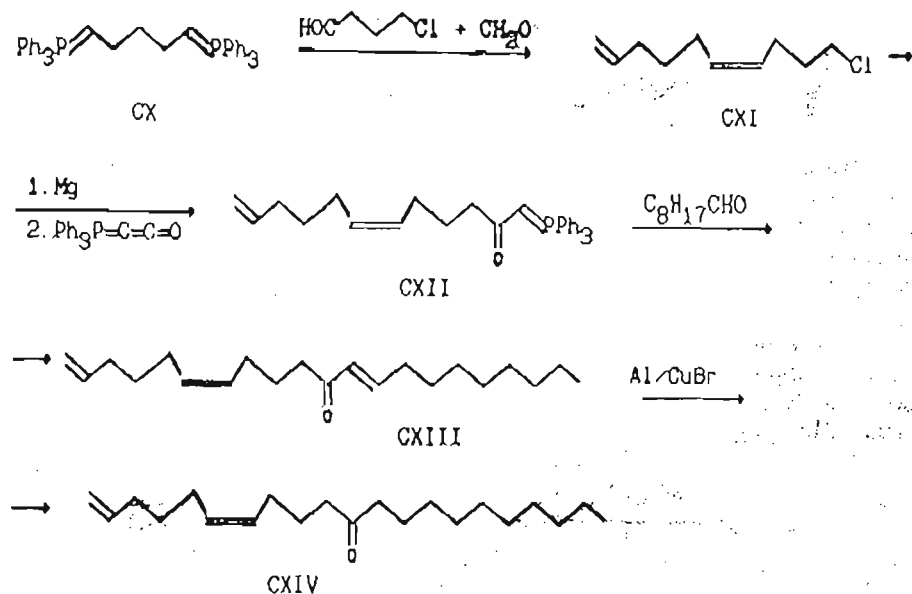
CVI

CVII

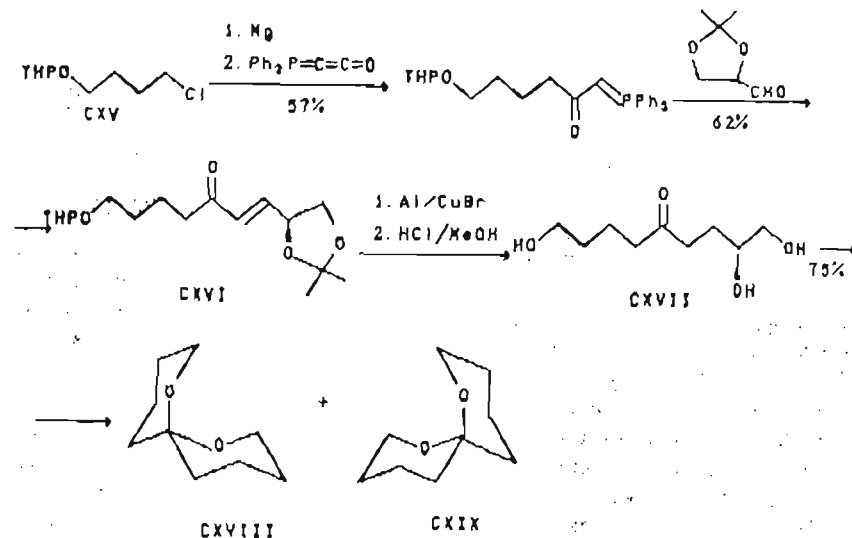
CVIII

CIX

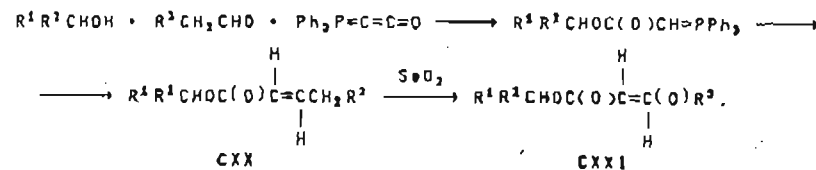
В синтезе второго компонента феромона исходили из реакции бисилида (CX) с ω -хлорбутиральдегидом и формальдегидом в соотношении 1:0,75:1,25. В результате реакции с выходом 45 % получили диенхлорид (CXI). Затем магниорганическое производное диенхлорида ввели в реакцию с кетенилидом и получили ацилид (CXII). После этого реакцией ацилида с ноналем получили триенон (CXIII), избирательное восстановление которого привело к образованию второго компонента феромона (CXIV):



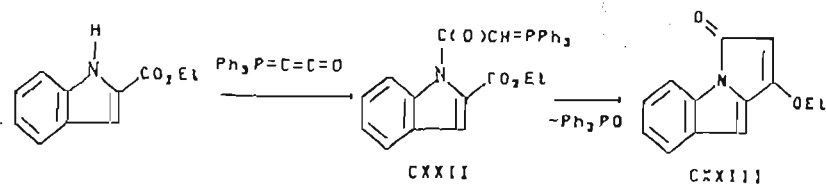
Еще одним примером использования кетенилидов в синтезе природных соединений является получение одного из компонентов феромона ольняковой мухи *Dacus oleae*. Он представляет собой гидроксиспирокеталь и состоит из пары оптически активных диастереоизомеров. В основе схемы синтеза этого феромона, предложенной Бестманом и Шмидтом [69], лежит реакция трифенилфосфоний кетенилида с магниорганическим производным ТНР-защитенного эфира хлорбутанола (CXV). В результате этой реакции получен ацилид, который ввели в реакцию с глицериновым альдегидом, приведшую к образованию ненасыщенного кетона (CXVI). Последовавшие затем стадии гидрогенизации кратной связи ненасыщенного кетона и снятия защитных групп, через образование промежуточного нона-5-он-1,2,9-триола (CXVII) дали пару диастереоизомеров феромона *Dacus oleae* (CXVIII, CXIX) [69]:



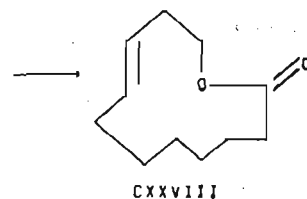
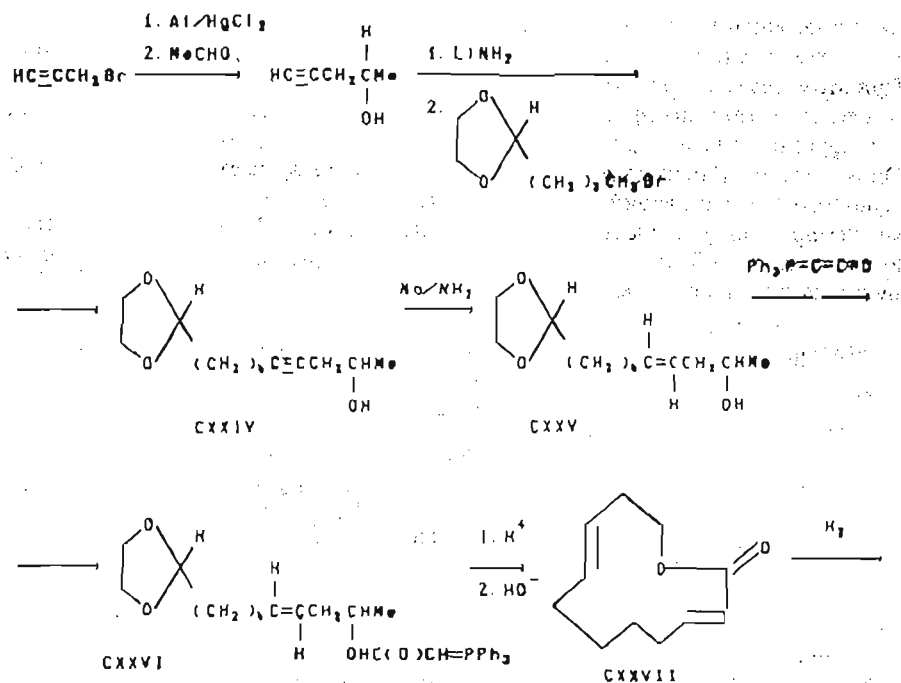
Удобной с препаративной точки зрения является реакция трифенилфосфоний кетенилида со спиртом и альдегидом в трехкомпонентной системе, которая хемоселективно приводит к образованию α, β -ненасыщенного эфира. При этом сначала протекает селективная реакция спирта с кетенилидом с образованием трифенилфосфоний алкоксикарбонилилида, который сразу же реагирует с альдегидом, превращаясь с высокими выходами в офелин (CXX). Окисление α, β -ненасыщенного эфира (CXX) SeO_2 дает β -ацилакриловый эфир (CXXI), являющийся структурным фрагментом многих макроциклических природных веществ, в частности антибиотиков. Использование данной хемоселективной трехкомпонентной реакции представляет собой простой путь к таким молекулам [70]:



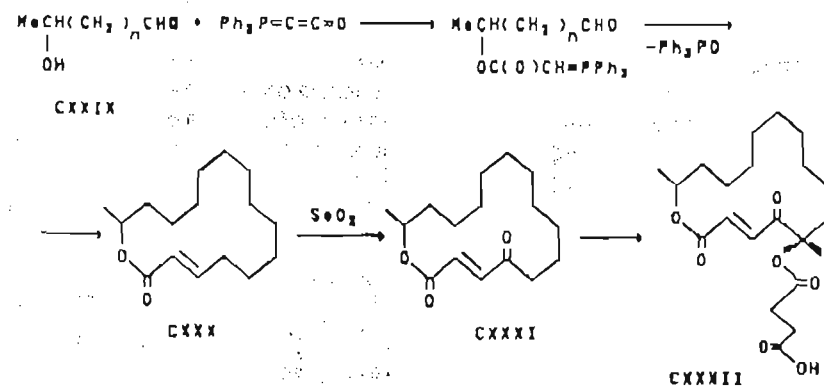
Трехкомпонентная хемоселективная система применена также для получения циклических соединений. Например, 2-индолкарбоксилат реагирует с трифенилфосфоний кетенилидом с образованием промежуточного соединения (CXXII), которое вступает во внутримолекулярную реакцию Виттига, превращаясь в трехядерный гетероцикл (CXXIII), представляющий собой структурный фрагмент антибиотика митомицина [71]:



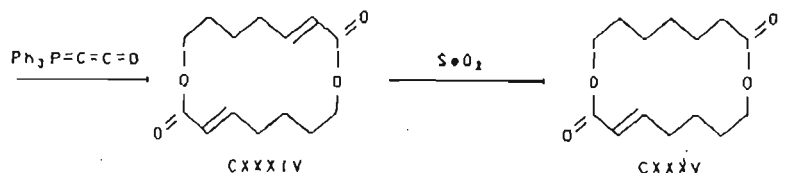
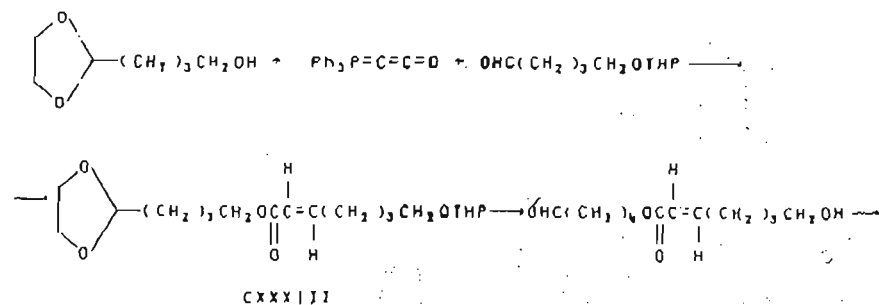
Данная реакция применена для получения макроциклических лактонов. В частности, выделенный из бактерий Рецифейолид (CXXVIII) синтезирован следующим образом. Сначала исходя из пропаргилбромиды получили пентин-4-ол, который через литийпроизводное и реакцию с ω -бромацеталем превратили в соединение (CXXIV). Гидрогенизация соединения (CXXIV) натрием в жидком аммиаке дала *транс*-олефиновый спирт (CXXV), который присоединили к кетену и получили ацилид (CXXVI). Снятием ацетальной защиты освободили концевую альдегидную группу ацилида (CXXVI), что стимулировало протекание внутримолекулярной реакции Виттига, приводящую к образованию двенадцатичленного макроциклического лактона (CXXVII). Избирательное гидрирование одной из кратных связей лактона дает Рецифейолид (CXXVIII) [79]:



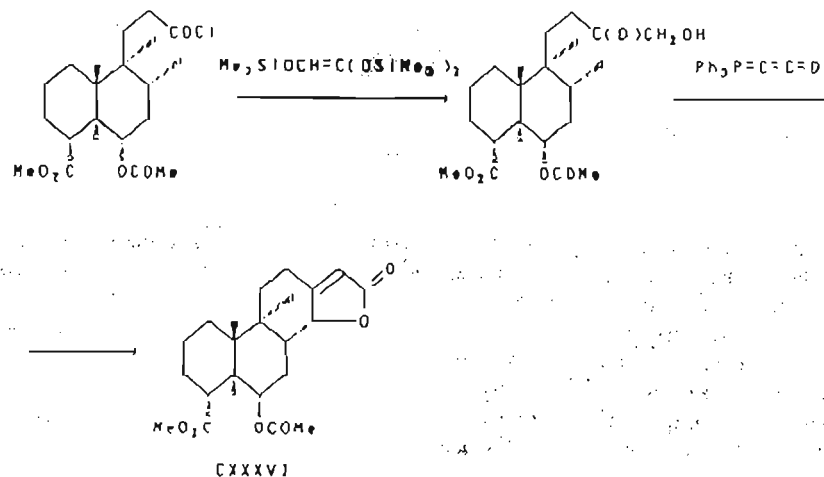
Близкая по смыслу идея заложена в схему синтеза макроциклического антибиотика A26771B198 (CXXXII). Присоединение гидроксильного альдегида (CXXXIX) к кетену через образование промежуточного ацилида и внутримолекулярную реакцию Виттига привело к образованию макроцикла (CXXX). Окисление соединения (CXXX) диоксидом селена дало циклический кетон (CXXXI). И, наконец, реакция кетона (CXXXI) с сукцинатгидридом привела к образованию макроциклического антибиотика A26771B198 (CXXXII) [70]:



Еще одним примером синтеза макроциклов с помощью хемоселективных трехкомпонентных систем является получение норпиренофорена. Исходным соединением выбран 5-гидроксипентан-1-аль, у одной половины молекул которого защитили альдегидную функцию, а у второй половины — спиртовую. Эти две защищенные формы 5-гидроксипентан-1-аля ввели в реакцию с кетену и получили олефин (CXXXIII) с защищенными альдегидной и спиртовой группами. Снятие тетрагидропирановой защиты обработкой соединения (CXXXIII) кислотой дало альдегидоспирт, который ввели в реакцию с кетену, что привело к образованию ацилида вступившего во внутримолекулярную реакцию Виттига и превратившегося в циклический продукт (CXXXIV). Окислением соединения (CXXXIV) получили норпиренофорен (CXXXV) [70]:

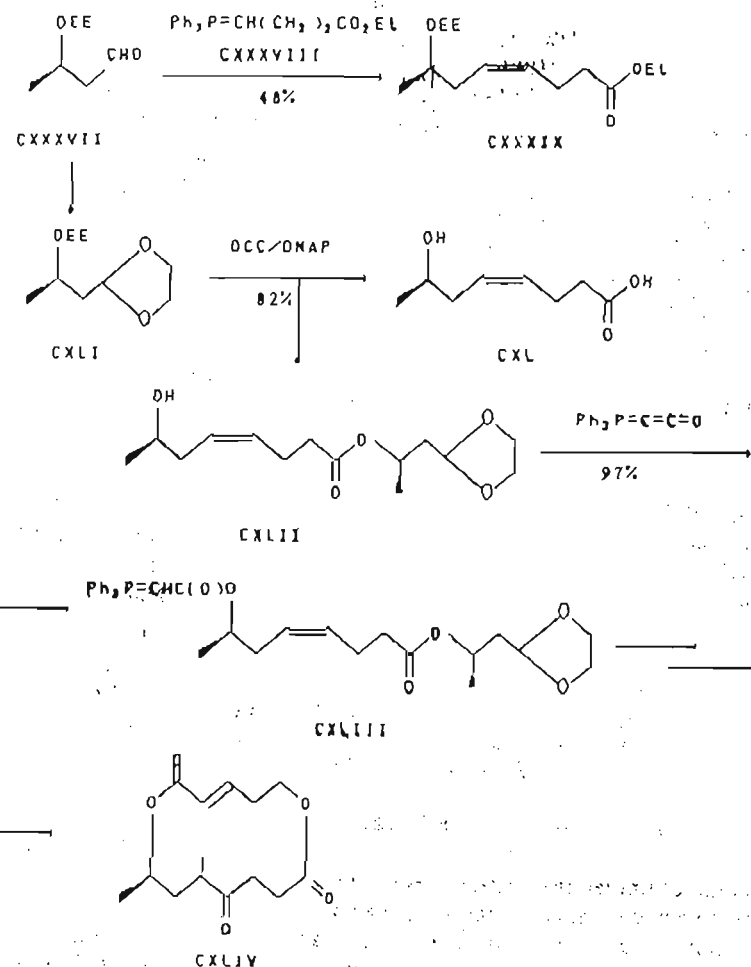


Трифенилфосфоний кетенилид использован для синтеза природного инсектицида аджугарина (CXXXVI). С этой целью соответствующий хлорангидрид обработали *трис* (триметилсилокси)этиленом, получили гидроксикетон, который реакцией с трифенилфосфоний кетенилидом с выходом 85 % превратили в (\pm) аджугарин (CXXXVI) [73]:



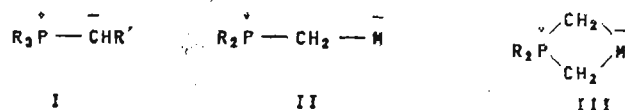
В заключение представим многостадийный синтез оптически активного макроциклического природного соединения грахамимицина. Защищенный ацетальдол (CXXXVII) реагирует с илидом (CXXXVIII) с образованием

олесфина (CXXXIX), содержащего защищенную спиртовую функцию. После дестерификации синтезируют свободную ненасыщенную кислоту (CXL). Одновременно из ацетальдола получают спирт (CXLI) с защищенной альдегидной функцией. Затем из кислоты (CXL) и спирта (CXLI) получают спирт (CXLII) и снимают защиту спиртовой функции. Присоединяют полученный спирт (CXLII) к кетенилиду и получают ацилилд (CXLIII), который в результате внутримолекулярной реакции Виттига, после снятия ацетальной защиты превращают в грахамимицин. Отмечается, что синтезированный продукт (CXLIV) имеет такое же оптическое вращение, физические и спектроскопические свойства как и природный грахамимицин [74, 75]:



С-ЭЛЕМЕНТЗАМЕЩЕННЫЕ ФОСФОРИЛЫДЫ И ИЛИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ

В последние годы химия фосфорилидов, содержащих у α -атома углерода различные элементы — металлы и неметаллы, получила интенсивное развитие. Почти все элементы таблицы Менделеева, за исключением инертных газов и нестабильных радиоактивных элементов, использовали в качестве заместителей у илидного атома углерода. Присоединение к илидному атому углерода различных элементов ведет к образованию обширной группы соединений с чрезвычайно разнообразными свойствами, с различной природой связи элемент — карбанион. В зависимости от природы элемента эта связь может быть ковалентной или координационной с различной степенью переноса отрицательного заряда карбаниона на элемент, вследствие чего различают собственно С-элементзамещенные фосфорилиды (I), а также моно- и биденатные комплексы (II, III):



В настоящей главе последовательно обсуждена химия илидов фосфора, содержащих у α -атома углерода элементы I–VIII групп периодической системы, включая металлы основных и дополнительных групп, что дает возможность проследить изменение свойств фосфорилидов в зависимости от природы заместителя R у α -атома углерода.

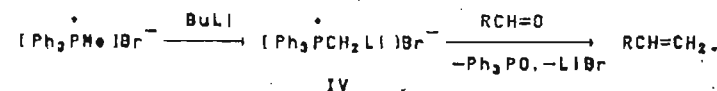
5.1. ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ ГЛАВНЫХ ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

5.1.1. ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ I ГРУППЫ

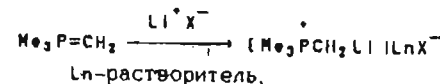
Литий в своих соединениях может иметь до шести лигандов и более, но связь носит преимущественно ионный характер и каждый лиганд отдает только небольшую часть своего заряда центральному атому лития. Связь углерод — литий является преимущественно ковалентной, многоцентровой и электронодефицитной. Степень ионности связи C — Li зависит от величины заряда на углеродном атоме. Присоединение электроноакцепторных замести-

телей к углероду и оттягивание от него электронов будет, очевидно, уменьшать ковалентный характер этой связи. Катион лития способен взаимодействовать с основаниями. В частности, довольно давно было отмечено, что фосфорилиды образуют комплексы с галогенидами лития [2–4].

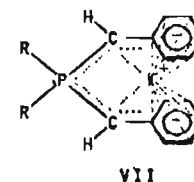
При получении фосфорилидов дегидрогалогенированием фосфониевых солей металлоорганическими основаниями, например бутиллитием, образуются не сами илиды, а их комплексы с галогенидами щелочных металлов. Комплексы представляют собой литийалкилы, стабилизированные фосфониевой группировкой. Они весьма активны, вступают в реакцию Виттига с карбонильными соединениями так же как фосфорилиды. Подобие химических свойств фосфорилидов, "свободных от солей" (salt-free), и их комплексов с галогенидами металлов, приводят к тому, что часто химики не обращают внимание на различие между этими разными по своей химической природе типами соединений:



Аддукты фосфорилидов с галогенидами щелочных металлов имеют характер дативных комплексов и их устойчивость настолько высока, что является проблемой при получении илидов, "свободных от солей" [2–4]. Особенно легко связываются с илидами литиевые соли. Строение этих аддуктов исследовалось, однако об их природе известно немного [2]:



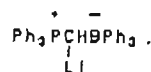
Выполнен рентгеноструктурный анализ калий бис-бензилида (VII), который показал координационное взаимодействие атома металла с двумя эквивалентными бензилидными группами [12, 13]. Кристаллическая структура калиевого производного имеет предпочтительную координацию металла с илидными атомами углерода и орто-углеродными атомами бензилидных групп:



Литированные в боковую цепь илиды используются и для получения других фосфорилидов замещением атома металла на различные заместители [14]:



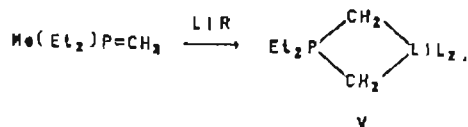
Интересен описанный Зейфертом трифенилборановый аддукт α -литийзамещенного трифенилфосфоний метилица [15]



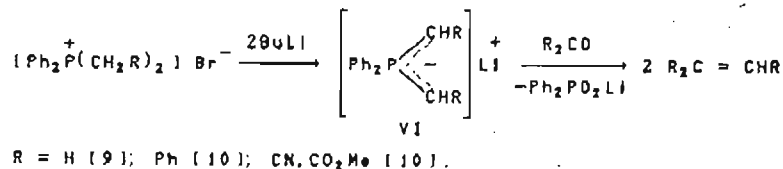
Илидные комплексы солей тяжелых щелочных металлов обладают гораздо более низкой термической устойчивостью и имеют солеобразный характер. Сообщалось, что цезиевые производные, вероятно содержащие истинные анионы $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2^-$, выделены в индивидуальном состоянии [12, 13, 16]:

Исследования аддуктов фосфорилидов с галогенидами щелочных металлов с помощью спектров ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P и фотоэлектронных спектров показали, что существует сильное взаимодействие между металлом и карбанионным центром [2, 3, 5].

При действии на триалкилфосфониевые илиды избытком бутиллития металлируется боковая цепь и образуются дикарбанионы (V) [6–10]:



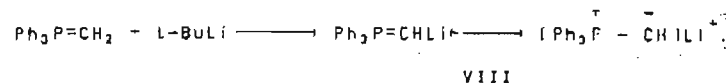
Эти бис-карбанионные производные с эквивалентными анионными центрами обычно нерастворимы в диэтиловом эфире. Они являются высокореакционноспособными соединениями и широко используются в органическом синтезе. Кристо и сотр. [8, 9] показали, что дилиды (VI) проявляют более высокую нуклеофильность по отношению к карбонильным соединениям, чем обычные фосфорилиды:



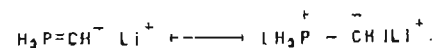
Так, фосфоний бис-метирид (VI, R=H) вступает в реакцию Виттига с такими стерически затрудненными кетонами, как фенхон или ди-*трет*-бутилкетон, которые трифенилфосфоний метирид не олефинирует [9, 11]. Бисилиды (VI) интересны еще и тем, что могут взаимодействовать с карбонильными соединениями в соотношении 1:2, вследствие чего выход по фосфорилиду может достичь 180–200%.

Значительный интерес представляет описанный Кори и Кангом [17] синтез трифенилфосфоний литийметилица (VIII). Обнаружено, что при действии

трет-бутиллитием на трифенилфосфоний метирид в растворе тетрагидрофурана при температуре $-78 \div -40^\circ\text{C}$ наблюдается интенсивно красное окрашивание реакционного раствора, переходящее в оранжево-красное. Образуется литийметирид (VIII) с концентрацией до 0,2 моль/л. Его можно также получить в виде оранжевой суспензии в эфире реакцией метилтрифенилфосфоний бромида с 2 экв. *втор*-бутиллития (от -78 до -40°C , 1 ч и затем при 20°C , 3 ч) или 1 экв. *трет*-бутиллития (от -78 до 20°C , более 2 ч и затем при 20°C , 3 ч) в эфирном растворе:

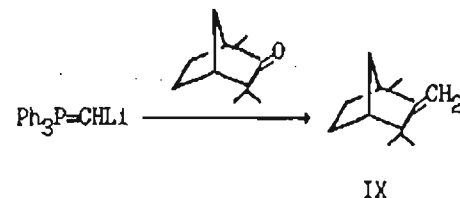


Мак Дауэл и Стрейтвизер [18] выполнили расчет *ab initio* SCF-MO простейшего фосфоний литийметилица:

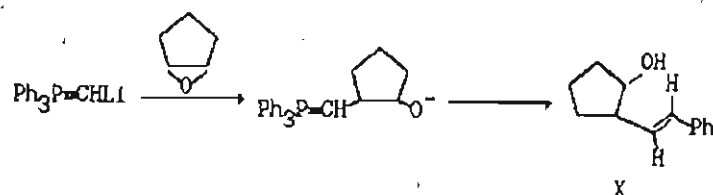


Расчеты показали, что молекула имеет ионный характер связи C–Li и должна существовать в растворах в ассоциированном состоянии. Молекула должна иметь повышенную нуклеофильность и реакционную способность по отношению к стерически затрудненным субстратам по сравнению с трифенил- или триметилфосфоний метилицами.

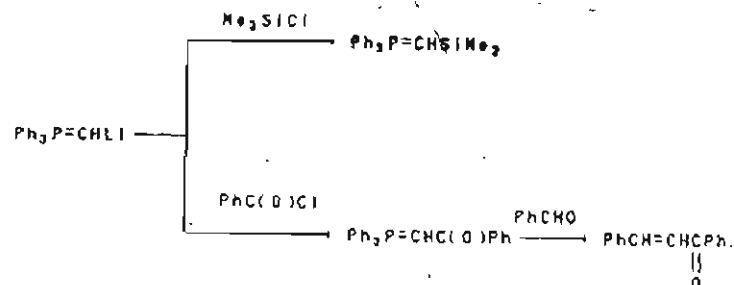
Очевидно, что нуклеофильность литийметилица должна быть значительно выше, чем трифенилфосфоний метилица, так как это соединение представляет собой дикарбанион. Поэтому α -литированный илид легко олефинирует те карбонильные соединения, с которыми обычные илиды не реагируют. Так, фенхон, который не реагирует с трифенилфосфоний метиридом при температуре до 50°C в различных растворителях, легко олефинируется литийметиридом в присутствии 20 экв. гексаметапола (от -50 до 20°C , 1 ч). В результате образуется аддукт, который в присутствии избытка *трет*-бутилового спирта при 20°C превращается в экзометиленовое производное (IX) с выходом 87% [17]:



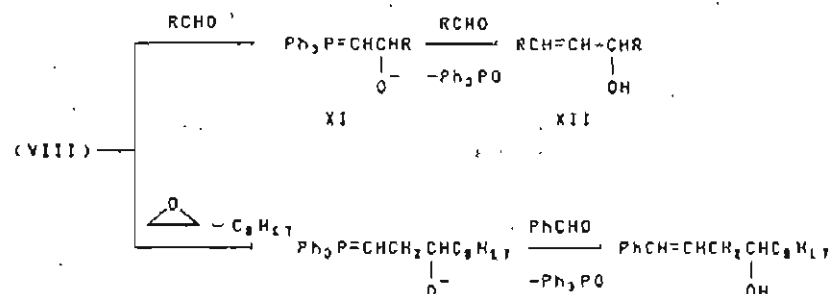
Пригодность α -литированных илидов как синтетических реагентов демонстрирует реакция с эпоксидами. Циклопентеноксид реагирует с литийметиридом (VIII) (10°C , 2 ч и затем 20°C , 2 ч) с образованием γ -оксидоилида, который вступает во взаимодействие с бензальдегидом давая *транс*, *транс*-гомоаллильный спирт (X):



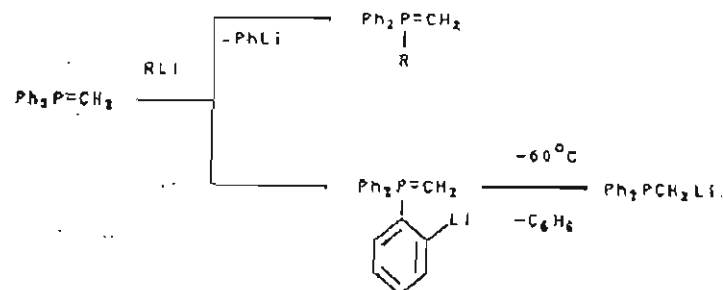
Литийметилид (VIII) легко обменивает атом металла на различные группы при взаимодействии с хлористым бензоилом или триметилхлорсиланом:



α -Литированные илиды удается вводить в двойную реакцию Виттига, протекающую с образованием двух С-С-связей. Литийметилид (VIII) при взаимодействии с альдегидом образует оксидный ирид (XI), который вступает в реакцию со второй молекулой альдегида, превращаясь в гомоаллильный спирт (XII). Аналогично протекает реакция с эпоксидами:

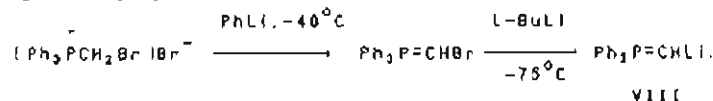


Шлессер [19], однако, поставил под сомнение результаты, ранее опубликованные Кори. Показано, что при взаимодействии трифенилфосфоний метилида с литийалкилами литированный ирид (VIII) не образуется, а если и образуется, то с низким выходом. Шлессер считает [20], что трифенилфосфоний метилид при взаимодействии с литийалкилами обменивает фенильные группы у атома фосфора на алкильные группы или литируется в бензольное кольцо, т.е. происходит только лигандный обмен и *орто*-литирование:

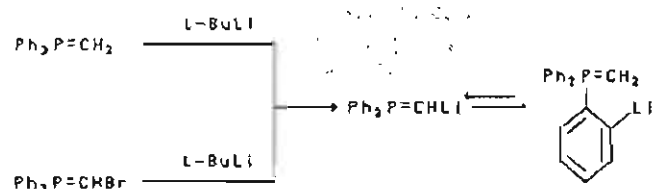


Используя метод низкотемпературного ЯМР Шлессер показал, что при взаимодействии трифенилфосфоний метилида с *трет*-бутиллитием образуется в основном литированный в бензольное кольцо ирид, который неустойчив и выше -60°C превращается в дифенилфосфинометилиллитий.

Шлессер описал синтез литийметилида (VIII) реакцией С-бромзамещенного илида с *трет*-бутиллитием в гексане при -75°C и привел доказательства его строения [21]:

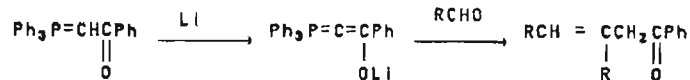


Однако впоследствии Кори опубликовал подробную методику получения литированного илида с помощью реакции трифенилфосфоний метилида и *трет*-бутиллития [22]. При этом не исключается возможность металлотропии α -литированного илида и илида литированного в бензольное кольцо, что может объяснить противоречия с результатами Шлессера. Даже если прототропное равновесие смещено в сторону *орто*-литированного илида химические реакции могут протекать с участием α -литированного илида. Кори подтвердил высокую химическую активность полученного им реагента и высокие выходы продуктов реакций α -литированного илида с различными электрофилами. Аналогичные результаты получены при литировании трифенилфосфоний бромметилида:



Литирование илидов позволяет существенно повысить их активность. Например, трифенилфосфоний фенацелид с трудом реагирует с альдегидами, а с кетонами не реагирует совсем. Однако взаимодействие этого илида с литием в смеси ГМФА с бензолом приводит к отрыву протона и образованию активного илида (XIII), способного олефинировать не только альдегиды

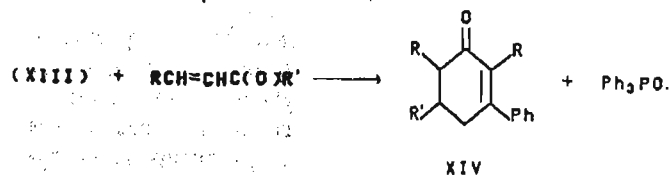
ды, но и кетоны. Примечательно, что литированный илид с кетонами дает несопряженные γ -, β -ненасыщенные кетоны, тогда как реакция исходного трифенилфосфоний фенацилида с карбонильными соединениями приводит к образованию α -, β -ненасыщенных кетонов [23, 24]:



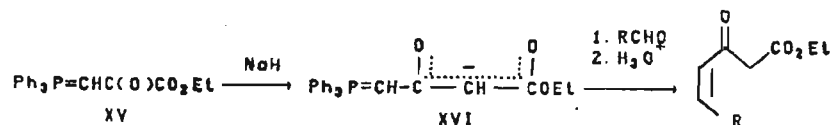
XIII

Литиевое производное трифенилфосфоний фенацилида (XIII) [24]. В трехгорлую колбу помещают раствор гексаметилфосфортриамида (ГМФТА) (перетянутого над гидридом кальция), 150 мл бензола и 15,2 г (0,04 моль) трифенилфосфоний фенацилида. Вводят небольшими кусками металлический литий и перемешивают раствор при комнатной температуре. Смесь окрашивается в красный цвет. Реакция имеет слабо экзотермический характер. Через 3–4 ч весь литий растворяется и раствор становится интенсивно красным. Затем быстро прибавляют 0,04 моль свежеперетянутого кетона. Обесцвешенный раствор нагревают в течение ночи с обратным холодильником. После охлаждения раствор выливают в ледяную воду, декантируют и экстрагируют бензолом. Отмывают бензольный раствор водой от ГМФТА, сушат хлоридом кальция, затем отгоняют растворитель под уменьшенным давлением. Отделяют трифенилфосфин-оксид на хроматографической колонке с силикагелем (элюент — бензол). Упаривают растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Отбирают фракцию, соответствующую винилкетону.

Литий-илид (XIII) присоединяет α -, β -ненасыщенные кетоны по Михаэлю. Образующийся при этом бетани подвергается внутримолекулярной кетонизации, превращаясь в замещенный циклогексанон (XIV) [24]:



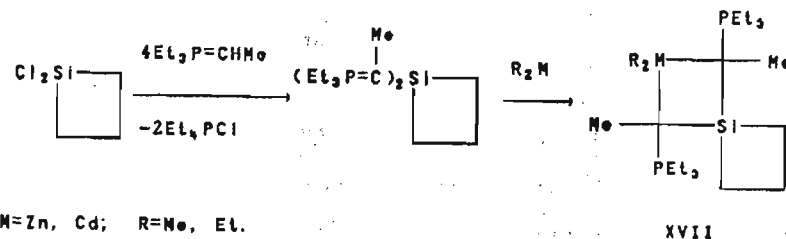
В обычных условиях высокостабилизированный илид (XV) не реагирует с альдегидами даже при продолжительном нагревании в ТГФ. Однако илид легко образует анион (XVI) при взаимодействии с гидридом натрия в ТГФ, содержащем следы воды. Анион (XVI) активно вступает в реакцию Виттига с карбонильными соединениями с образованием сопряженных ненасыщенных β -кетозфиров. Присутствие отрицательного заряда в молекуле определяет высокую Z -селективность реакции, которая находится в пределах 60–98 % [25, 26]:



Литированные илиды используют для их модификации. так как атом лития легко замещается при взаимодействии с хлорсодержащими электрофилами на различные заместители с образованием S -замещенных фосфорилидов [27, 28].

5.1.2. ПРОИЗВОДНЫЕ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

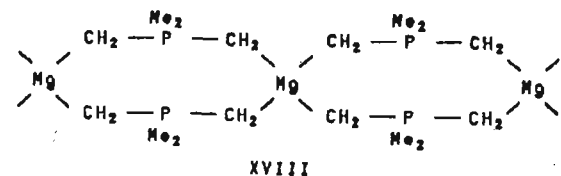
Щелочноземельные металлы, являющиеся довольно сильными кислотами Льюиса, легко образуют устойчивые солеобразные аддукты с фосфорилидами. Обычно для таких соединений предлагается циклическая структура (XVII), содержащая координационные связи [1, 29].



M = Zn, Cd; R = Me, Et.

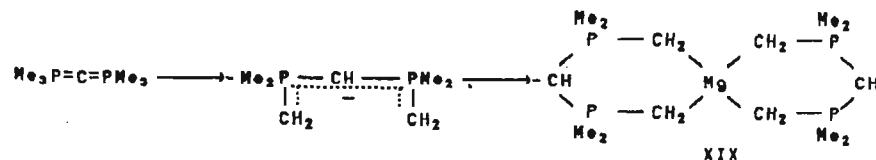
XVII

Некоторые такие аддукты, по-видимому, являются полимерами, как например, описанные Шмидбауром солеобразные аддукты магния с триметилфосфоний метилидом (XVIII):



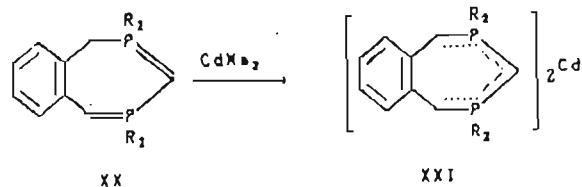
XVIII

Получены также координационные полимеры, являющиеся аддуктами цинка, кадмия, бериллия с гексаметилкарбодифосфораном:

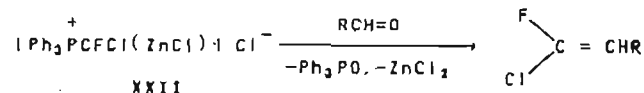


XIX

Аналогичный аддукт (XXI) образуется при взаимодействии циклического илида (XX) с диметилкадмием [28, 30]:



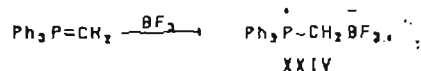
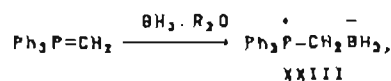
Наибольшее синтетическое значение имеют цинк и кадмийорганические комплексы фосфониевых солей, которые олефинируют карбонильные соединения аналогично обычным илидам фосфора. Подробно применение таких комплексов (XXII) в органическом синтезе будет обсуждено в одном из следующих разделов [31]:



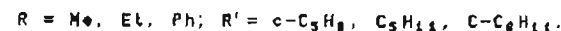
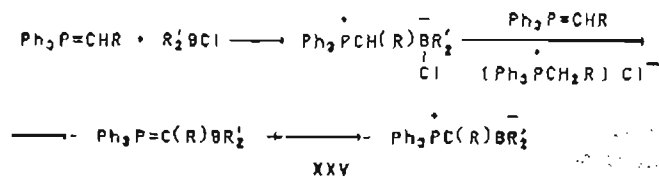
5.1.3. ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ

5.1.3.1. ПРОИЗВОДНЫЕ БОРА

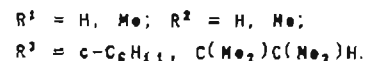
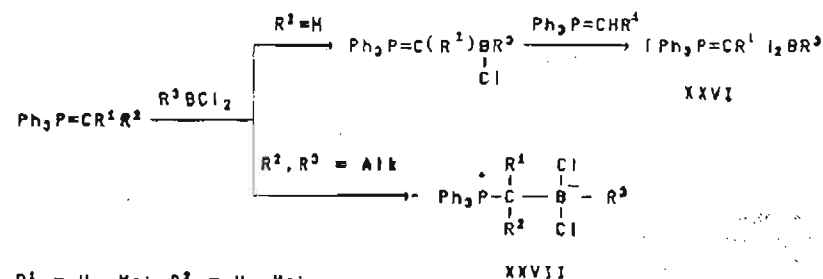
Тригональный атом бора имеет вакантную орбиталь. В случае триорганилборанов вероятность заселения этой орбитали за счет сопряжения с заместителями (помимо гиперконъюгации) достаточно мала. Кроме того бор менее электроотрицателен, чем углерод, что повышает поляризацию связей B—C и увеличивает электронодефицитность бора. Поэтому триорганилбораны проявляют заметную тенденцию вести себя как кислоты Льюиса, образуя комплексы, в которых удовлетворяются электронные требования для всех низко расположенных орбиталей бора. В связи с тем, что элементы III группы являются сильными кислотами Льюиса они легко взаимодействуют с фосфорилидами, имеющими свойства оснований. При этом обычно образуются продукты присоединения. Соединения бора с фосфорилидами дают только простые продукты 1:1 присоединения, тогда как с соединениями алюминия, галлия, индия, таллия образуются гораздо более сложные соединения. Фосфорилиды легко реагируют с боранами с образованием тригидро(1-трифенилфосфониоалкил)боратов (XXIII), представляющих собой солеобразные, термически стабильные соединения, строение которых подтверждено спектрами ЯМР и рентгеноструктурным анализом. Аналогичные бетанны (XXIV) образуются и при взаимодействии фосфорилидов с эфиром трифторида бора [32–34]:



Реакция трифенилфосфоний алкилидов с диалкилхлорбораном в бензоле сопровождается *транс*-илидированием и приводит к образованию α -диалкилборилзамещенного илида, который выделен в виде кристаллического вещества. Считают, что ирид имеет мезомерное строение. В масс-спектре соединения обнаружен пик массового иона [35]:

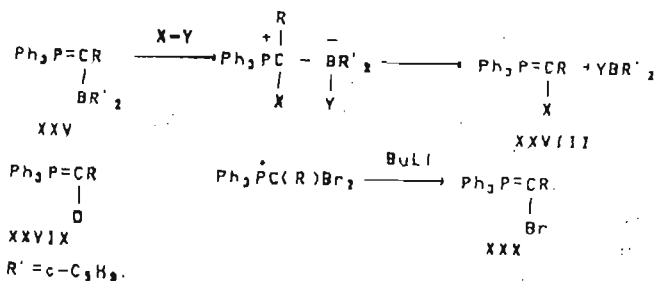


Реакция фосфорилидов с алкилдихлорборанами в результате переилидирования дает бис(фосфорилид)алкилбораны (XXVI). Если при α -атоме углерода илида находятся два алкила, и поэтому реакция переилидирования блокирована, то образуются бетанны (XXVII) [35–37]:

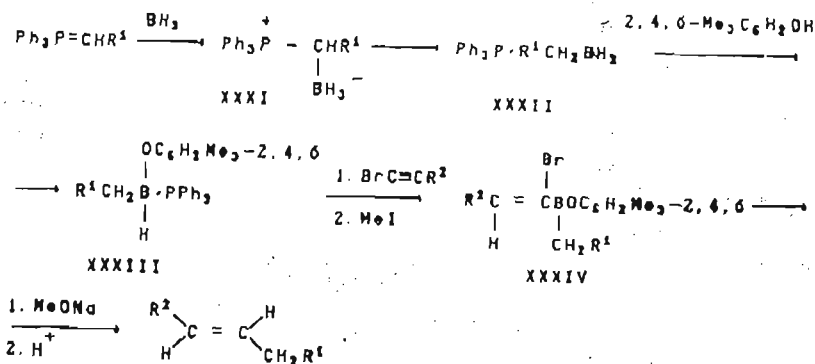


C-Борзамещенные илиды очень реакционноспособны. Они легко реагируют с полярными или поляризованными соединениями (XV), давая через оиевый комплекс илиды (XXVIII) и бораны.

Так, трифенилфосфоний диалкилбориталкилид (XXV) реагирует с дейтерометанолом с образованием дейтерированных илидов, которые с карбонильными соединениями дают дейтерированные олефины (XXIX). С бромом они образуют фосфониевые соли, превращающиеся при обработке бутиллитием в C-бромсодержащие фосфорилиды (XXX), являющиеся исходными соединениями для получения бромолефинов [37]:



На основе гидроборированных аддуктов фосфорилидов разработаны *E*-стереоселективные синтезы длинноцепочечных олефинов, в частности *E*-насыщенных феромонов. С этой целью фосфорилид вводили в реакцию с бораном, протекающую с образованием бетаина (XXXI), который перегруппировывался в аддукт (XXXII) моноалкилборана с трифенилфосфином. При взаимодействии этого соединения с 2,4,6-триметилфенолом получили аддукт (XXXIII), который реакцией с бромацетиленом в присутствии иодистого метила превратили в винилборан (XXXIV). Обработка последнего метилатом натрия с последующим протонолизом дала *E*-олефин. Схема позволяет получать олефины с содержанием *E*-изомера не ниже 99 % [38]:

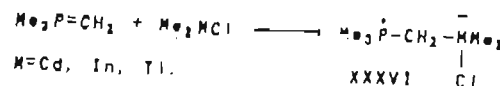
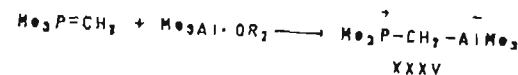


5.1.3.2. ПРОИЗВОДНЫЕ АЛЮМИНИЯ, ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ, ТАЛЛИЯ

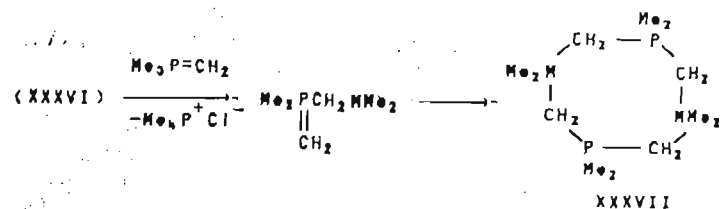
Физические и химические свойства соединений элементов группы алюминия тесно связаны с электронным дефицитом этих элементов. Поэтому органические соединения элементов группы алюминия являются сильными кислотами Льюиса. Полное или частичное насыщение электронного дефицита может достигаться через самоассоциацию, приводящую к димерам, тримерам, даже олигомерам, а также через координацию с нуклеофильными лигандами. Фосфорилиды, содержащие элементы группы алюминия, обычно представ-

ляют собой координационные соединения, вследствие взаимодействия нуклеофильного илидного атома и электрофильного атома металла.

Производные алюминия, галлия, индия, таллия в определенных условиях образуют с фосфорилидами продукты 1:1 присоединения (XXXV, XXXVI). Так, триалкилпроизводные этих металлов с фосфорилидами дают 1:1 аддукты, у которых атом металла присоединен к α-атому углерода фосфорилида, имеющие характер бетаинов. Соединения (XXXV, XXXVI) термически очень устойчивы, они были выделены и очищены кристаллизацией из толуола [39, 40]:



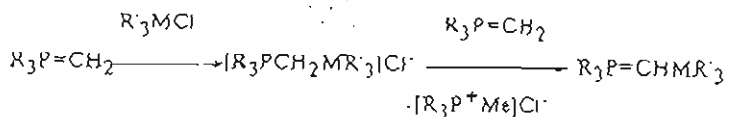
Диалкилгалогениды алюминия, галлия, индия, таллия с триметилфосфоний метилидом дают устойчивые продукты 1:2 присоединения, имеющие характер гетероциклических систем:



5.1.4. ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

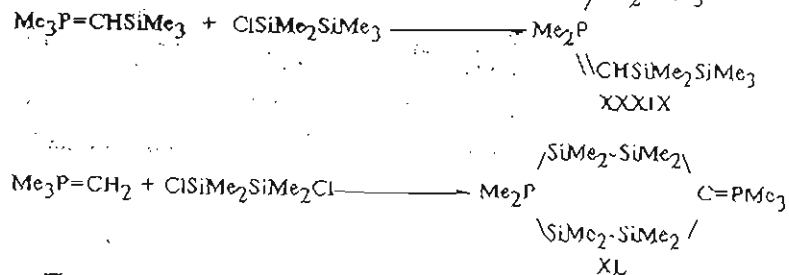
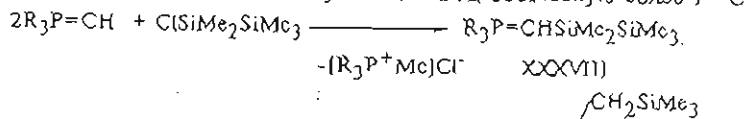
Для кремния и его аналогов по IV группе характерны свойства, промежуточные между металлами и неметаллами. На этом основана вся полезная и непрерывно развивающаяся химия кремния — самого распространенного в природе элемента. Синтезированы разнообразные представители C-силилзамещенных илидов фосфора, детально исследованы их свойства. Интерес к этим соединениям объясняется рядом причин. Атом кремния хорошо стабилизирует илидную группу, в связи с чем C-кремнийзамещенные илиды являются устойчивыми соединениями, легко выделяются, хорошо сохраняются. Они доступны, их можно получать различными способами. Кроме того, эти соединения обладают рядом интересных химических свойств.

Илиды фосфора легко реагируют с галогенидами кремния, германия и олова. Реакция протекает при соотношении реагентов 2:1 и количественно приводит к образованию C-элементзамещенных илидов фосфора [41–44]:

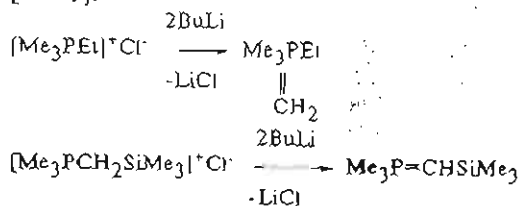


R = Alk, Ph; R' = Me, Ph; M = Si, Ge, Sn.

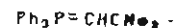
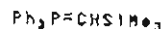
Описаны также многочисленные примеры синтезов этим методом циклических и ациклических C-силилзамещенных фосфорилидов (XXXXVII)-XL содержащих эндоциклическую или экзоциклическую связь P=C [45,46]



Протекание реакции пересилилирования свидетельствует о более высокой СН-кислотности C-элементзамещенной фосфониевой соли по сравнению с фосфониевой солью, образующейся при протонировании исходного иланда. Высокий стабилизирующий эффект атома кремния по отношению к карбаниону привлекает к себе внимание: так как противоречит представлению об относительных электронных эффектах алкильной и силильной групп [41]. Это особенно ярко проявляется при сравнении структурных аналогов алкилированных и силилированных иландов [47]. Депротонирование фосфониевых катионов металлорганическими основаниями протекает селективно у наименее алкилированного α-атома углерода. В то же время силилированные ониевые катионы превращаются в иланды, имеющие кремниевые заместители непосредственно присоединенные к карбаниону. Это не связано со стерическими эффектами, так как простые SiH₃-заместители проявляют такой же стабилизирующий эффект, как и более объемные SiR₃-группы [47-49]:

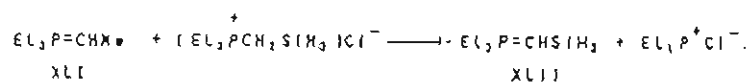


Между тем замена триметилсилильной группы на трет-бутильную приводит к значительному возрастанию основности иланда, т.е. дестабилизации карбаниона [50]:

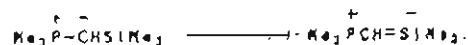


Аналогичный эффект проявляют германий, олово, фосфино, арсино, стибин, фосфониевые и арсониевые заместители у иландного центра [41, 50, 51].

Реакции переносилирования протекают между иландами и фосфониевыми солями, если депротонирование последних ведет к образованию иланда меньшей основности. Взаимодействие фосфорилида (XVI) с соответствующей C-силилзамещенной фосфониевой солью сопровождается межмолекулярной кислотно-основной реакцией, вследствие чего образуется C-силилзамещенный фосфорилид (XLI) и фосфониевая соль [48]:



Стабилизирующий эффект элементов высших периодов, в том числе и кремния, можно объяснить с точки зрения участия вакантных d-орбиталей в делокализации отрицательного заряда карбаниона [47]. Считается, что атом фосфора воспринимает по мезомерному механизму часть избыточной электронной плотности α-атома углерода, вследствие чего понижается основность и нуклеофильность фосфорилидов:



Другая, более современная концепция использует представление об электростатическом взаимодействии и перераспределении зарядов у иландного атома углерода (см. главу 3). Эта концепция подразумевает увеличение пространства вокруг карбанионного центра и соответствующее уменьшение сил отталкивания между высокой электронной плотностью иландного карбаниона и связывающими электронами валентной оболочки, имеющего большой радиус элемента третьего периода [44]. Эта концепция не является вполне удовлетворительной и не отвечает на все вопросы, тем не менее экспериментальные исследования иландов фосфора с помощью ЯМР¹³C и фотоэлектронных спектров в определенной степени ее подтверждают.

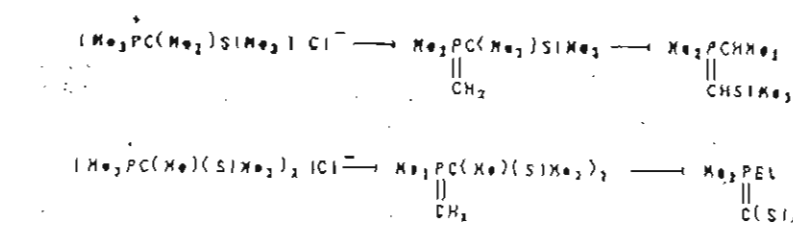
На основании детальных исследований ряда C-силилзамещенных фосфорилидов Т.Бок и сотр. [52] пришли к выводу, что стабилизация иландного атома углерода кремнийсодержащими заместителями не является стабилизирующей НОМО, которая означает понижение энергетического уровня d-орбиталей. Стабилизация определена прежде всего изменением МО коэффициента. В CNDO/2 приближении базисом для реакций транс-илиндирования является увеличение МО коэффициента на иландном, квазианионном уровне [52].

Уменьшение основности и нуклеофильности С-кремнийсодержащих илдов (кремниевая стабилизация) можно объяснить как оттягивание электронной плотности от p_y -орбитали илдного атома углерода. Об этом свидетельствует сравнение распределения заряда в НОМО различных С-силанзамещенных фосфорилидах. Как показывают фотоэлектронные спектры, энергетическая доступность НОМО электронов при этом не изменяется. Экспериментальные исследования Р=С π -ионизации подтверждены CNDO-2 расчетами, из которых следует, что силильная стабилизация определена увеличением коэффициента молекулярной орбитали илдного атома углерода (табл.1).

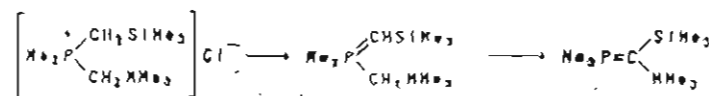
Таблица 1. НОМО коэффициенты и атомные заряды илдных систем [52]

Высота занятого π -уровня			Заряд на атоме			Соединение
P (d_{xy})	C (p_y)	Si (d_{xy})	q(P)	q(C)	q(Si)	
0,50	0,78	-	0,007	-0,299	-	$H_3P=CH_2$
0,41	0,63	0,28	0,365	-0,304	0,169	$H_2P=CHSiMe_3$
0,34	0,51	0,24/0,24	0,381	-0,237	0,171	$H_2P=C(SiMe_3)_2$
0,39	0,63	0,31/0,02	0,378	-0,290	0,043/0,059	$H_3P=CHSi_2Me_5$
0,46	0,79	-	0,188	-0,314	-	$Me_3P=CH_2$
0,38	0,68	0,32	0,230	-0,317	0,138	$Me_3P=CHSiMe_3$
0,29	0,56	0,29/0,29	0,255	-0,261	0,139	$Me_3P=C(SiMe_3)_2$

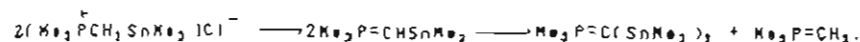
Триметилсилильная группа при илдном атоме углерода отличается высокой подвижностью и имеет склонность к силилотропным миграциям, отщеплению. В определенном смысле триметилсилильная группа у илдного атома углерода является аналогом протона. Поэтому структура С-кремнийсодержащих илдов может отличаться от структуры исходных фосфониевых солей, так как триметилсилильные группы мигрируют к карбанионным центрам, стремясь понизить их основность [53]:



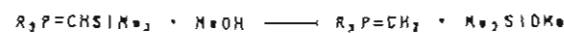
Легко мигрируют триметилстаннильные и гермилльные группы в молекуле фосфорилидов. По этой причине моностаннильные илды не удается получить, так как они диспропорционируют с образованием дистаннилзамещенных фосфорилидов [51, 54]:



$R = Ge, Sn, Si$



Первые свободные от солей триалкилфосфониевые алкилиды удалось получить в чистом состоянии десилилированием С-кремнийзамещенных фосфорилидов с помощью спиртов или силанолов [40]:



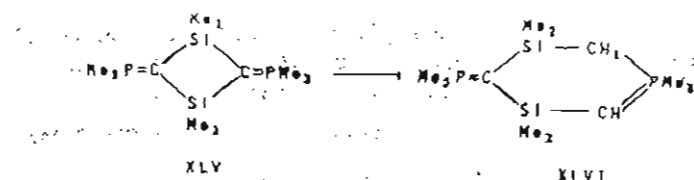
$R = AlEt, Ph$

Десилилирование С-Si-замещенных илдов представляет собой удобный метод синтеза свободных от солей илдов высокой степени чистоты.

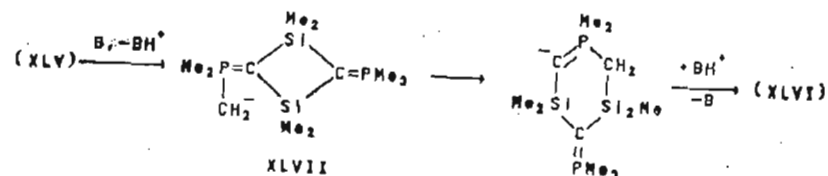
Исходные С-кремнийзамещенные илды фосфора весьма доступны, что позволяет с их помощью получать и выделять очень чистые алкилиды $Alk_3P=CHAlk$, широко используемые в органическом синтезе, в частности, для получения илдных комплексов переходных металлов. С-кремнийзамещенные илды являются исходными соединениями для получения новых С-замещенных илдов фосфора. Так, ди-, три-, даже тетрафункциональные силильные компоненты были использованы как лиганды фосфорилидных карбанионов, что позволило получить дифункциональные циклические и ациклические илды (XLIII, XLIV) [45, 54]:



При повышении температуры и в присутствии избытка илда, как катализатора, четырехчленный циклический фосфорилид (XLV), испытывающий определенное напряжение, изомеризуется в шестичленный циклический фосфорилид (XLVI) [55]:

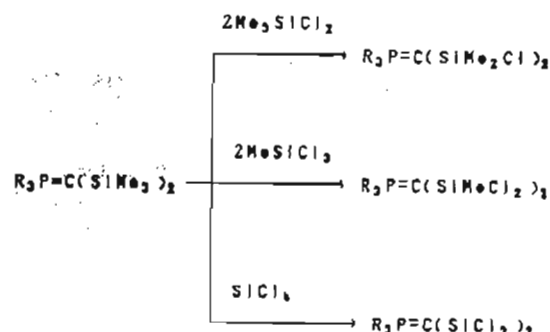


Механизм этого процесса включает фосфорилид в качестве депротонирующего реагента. Образующийся при депротонировании карбанион (XLVII) легко изомеризуется в результате миграции к нему одной из силильных групп у илдного атома углерода [55]:

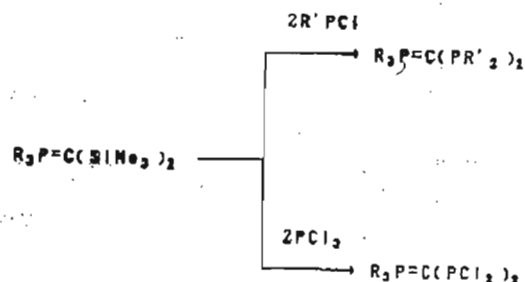


B — основание (илид).

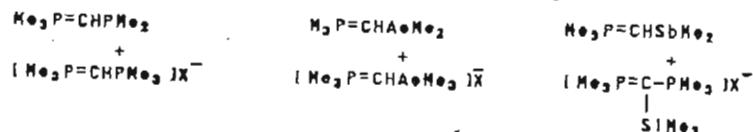
Триметилсилильные группы у α-атома углерода фосфорилидов легко обмениваются на различные заместители при взаимодействии с хлорсодержащими электрофилами, в том числе с полихлорсиланами [50]:



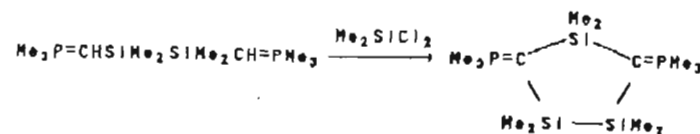
Триметилсилильные группы фосфорилидов обмениваются и при взаимодействии с хлорфосфинами и PCl_3 [50]:



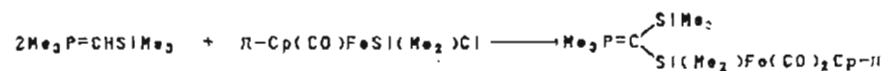
Реакции протекают с высокими выходами и дают в качестве побочного продукта только триметилхлорсилан. Различные фосфор-, мышьяк- и сурьмазамещенные илиды получены этим способом [4], [56]:



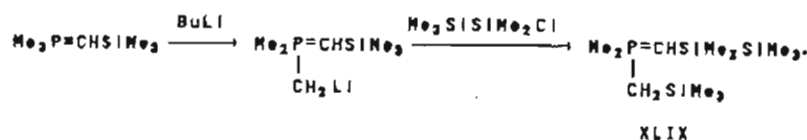
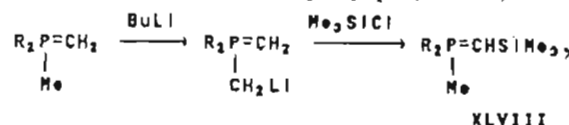
Реакцию бис-илидов (XLIV) с хлорсиланами используют для синтеза кремнийсодержащих гетероциклов [45]:



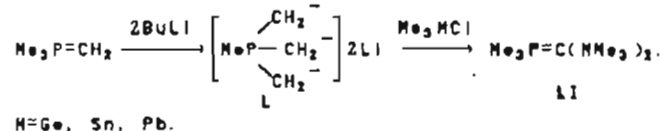
Этим способом получены и такие соединения, как например илид (XLVII), содержащий атом железа у кремния. Илид представляет собой перегоняющуюся в вакууме жидкость красного цвета (т. кип. 68–70 °C, 1 Па) [57]:



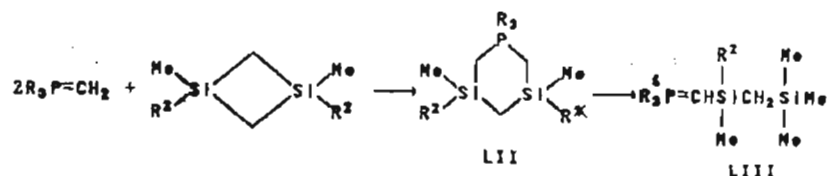
Алкилфосфониевые илиды при взаимодействии с 1 экв. бутиллития образуют дикарбанионы, которые реагируют с хлорсиланами, превращаясь в С-силилзамещенные илиды фосфора (XLVIII, XLIX) [58]:



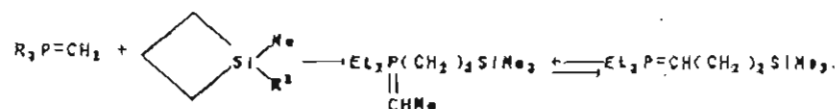
При действии на триметилфосфоний метилид 2 экв. бутиллития литируется сразу две алкильные группы у фосфора и образуется трикарбанион (L), который реагирует с галогенидами германия, олова, свинца, с образованием С-элементзамещенных фосфорилидов (LI) [54]:



Илиды кремния получают также из трифенилфосфоний алкилидов и 1,3-дисилоциклобутана. Эти реакции протекают через пентаалкилфосфоровые интермедиаты (LII), так как расщепление 1,1-диметилсилациклобутана дает только илид (LIII) [55]:



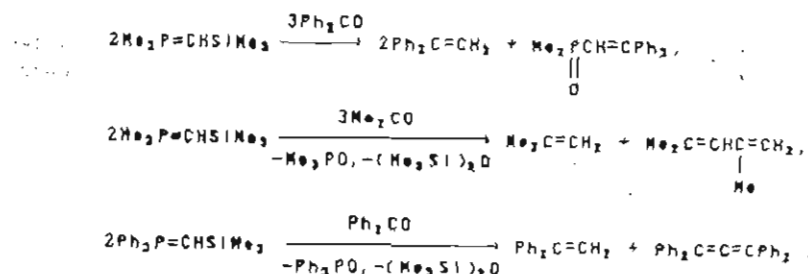
1,1-Диметилсилэтан реагирует с алкилидами с раскрытием цикла и образованием триалкилфосфоний 3-триметилсилилалкилидов, существующих как прототропные таутомеры [59]:



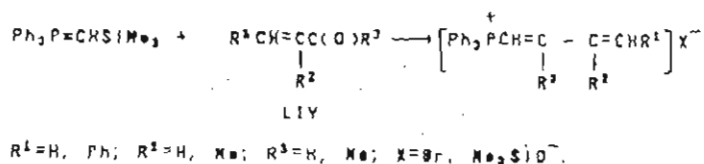
C-силилированные фосфорилиды легко вступают в реакцию с карбонильными соединениями. Однако в связи с тем, что не только атом фосфора, но и атом кремния может служить акцептором атома кислорода, реакция может протекать по типу реакции Виттига и реакции Петерсена [60, 61]:



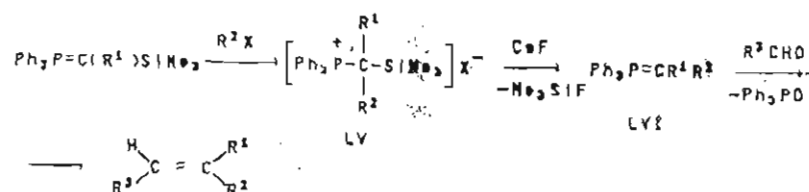
Поэтому C-кремнийзамещенные илиды реагируют с карбонильными соединениями чаще всего с образованием смесей соединений [16]:



В некоторых случаях реакция протекает вполне региоселективно. Так, при взаимодействии ненасыщенных карбонильных соединений (LIV) с трифенилфосфоний триметилсилилметилдом получены с выходами 50–100 % соли алкадиен-1,3-ил-1-фосфония-3 [62]:

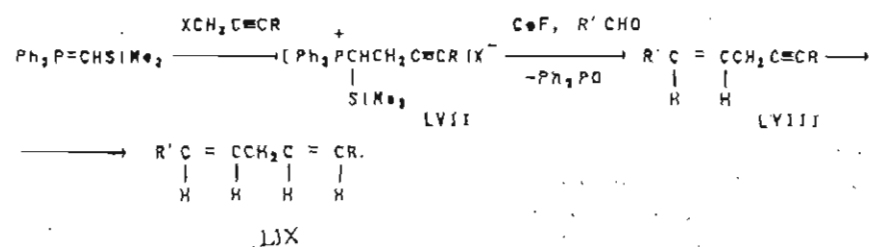


C-силилированные илиды легко алкилируются галогидными алкилами по илльному атому углерода с образованием C-кремнийзамещенных фосфониевых солей (LV). Эти фосфониевые соли при взаимодействии с фторидом цезия отщепляют триметилсилилфторид, превращаясь в C-замещенные фосфорилиды (LVI), которые вступают в реакцию Виттига с альдегидами [63–65]. Для этого фосфониевую соль (LV) суспендируют в соответствующем растворителе, содержащем альдегид и добавляют фторид цезия. В результате генерируется илйд, который в момент образования вступает в реакцию Виттига с альдегидом [63, 66]. Метод применен Бестманом для получения гомохомогенизированных феромонов:

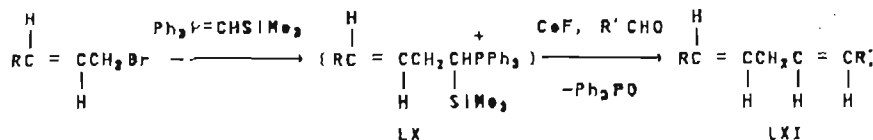


Реакция силилированных илидов с алкилгалогенидами и последующее десилилирование образующихся солей фосфония фторидом цезия использована в синтезе полиенов, содержащих Z,Z-кратные связи C=C, разделенные метиленовой группой, которые характерны для многих природных соединений, в том числе феромонов *Lepidoptera*.

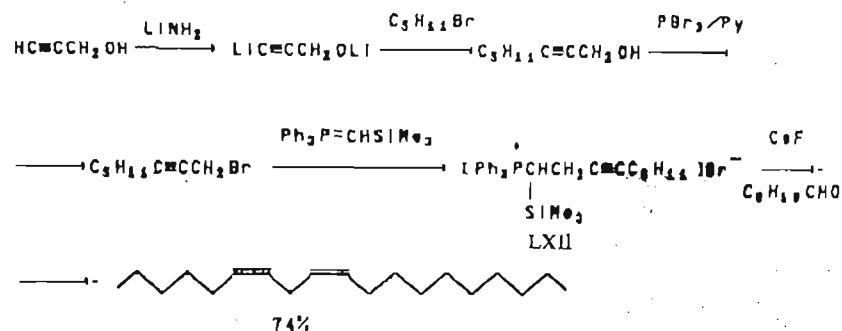
Ацетиленгалогениды реагируют с силилированными илидами с образованием солей (LVII), десилилирование которых фторидом цезия в присутствии альдегида дает с очень высокой Z-стереоселективностью (до 98 %) еныны (LVIII), которые могут быть восстановлены в Z,Z-олефины (LIX) [63, 67]:



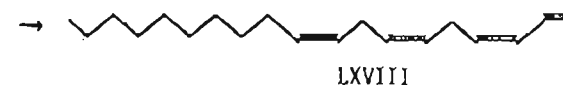
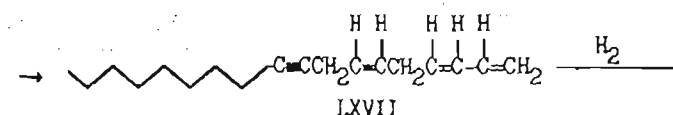
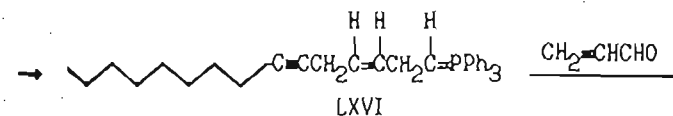
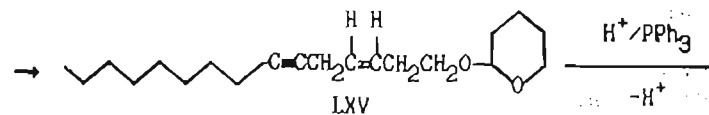
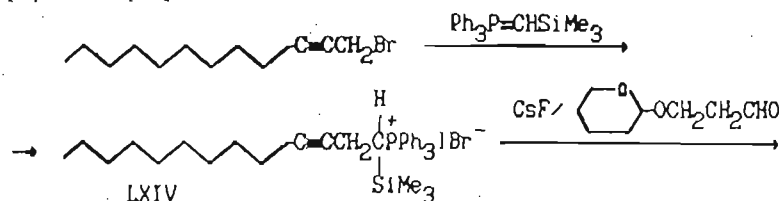
Другой подход к получению Z,E-метилепразделенных полиеновых феромонов заключается в алкилировании силилированных аллилгалогенидами. Аллилбромиды конфигурации E при взаимодействии с силилированными илидами ($R^1=H$) приводят к фосфониевым солям (LX), десилилирование которых фторидом цезия в присутствии альдегида дает (E,Z)-1,4-диены (LXI) [68]:



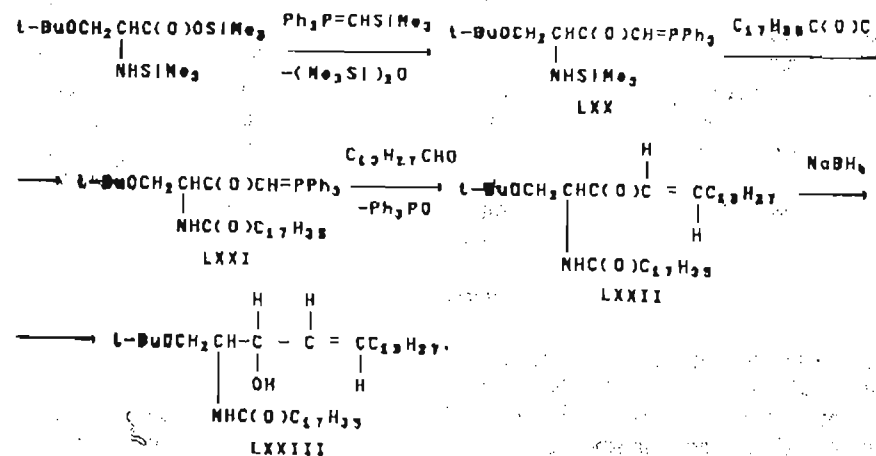
Высокая стереоселективность этих синтезов позволяет использовать их при получении феромонов *Lepidoptera*, требования к стереохимической чистоте которых высоки. Так, исходя из пропаргилового спирта, синтезирован 2-октинилбромид, взаимодействием которого с трифенилфосфоний триметилсилилметилдом получена силилированная фосфониевая соль (LXII). Десилилирование соли (LXII) фторидом цезия в присутствии деканала привело к ен-ину (LXIII), который восстановили до (2,2)-6,9-нонадекадиена, являющегося компонентом феромонного комплекса *Virapulus piniarius* [69, 70]:



Для получения компонентов другого феромона *Operophtera gumata* C-алкилированием силилилида синтезирована силилсодержащая фосфониевая соль (LXIV), десилилирование которой в присутствии альдегида привело к образованию ен-ина (LXV). Кислотным гидролизом защитной тетрагидропиранильной группы получен спирт, который затем превратили в ирид (LXVI). Реакция ирида с акролеином привела к диен-ину (LXVII), который восстановили до тетраена (LXVIII), представляющего собой компонент феромона [89]:

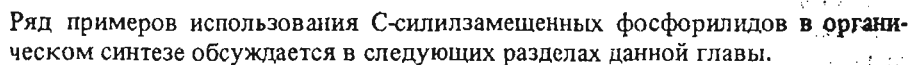
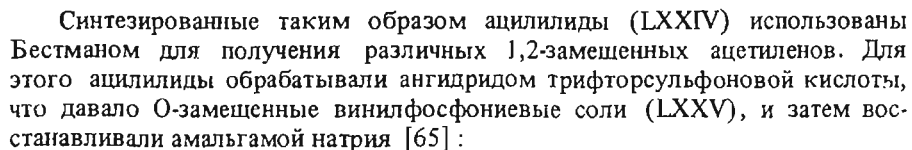


Реакция силилилидов с силильными эфирами карбоновых кислот использована для синтеза серамидов. *o*-(трет-Бутил) N-силилсерин-триметилсилиловый эфир (LXIX) реагирует с триметилсилилидом с образованием ацилилида (LXX). Реакция ацилилида с длинноцепочечным ацилхлоридом ведет к N-ацетилированному ацилилиду (LXXI), который реагирует с длинноцепочечным альдегидом с образованием олефина (LXXII). Восстановление соединения боргидридом дает *o*-(трет-бутил) серамид (LXXIII) [71]:



$$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{R}^1 \xrightarrow{\text{R}^2\text{C}(\text{O})\text{OSiMe}_3} \text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{C}(\text{O})\text{R}^2)\text{R}^1 + (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}.$$

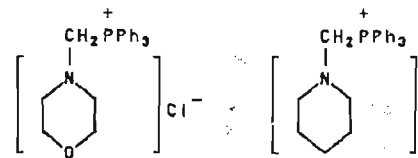
LXXIV



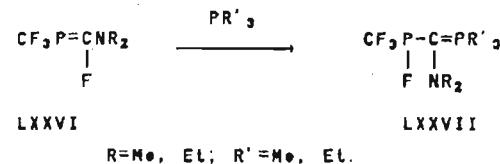
Илиды, содержащие у α -атома углерода элементы V группы Периодической системы, азот, фосфор или мышьяк, широко используются в органическом синтезе для получения алкенов, содержащих при кратной связи $C=C$ соответствующие гетероатомы. Илиды, стабилизированные элементами V группы хорошо изучены, доступны и могут быть получены различными способами. В связи с переменной валентностью и различными координационными состояниями элементов V группы фосфорилиды, стабилизированные этими элементами, весьма разнообразны.

Диалкиламиногруппа у илидного атома углерода не проявляет значительного стабилизирующего эффекта, и поэтому C-N-замещенные илиды не получают при помощи реакции переилидирования. Лучшим способом для получения C-N-фосфорилидов является дегидрогалогенирование соответствующих фосфониевых солей:

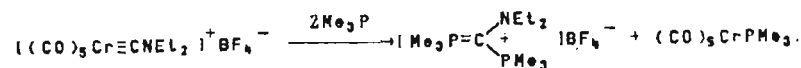
С-аминозамещенные фосфорилиды устойчивы, если второй заместитель R у илیدного атома углерода — электроноакцепторная группа. Если же заместитель R=H или алкил, то такие илиды неустойчивы даже в растворе. Попытки получить нестабилизированные С-аминозамещенные фосфорилиды дегидрогалогенированием соответствующих фосфониевых солей различными основаниями к успеху не привели [72, 73]:



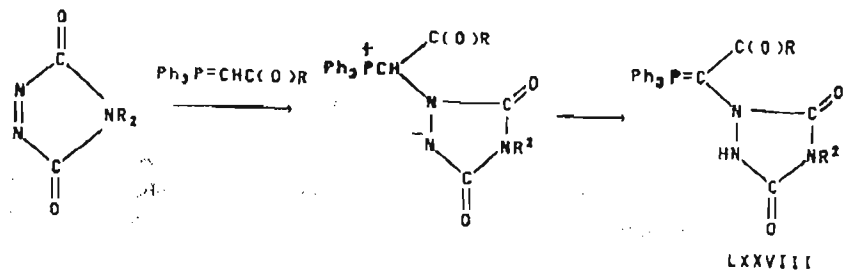
Реакцией соединений двухкоординированного фосфора (LXXVI) с низшими триалкилфосфинами получены первые представители фосфорилидов, содержащих у α -атома углерода диалкиламиногруппу (LXXVI). Реакция сопровождается замещением атома фтора у sp^2 -гибридизованного атома углерода на фосфониевую группировку, после чего атом фтора мигрирует к трехвалентному атому фосфора. Строение иллада (LXXVII) подтверждено рентгеноструктурным анализом. Необычно высокая устойчивость фосфорилида (LXXVII) объясняется делокализацией электронов илльного атома углерода электроноакцепторной группой CF_3 и атомом фтора у трехвалентного атома фосфора [74]:



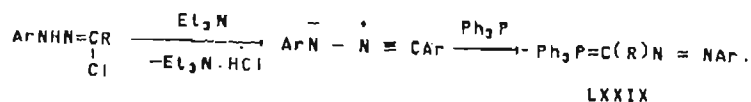
Крейсл и соотр. [75] ввели в реакцию с триметилфосфинем хром-карбеновый комплекс и получили илд-фосфониевую соль, содержащую диалкиламиногруппу у центрального атома углерода:



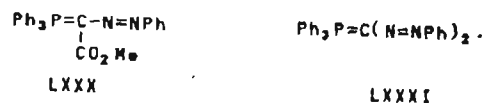
2-Оксоалкилиденфосфоран присоединяется по двойной связи $N=N$ 3,5-диоксо-4,5-дигидро-3Н-2,4-триазола с образованием 1-(3,5-диоксо-1,2,2-триазолидин-1-ил) 2-оксо-алкилидов трифенилфосфония (LXXVIII) с выходами около 79–85 % [76, 77]:



Реакцией нитрилиминов с трифенилфосфином получены фосфорилиды с азогруппой у атома углерода группы $P=C$ [78, 79]:

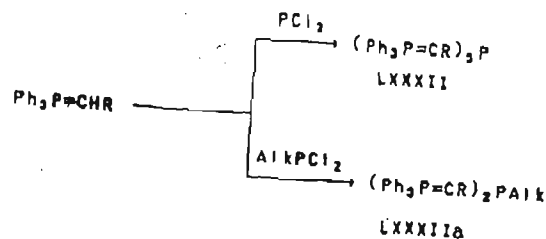


Мерклем [80] разработаны и другие способы получения фосфорилидов, содержащих азогруппу у α -атома углерода. Фосфорилид (LXXX) с одной азогруппой получен сочетанием борфторида фенилдиазония с триметилфосфоний карбометоксиметилдом. Стабильный фосфорилид (LXXXI) с двумя азогруппами у α -атома углерода получен реакцией бис(фенилазо)метана с трифенилдиэтилорфосфораном в присутствии триэтиламина в качестве акцептора хлористого водорода [81]:

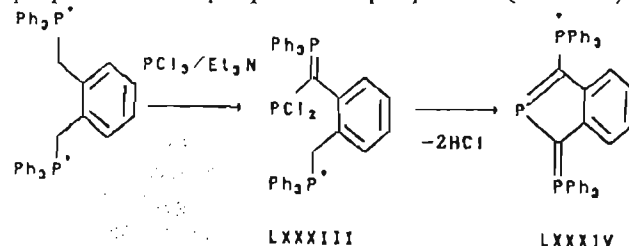


В отличие от трехвалентного азота трехвалентные атомы фосфора и мышьяка проявляют отчетливый стабилизирующий эффект, благодаря чему С-фосфино- или С-арсинозамещенные фосфорилиды легко удается получать с помощью реакции переилидирования [82].

Алкилдиэтилорфосфины и трихлорид фосфора реагируют с фосфорилидами с образованием соединений (LXXXII), содержащих две или три фосфорилидных группы у одного трехвалентного атома фосфора [83]:

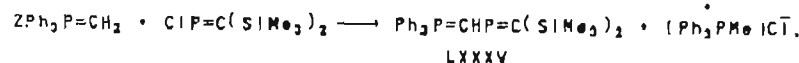


Интересный фосфорилид, содержащий двухкоординированный атом фосфора у илидного атома углерода, синтезирован Шмидтпетером. Дегидрогалогенирование оксилен-бис(трифенилфосфоний) дибромида триэтиламином в присутствии трихлорида фосфора протекает с образованием илида (LXXXIII), который в момент образования фосфорилируется трихлоридом фосфора, превращаясь в дифосфоний-изофосфиндол (LXXXIV) [83]:

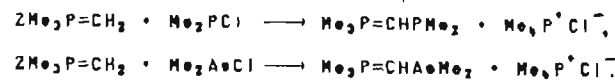


ЯМР-Спектроскопические исследования ($\delta_P(A)$ 241,8; $\delta_P(B)$ 16,8 м. д.; $J_{PP}(AB)$ 91,4 Гц) свидетельствуют о том, что илидные структуры вносят преимущественный вклад в основное состояние молекулы. Илид (LXXXIV) представляет собой устойчивое кристаллическое вещество (т.пл. 302 °С).

Мажораль и сотр. [84] описали синтез фосфорилида (LXXXV), содержащего двухкоординированный атом фосфора у илидного атома углерода. Реакция трифенилфосфоний метилица с хлорфосфаалкнами протекает при соотношении реагентов 2:1. Следовательно двухкоординированный атом фосфора стабилизирует илидный карбанион:

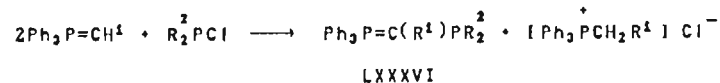


Триметилфосфонийметилид реагирует с диметилхлорфосфином и диметилхлорарсином в соотношении 2:1 в эфире при комнатной температуре, давая с высокими выходами С-фосфино- и С-арсинозамещенные фосфорилиды. Илиды представляют собой устойчивые, перегоняющиеся в вакууме, кристаллизующиеся при охлаждении ниже 0 °С бесцветные жидкости [85, 86]:

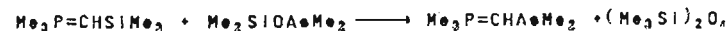


Триметилфосфоний диметилфосфинометилид [85]. К раствору 7,0 г (80 ммоль) триметилфосфоний метилица в 60 мл диэтилового эфира при 10 °С и перемешивании прибавляют по каплям раствор 3,8 (40 ммоль) хлордиметилфосфина в 40 мл эфира. Затем 12 ч перемешивают при комнатной температуре. Фильтруют выделившийся осадок тетраметилфосфоний хлорида, маточник тщательно упаривают, остаток перегоняют в вакууме. Выход 3,6 г (58 %), т. кип. 80–82 °С (16 гПа), т.пл. –12 ÷ –10 °С.

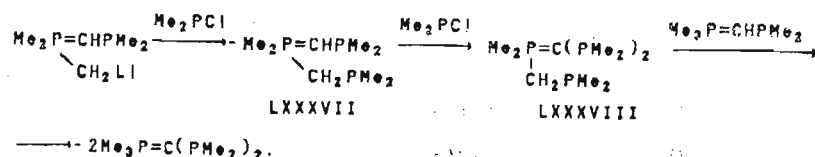
Описано большое количество примеров реакции стабилизированных и нестабилизированных илیدов с диарил- и диалкилхлорфосфинами, протекающих с образованием фосфин-фосфониевых илیدов (LXXXVI) [87–89]:



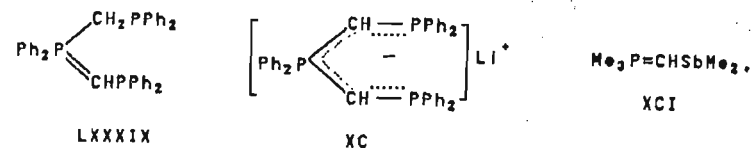
Удобным способом получения фосфорилидов, содержащих атомы фосфора или мышьяка у илیدного атома углерода, является реакция С-силилзамещенных илیدов с хлорфосфинами или хлорарсенинами. В зависимости от соотношения реагентов и количества силильных групп могут быть получены фосфорилиды с одним или двумя атомами фосфора или мышьяка у углерода. Вместо хлорарсенинов можно использовать триметилсилильные эфиры мышьяка. В этом случае реакция сопровождается выделением гексаметилдисилоксана [87]:



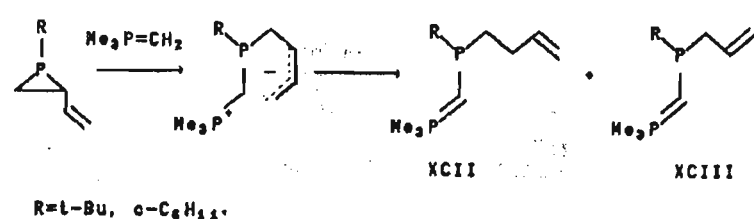
Реакция С-литийзамещенного фосфорилида с диметилхлорфосфином приводит сначала к илиду, замещенному в боковой цепи (LXXXVII), затем к илиду, имеющему два атома трехвалентного фосфора у илیدного атома углерода (LXXXVIII). Нагревание илیدا (LXXXVIII) с триметилфосфоний диметилфосфинометилидом ведет к рекомбинации диметилфосфиногрупп, вследствие чего образуются две молекулы триметилфосфоний бис(диметилфосфино)метиліда [90, 91]:



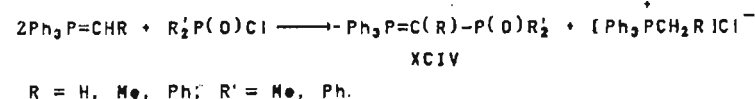
Аналогично синтезированы фенилсодержащие иліды (LXXXIX) легко образующие карбанионы (XC) при взаимодействии с метиллитием, которые использовались Шмидбауром в качестве лигандов илідных комплексов переходных металлов. Реакцией литиевого производного триметилфосфоний метиліда с диметилхлорстибином с выходом 40 % получен триметилфосфоний диметилстибинметилід (XCI) [92, 93]:



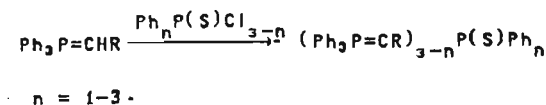
Оригинальный способ получения С-фосфинзамещенных фосфорилидов предложен Бенном и сотр. Реакция триметилфосфоний метиліда с 1-алкил-2-винилфосфираном сопровождается раскрытием трехчленного цикла и миграцией протона, вследствие чего получается смесь изомерных С-фосфинзамещенных илیدов (XCII, XCIII) [94]:



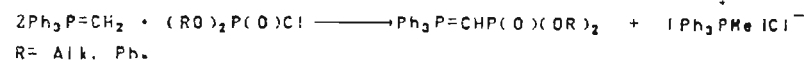
Хлорангидриды диалкил- и диарилфосфиновых кислот реагируют с трифенилфосфониевыми илідами при нагревании и дают с выходами 73–95 % трифенилфосфоний оксифосфинометиліды (XCIV):



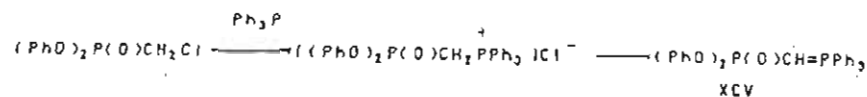
При взаимодействии фосфорилидов с моно- и дихлорангидридами тиокислот фосфора, а также тиохлорокисью фосфора протекает обмен атомов хлора на илідные группировки и образуются иліды, содержащие одну, две или три новых связи С–Р [87, 89, 95]:



Реакция хлорангидридов диалкиловых и диарилловых эфиров фосфорной кислоты протекает в тетрагидрофуране при комнатной температуре и дает соответствующие иліды с хорошими выходами [87, 96]:

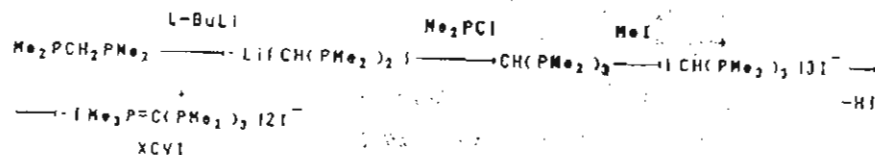


Трифенилфосфоний дифенилфосфорилметилід (XCV) может быть получен в больших количествах благодаря легкой кватернизации трифенилфосфина дифенилхлорметилфосфонатом (175 °С, 4 ч, выход 77 %) [91]:

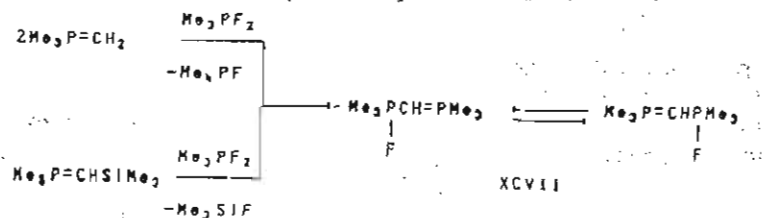


Илид (XCV) термически устойчив (т.пл. 149–150 °С) и при взаимодействии с ароматическими и алифатическими альдегидами при 100–110 °С образует *транс*-дифенилвинилфосфонаты.

Бис(диорганилфосфин)метаны алкилируются галогидными алкилами с образованием метилен-фосфониевых солей, дегидрогалогенирование которых ведет к образованию карбодифосфоранов. Особенно сильными СН-кислотами являются *трис*(фосфоний)метаны, легко превращающиеся в илид-бис-фосфониевые соли (XCVI) [98, 99]:



Триметилфосфоний метилид реагирует с триметилдифторфосфораном с образованием С-фторфосфоранзамещенного илида (XCVII), бесцветного кристаллического вещества (т.пл. 78 °С), у которого с помощью ЯМР ^1H , ^{31}P и ^{19}F спектров обнаружили существование быстрого обмена атома фтора между двумя атомами фосфора. В ЯМР ^{31}P в спектре илида обнаруживается единственный сигнал при –32,8 м.д. Аналогичный илид получен реакцией С-силилзамещенного фосфорилида с триметилдифторфосфораном [85,86]:



5.1.5.2. СВОЙСТВА

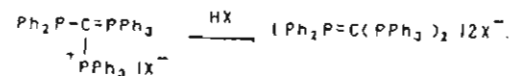
Фосфорилиды, стабилизированные атомами фосфора, мышьяка, сурьмы, отличаются значительной термической устойчивостью. Соединения этого типа легко удается очищать перегонкой в вакууме или кристаллизацией из органических растворителей.

Введение к илидному атому углерода атомов трех- или пентавалентного фосфора существенно понижает основность и нуклеофильность С-фосфорзамещенных илидов.

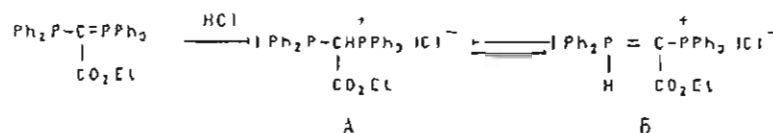
Исследование СН-кислотности различных С-фосфорзамещенных илидов показало, что по своему влиянию фосфорсодержащие группировки располагаются

в следующий ряд [95, 100] $\text{Ph}_3\text{P}^+ > \text{CO}_2\text{Et} > \text{P}(\text{O})(\text{OR})_2 > \text{P}(\text{O})\text{Ph}_2 \sim \text{P}(\text{S})\text{Ph}_2 > \text{PPh}_2 > \text{Ph}$.

Наличие у илидного атома углерода двух или трех фосфониевых группировок сильно понижает основность соединений. Например, основность *трис*(трифенилфосфоний) метилица настолько низка, что он не протонируется даже сильными кислотами. Бис(трифенилфосфоний) дифенилфосфинометирид протонируется сильными кислотами не по илидному атому углерода, а по трехвалентному атому фосфора [101, 102]:



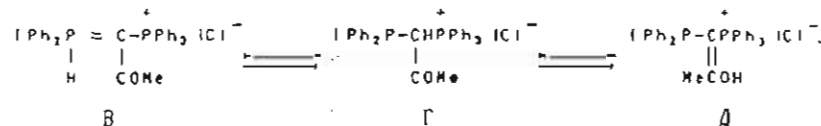
Трифенилфосфоний дифенилфосфино(карбозтокс)метирид, как показано Матрюковой, Кабачником и соотр. [103], протонируется по α-атому углерода и трехвалентному атому фосфора:



Методом спектроскопии ЯМР установлено, что в растворе хлористого метилена при –80 °С формы А и Б существуют в состоянии подвижного равновесия. Причем содержание формы А в растворе дифенилфосфино(карбозтокс)метил-трифенилфосфоний хлорида растет с увеличением количества хлористого водорода. Положение равновесия зависит также от температуры. В хлористом метиле при соотношении фосфоний : хлорид–хлористый водород равном 1:4, содержание формы А увеличивается с повышением температуры [104]:

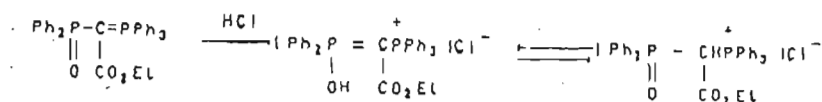
t °С	–110	–100	–90	–80
А:Б (%)	60:34	68:32	70:30	78:22

Протонирование трифенилфосфоний дифенилфосфино(ацетил)метилица одновременно протекает по трехвалентному атому фосфора, илидному атому углерода и карбонильному кислороду, вследствие чего в растворе осуществляется равновесие трех протонированных форм В, Г и Д:



Матрюковой и Кабачником [105] изучено также протонирование фосфорилзамещенных илидов фосфора. Протонирование бис(трифенилфосфоний)оксидифенилфосфинометилица протекает по атому кислорода фосфорильной группы с образованием оксиилидных форм [102]. Замещение

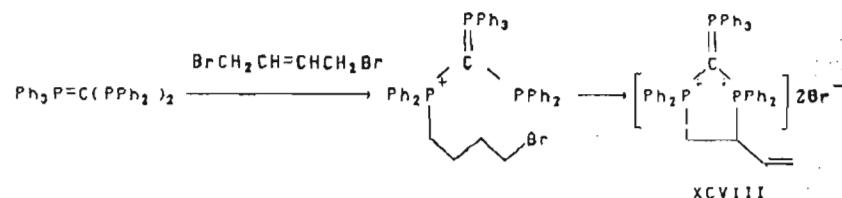
одной фосфониевой группы в этих соединениях на карбоэтоксильную, повышающее основность илидного атома углерода, ведет к образованию OH - и CH -протонированных форм [105]:



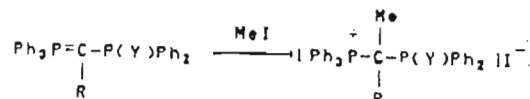
Алкилирование фосфорилидов, содержащих у илидного атома углерода фосфиногруппы, протекает по трехвалентному атому фосфора [95, 100, 106]:



Алкилирование C -бис-фосфинозамещенного фосфорилида 1,4-дибромбутеном-2 протекает по трехвалентным атомам фосфора и приводит к образованию циклической илид-фосфониевой соли (XCVIII). Связь $\text{C}=\text{P}$ при этом не затрагивается [136]:

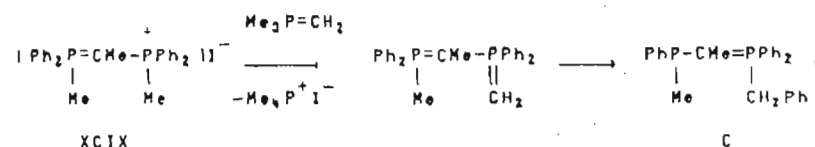


В то же время алкилирование фосфорилидов, содержащих у α -атома углерода фосфорильную или тиофосфорильную группу протекает только с образованием C -замещенных фосфониевых солей [95]:



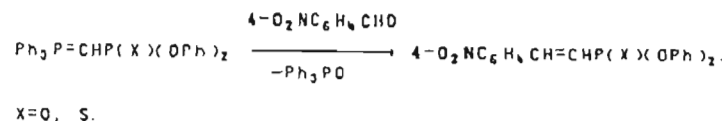
Некоторые C -фосфорзамещенные фосфорилиды имеют склонность вступать в скелетные перегруппировки. Например, илид-фосфониевая соль (XCIX) под действием такого сильного основания, как триметилфосфоний метилд, в результате миграции фенильной группы от атома фосфора к илид-

ному атому углерода перегруппировывается в C -фосфинзамещенный фосфорилид (C) [107]:



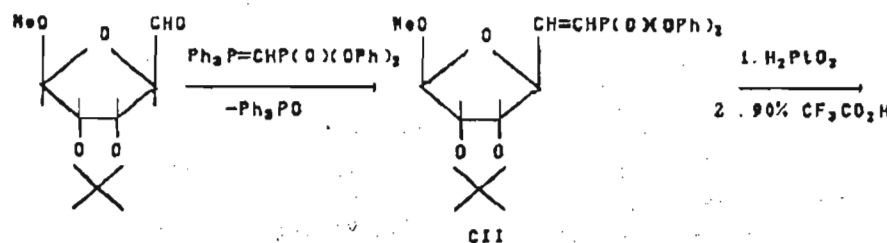
Предполагают, что перегруппировка протекает через четырехчленное переходное состояние. В результате перегруппировки уменьшаются стерические затруднения в молекуле.

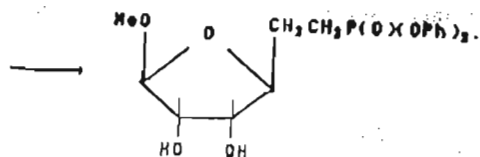
Несмотря на сравнительно невысокую нуклеофильность илидов, стабилизированных тетраординированным атомом фосфора, они способны вступить в реакцию Виттига с альдегидами и после нагревания дают с высоким выходом фосфорсодержащие олефины [96, 108, 109]:



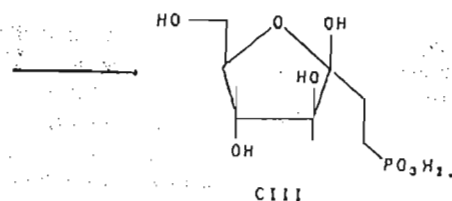
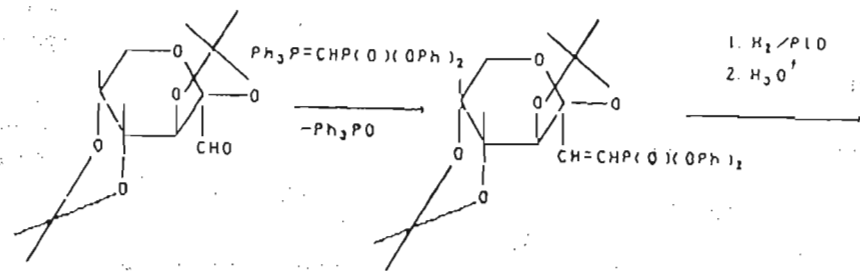
C -Фосфорзамещенные илиды являются распространенными реагентами органического синтеза. Особенно часто их используют при получении изо-стерических аналогов природного происхождения. Замена связи $\text{P}-\text{O}$ в фосфатах на группу $\text{P}-\text{C}$ позволяет получать биологически активные соединения, способные ингибировать физиологические процессы, в которых участвуют природные фосфаты. Среди изостерических аналогов природных фосфатов найдены соединения, способные выполнять роль биорегуляторов и лекарств [109, 110].

Углеводы, гидроксильные группы которых защищены, легко олефинируются фосфорилидами по альдегидной группе. Образующиеся при этом винилфосфонаты (CII) затем гидрировали над оксидом платины или палладия и гидролизовали до фосфоновых кислот [111]:





С помощью трифенилфосфоний дифенилфосфонометилида осуществлен синтез фосфонового аналога фруктозо-1-фосфата (CIII), проявившего свойства биорегулятора гексозофосфатных транспортных систем [112]:



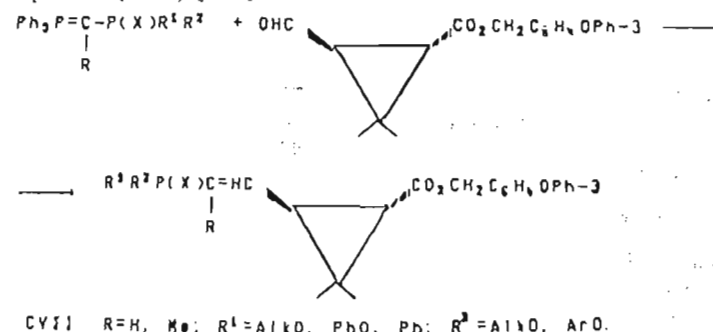
Представление о препаративных особенностях олефинирования защищенных углеводов дает приведенный ниже синтез.

1,2-Диангидро-1,2-дидеоокси-3,4; 5,6-ди-О-изопропилиден-β-Д-фрукто-гептилопиранозо-1-дифенилфосфонат [112]. Раствор 1,5 г (3,05 ммоль) трифенилфосфоний дифенилфосфонатометилида в ДМСО прибавили к 0,71 г (3,03 ммоль) 2,3,4,5-ди-О-изопропилиден-β-Д-арабинозо-гексапиранозо-2, 6-пиранозы в 15 мл безводного ДМСО и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре двое суток. Затем растворитель удалили в вакууме, остаток растворили в 2 мл хлороформа и хроматографировали на колонке с силикагелем (20 г). Продукт выходил из колонки вместе с трифенилфосфиноксидом (элюент — 400 мл хлороформа). После упаривания растворителя трифенилфосфиноксид высодили петролейным эфиром и отделили фильтрованием. После удаления растворителя получили 0,71 г (выход 48 %) чистого продукта.

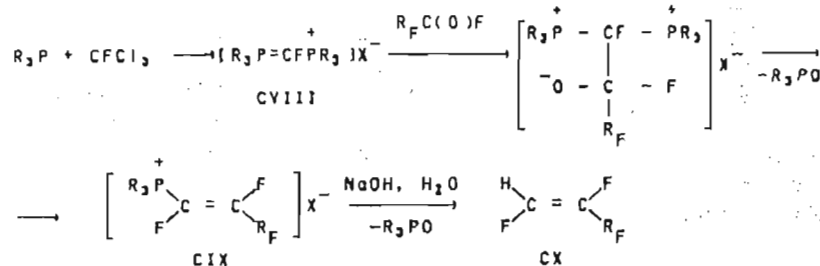
Аналогично были получены изостерические аналоги рибозы-5-фосфата-5-диокси (CIV); 2,3,4,5-ди-О-изопропилиден-Д-арабинозы (CV); 2,3,4,5,6-пента-О-ацетилальдегидо-Д-глюкозы (CVI) и ряда других природных фосфатов [113–115].

Юань и сотр. при помощи реакции Виттига С-фосфоно- и С-тиофосфоно-

замещенных илидов с эфирами карональдегида получили фосфорсодержащие пиретроиды (CVII) [116]:



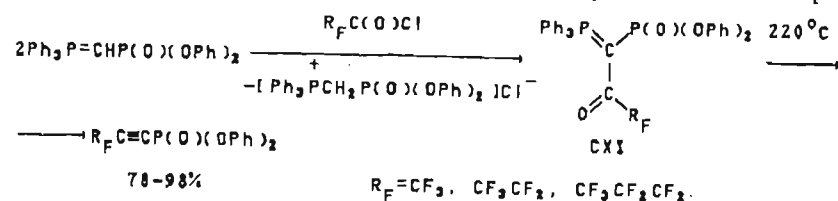
На основе С-фосфорзамещенных илидов Бартоном разработан метод синтеза фторолефинов. Реакции третичных фосфинов с фтортригалогенметанами дает фторсодержащие илид-фосфониевые соли (CVIII), которые легко присоединяют ацилфториды с образованием винилфосфониевых солей (CIX). Предполагают, что реакция протекает по механизму близкому к реакции Виттига и включает образование бетаина, который распадаясь дает фосфиноксид и винилфосфониевую соль (CIX). Расщепление фосфониевой соли (CIX) по связи С—С легко достигается обработкой разбавленной щелочью. В результате с выходами 45–62 % получают фторолефины (CX) [117, 118]:



$\text{R}=\text{Bu}, \text{Ph}; \text{R}_f=\text{CF}_3, \text{CF}_2\text{CF}_3, \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3, \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3, \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3, \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3.$

1,2,3,3,4,4,5,5,5-Нонафтор-1-пентен [117]. В трехгорлую колбу вместимостью 250 мл, снабженную мешалкой и барботером, помещают 30,3 г (37,4 мл, 0,15 моль) трибутилфосфина и 60 мл серного бензонитрила. Раствор охлаждают на водяной бане и 6,9 г (4,7 мл, 0,05 моль) трихлорфторметана вводят в реакционную среду. Смесь перемешивают 1 ч при 0 °С, затем 3 ч при комнатной температуре. Получают с выходом 95 % фосфониевую соль. К соли прибавляют 0,08 моль бутаноилфторида. В результате быстрой реакции получают с выходом 85 % *цис*-трибутил-1,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафтор-1-пентенфосфоний хлорид. Гидролиз фосфоний хлорида достигается прибавлением 6 мл 50 %-го гидроксида натрия. Далее проводят флеш-перегонку реакционной смеси, сушку сульфатом магния и фракционную перегонку. Выход 6,0 г (52 % от теории). Чистота продукта 95 %.

Удобный метод синтеза 1-перфторалкилфосфонатов заключается в пиролизе 2-оксоалкилиден трифенилфосфониевых илидов (CXI). Реакция протекает по типу внутримолекулярной реакции Виттига [119]:



Общий метод синтеза 1-перфторалкилфосфонатов (CXI) [119]. Избыток перфтороацетилфторида (2,2 мл) пропускают через раствор трифенилфосфоний дифеноксифосфорилметилида (1,1 ммоль) в абсолютном бензоле (10 мл) при температуре реакционной смеси 50 °С. Затем перемешивают реакционную смесь при этой температуре еще 1 ч. Фильтруют осадок фосфониевой соли, растворитель упаривают. Остаток очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент хлористый метилен – петролейный эфир в соотношении 1:1). Получают почти с количественным выходом трифенилфосфоний перфторацилидифеноксифосфорилметилид, который пиролизуют в вакууме 10⁻³ гПа при температуре 220 °С. Пиролизат собирают в ловушку, охлажденную до -75 °С. После перегонки или кристаллизации получают перфторалкилфосфонаты.

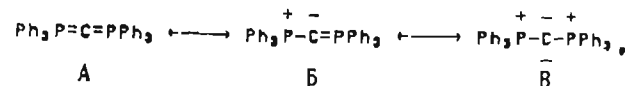
Строение С-фосфорзамещенных илидов исследовалось с помощью ЯМР ¹H-, ¹³C-, ³¹P-спектров, ИК-спектров, а также рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурный анализ бис-дифенилфосфинозамещенного илида (CXII) показал, что в кристаллическом состоянии существует химическая неэквивалентность группы R₂P. Химическая неэквивалентность, а также заторможенное вращение дифенилфосфиногрупп обнаружено в растворах с помощью спектров ЯМР ³¹P. Заторможенное вращение дифенилфосфиногрупп приписывается гош-эффекту свободных пар электронов у трехвалентного атома фосфора и у илидного атома углерода. В то же время у 1,1-бис(дифенилфосфино)этилена (CXIII) аналогичная конфигурация дифенилфосфиногрупп относительно плоскости молекулы существует только в кристаллах и отсутствует в растворах, где даже при -75 °С неэквивалентность Ph₂P-групп в спектре ЯМР ³¹P отсутствует [120, 121]:



5.1.5.3. КАРБОДИФОСФОРАНЫ

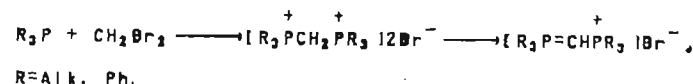
Особую группу илидов фосфора образуют карбодифосфораны. Эти илиды отличаются от других фосфорилидов тем, что имеют на α-атоме углерода два, а не один отрицательный заряд. Являясь дикарбаниолами эти соединения проявляют высокую основность, нуклеофильность, своеобразные химиче-

ские свойства. По своему электронному строению и химическим свойствам карбодифосфораны не имеют ничего общего с алленами. Преобладающий вклад в основное состояние карбодифосфоранов вносит дилидная структура (B) [122]:



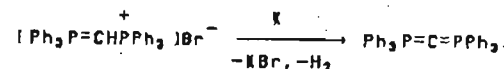
Мы употребляем укоренившееся в химической литературе название карбодифосфораны, которое соответствует не отражающей истинного строения соединений структуре A. Правильнее было бы их называть бис-фосфоний метандииды в соответствии с доминирующей структурой B. Однако это название не так удобно как первое и поэтому не применяется.

Получают карбодифосфораны дегидрогалогенированием илидфосфониевых солей. Например, нагревание третичных фосфинов с дибромметаном ведет к образованию метилен-бис-фосфониевых солей, представляющих собой очень сильные двухосновные SH-кислоты, легко дегидрогалогенирующиеся при действии слабых оснований с образованием илид-фосфониевых солей [123]:



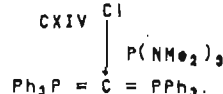
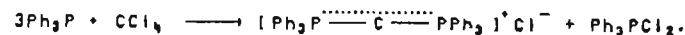
Отрыв второго протона от α-углерода осуществляется труднее и достигается при взаимодействии илид-фосфониевых солей с сильными дегидрогалогенирующими реагентами (амид натрия, бутиллитий). Карбодифосфораны образуются в виде термически устойчивых бесцветных кристаллических веществ или перегоняющихся в вакууме жидкостей.

Действие горячего раствора калия в диметиловом эфире гликоля на бромистый бис(трифенилфосфоний)метилид ведет к образованию гексафенилкарбодифосфорана [124]:

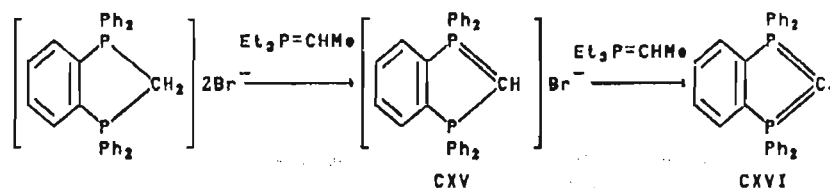


Гексафенилкарбодифосфоран [124]. Быстро прибавляют под азотом 12,4 (0,02 моль) бромистого бис(трифенилфосфоний)метилида к интенсивно перемешиваемой суспензии 1,0 г мелкодисперсного калия в 150 мл диглима. Реакционная смесь приобретает желтый цвет, выделяется газ. Перемешивают 45 мин, фильтруют горячий раствор для отделения бромистого калия. Упаривают в вакууме приблизительно 60 мл растворителя, оставляют раствор кристаллизоваться. Выход 7,4 г (70 %), т. пл. 216–218 °С.

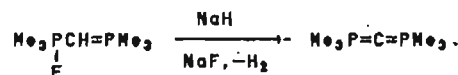
Удобный метод синтеза гексафенилкарбодифосфорана предложен Апте-лем. Трифенилфосфин вводят в реакцию с четыреххлористым углеродом, что дает илид-фосфониевую соль (CXIV), которая легко дегалогенируется трис(диметиламино)фосфином с образованием карбодифосфорана [125]:



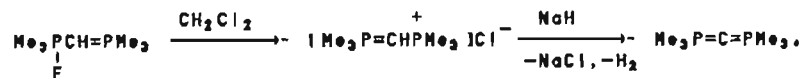
Обработка циклических бис-фосфониевых солей основанием (аммиаком или бутиллитием) дает илидфосфониевые соли (CXV), которые удаётся депротонировать при помощи триэтилфосфоний этилида. В результате получают пятичленный циклический карбодифосфоран (CXVI), который был выделен при -40°C в виде желтого кристаллического вещества. Выше -30°C карбодифосфоран (CXVI) — неустойчив [126]:



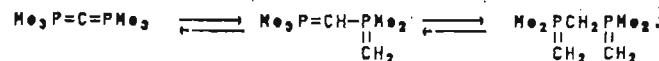
Нагревание триметилфосфоний триметилфторфосфоранметилада с гидридом натрия ведет к образованию с выходом 92 % гексаметилкарбодифосфорана, представляющего собой бесцветную перегоняющуюся жидкость (т. кип. 41°C (0,1 гПа)). Дегидрофторирование илидфосфорана может быть также осуществлено действием бутиллития [86, 127, 128]:



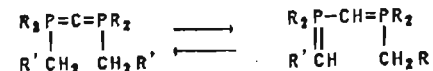
Предлагается обменивать атом фтора илид-фосфорана на атом хлора при помощи хлористого метилена и полученную илид-фосфониевую соль нагревать до точки плавления с гидридом натрия. При этом выделяется водород и гексаметилкарбодифосфоран с высоким выходом отгоняется от реакционной смеси:



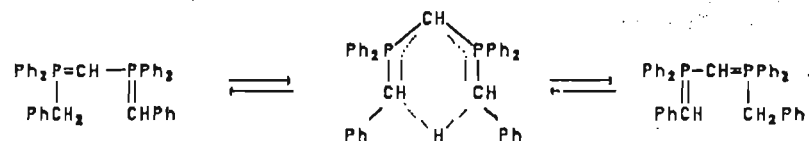
Карбодифосфораны, содержащие алкильные группы у атома фосфора, существуют как прототропные таутомеры, что было установлено Шмидбаумом [129] на основании температурной зависимости ЯМР ^1H -, ^{13}C -, и ^{31}P -спектров:



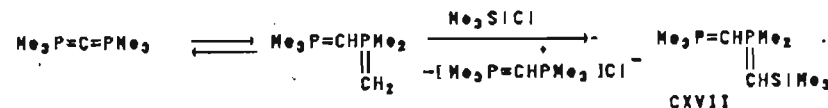
Положение прототропного таутомерного равновесия зависит от ацидирующего влияния заместителей. Электроноакцепторные заместители ($\text{R}=\text{Ph}$) смещают равновесие в сторону бис-илида, а электронодонорные ($\text{R}'=\text{Alk}$) — в сторону карбодифосфорана [129, 130]:



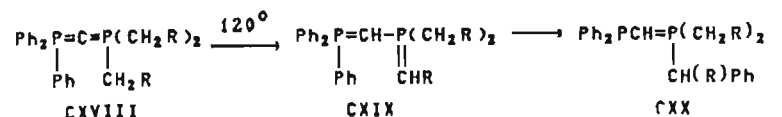
Предполагают, что прототропный обмен между таутомерами осуществляется внутримолекулярно через шестичленное переходное состояние [130]:



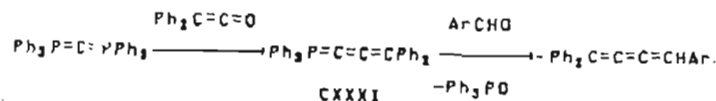
Реакция карбодифосфоранов с электрофилами может приводить к образованию продуктов замещения по центральному атому углерода или в боковую цепь (CXVII) [131]:



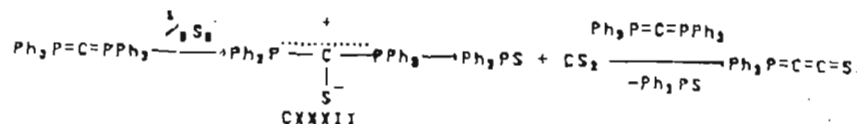
Алкилсодержащие карбодифосфораны, в отличие от гексафенилкарбодифосфорана, проявляют выраженную склонность к различным перегруппировкам, связанным с миграцией фенильных или алкильных групп. Так, несимметричные алкилсодержащие карбодифосфораны (CXVIII) при нагревании до 120°C через образование бис-илида (CXIX) в результате миграции фенильной группы от атома фосфора к илидиуму атому углерода превращаются в фосфинзамещенные илиды (CXX) [132, 133]:



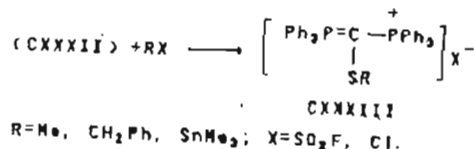
Илид-фосфониевые соли (CXXI), содержащие в узловом положении диметилметиленовую группу, неустойчивы и, вероятно, через четырехчленное переходное состояние (CXXII) изомеризуются в карбодифосфораны. В результате перегруппировки образуются менее стерически затрудненные молекулы [107]:



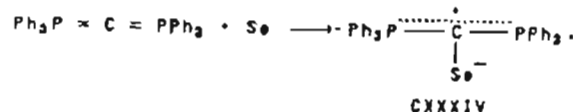
Гексафенилкарбодифосфоран присоединяет серу в тетрагидрофуране при -50°C с образованием бетайна (CXXXII), существующего в растворе 0°C и выделяющегося из него при -50°C в виде красного кристаллического вещества, но распадающегося при комнатной температуре с образованием кумуленгида. Предполагают, что при распаде бетайна образуется сероуглерод, который с гексафенилкарбодифосфораном дает кумуленгид [143]:



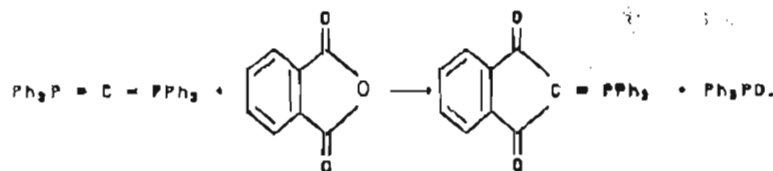
Бетайн (CXXXII) алкилируется сильными нуклеофилами по атому серы с образованием илтидфосфониевых солей (CXXXIII):



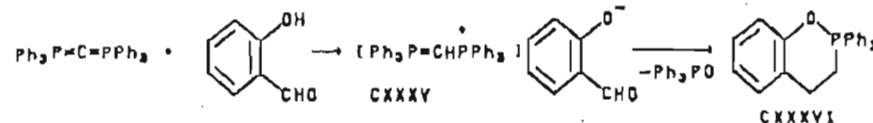
В то же время присоединение селена к гексафенилкарбодифосфорану приводит к образованию устойчивых при комнатной температуре бетайнов, строение которых доказали рентгеноструктурным анализом [143]:



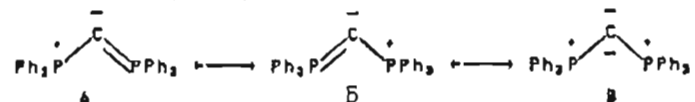
Реакция гексафенилкарбодифосфорана с ангидридами ароматических дикарбоновых кислот протекает с заменой ангидридного атома кислорода на илтидную функцию [137]:



С салициловым альдегидом гексафенилкарбодифосфоран дает шестичленный циклический оксафосфоран (CXXXVI). Такое направление реакции объясняется депротонированием салицилового альдегида и образованием илтидфосфониевого интермедиата (CXXXV) [144]:



Пристальное внимание привлекли структурные исследования карбодифосфоранов. Молекулярная структура гексаметилкарбодифосфорана в газовой фазе определена методом электронографии. Длина связи $\text{P}=\text{C}$ укорочена до $1,594(3) \text{ \AA}$, в то время как длина связи $\text{C}-\text{P}$ равна $1,814(3) \text{ \AA}$. Угол $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ равен $147,6(5)^\circ$, что сильно отличается от угла $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ в алленах близкого к 180° . Очевидно, центральный атом углерода карбодифосфоранов имеет гибридизацию типа sp^2 , а основное состояние карбодифосфоранов описывается каноническими структурами А, Б, В [145]:



Еще меньшее значение углов $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ в симметричном тетрафенилдиметилкарбодифосфоране и в циклическом карбодифосфоране, которые изучены с помощью рентгеноструктурного анализа. В кристаллическом состоянии эти углы соответственно равны $121,8(3)$ и $116,7(7)^\circ$. В диметилтетрафенилкарбодифосфоране связь $\text{P}=\text{C}$ ($1,648(4) \text{ \AA}$) имеет обычное значение, однако на $0,020-0,013 \text{ \AA}$ больше, чем аналогичные величины в гексафенилкарбодифосфоране. Фенильные циклы с атомами $\text{C}(9)$ и $\text{C}(9')$ параллельны и расстояние между ними составляет $3,28 \text{ \AA}$. В этой молекуле, по-видимому, из-за такого расположения фенильных групп валентные углы у фосфора различаются $\text{C}=\text{P}(3) 110,9(3)$; $\text{C}=\text{P}-\text{C}(9) 117,2(3)$; $\text{C}=\text{P}-\text{C}(\text{Me}) 117,2(3)^\circ$, а углы $(\text{Ph}) \text{C}-\text{P}-\text{C}(\text{Ph})$ и $(\text{P}) \text{C}-\text{P}-\text{C}(\text{Me})$ равны в среднем $103,2(6)^\circ$ [146, 147]:



Особенно детально исследовалась структура гексафенилкарбодифосфорана, который интересен своими триболоминесцентными свойствами [148]. Триболоминесценция заключается в способности вещества излучать свет при механическом воздействии (трении, давлении, разламывании кристаллов). Гексафенилкарбодифосфоран образует несколько полиморфных кристаллических форм. При медленном охлаждении ($12-48^\circ\text{C}$) растворов гексафенилкарбодифосфорана в диглиме выделяются крупные, не обладающие триболоминесцентными свойствами ромбические кристаллы. Микрокристаллические триболоминесцентные моноклинные кристаллы получают при быстром охлаждении диглимных растворов гексафенилкарбодифосфорана.

В элементарной ячейке моноклинной модификации имеются две независимые молекулы VI и VII. Триболоминесцентные кристаллы теряют при хранении это свойство [149]. Основные различия в молекулах моноклинной и ромбической модификации касаются величины валентного угла $P=C=P$, а также двухгранных углов $C-P-C$. В молекулах ромбической сингонии они составляют 25,0–27,5, моноклинной 5,5–8,3°. Рентгеноструктурный анализ различных полиморфных форм карбодифосфорана подтвердил, что триболоминесцентные кристаллы состоят из двух типов молекул VI и VII, различающихся величиной углов $P=C=P$, равных 130,1 (6) и 143,8 (6)° [150]. Величина угла $P=C=P$ в нетриболоминесцентных кристаллах 134,4° при комнатной и 131,7 (3)° при низкой температуре. Длины связей $C=P$ в триболоминесцентных полиморфных формах 1,633 (4) и 1,629 (3) Å, в нетриболоминесцентных кристаллах 1,610 и 1,635 (5) Å. Расстояние между атомами фосфора равно 2,961–3,097 Å [151] (табл. 2).

Таблица 2. Геометрические параметры карбодифосфоранов

Соединение	Расстояние			Угол $P-C-C$	Литература
	$C=P$	$P \dots P$	$P-C$		
$Ph_3P=C=PPh_3$	1,610*	2,968	1,853	134,4	[151]
Ромбическая форма	1,635 (5)**	2,984 (5)	1,831	131,7 (3)	
Моноклинная форма					
VI	1,633 (4)	2,961	1,837	130,1 (6)	[146]
VII	1,629 (3)	3,097	1,832	143,8 (6)	
$Ph_2P(Me)=C=P(Me)Ph_2$	1,648 (4)	2,88		121,8 (3)	[146]
$Ph_2P=C=PPh_2$	1,645 (12)			116,7 (7)	
$CH_2CH_2CH_2$					
$Me_3P=C=PMe_3^{***}$	1,594 (3)		1,814 (3)	147,6 (5)	[145]

* При комнатной температуре.

** При низкой температуре.

*** Определено методом дифракции электронов в газовой фазе.

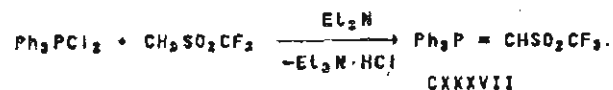
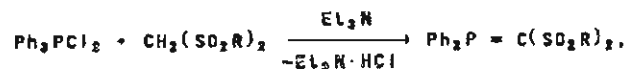
Из этих результатов был сделан вывод, что различная молекулярная геометрия и кристаллическая структура активных и неактивных триболоминесцентных форм является следствием чувствительности углов $P=C=P$ к упаковке в кристаллах.

5.1.6. ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ VI ГРУППЫ

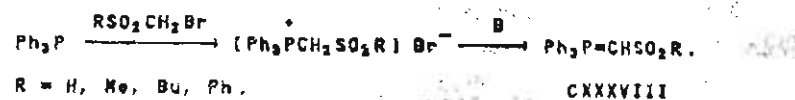
Фосфорилиды, содержащие у α -атома углерода элементы VI группы периодической системы, представлены главным образом С-сульфонилзамещенными представителями. Фосфорилиды, содержащие у илидного атома углерода двух- и четырехвалентную серу или атом кислорода, изучены меньше. Фосфорилиды, имеющие у карбаниона селен и теллур, исследованы мало.

5.1.6.1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

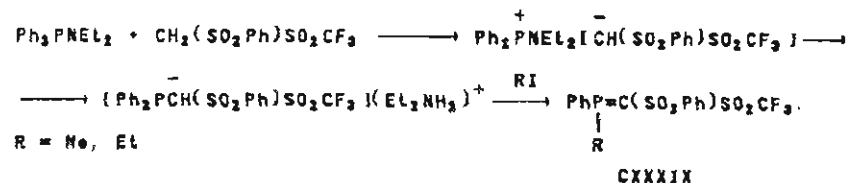
Наиболее простым методом синтеза сульфонильных илидов фосфора является реакция бис(сульфонил)метанов с трифенилдихлорфосфораном в присутствии триэтиламина. В связи с высокой СН-кислотностью метиленовой группы, содержащей два сильных электроноакцепторных заместителя, реакция протекает очень легко и приводит к образованию соответствующих илидов с хорошими выходами. Аналогично протекает реакция трифенилдихлорфосфорана с трифторсульфонилметаном, являющимся очень сильной СН-кислотой [152, 153]:



К образованию устойчивого фосфорилида (CXXXVIII) приводит и реакция трифенилфосфина с трифторметилсульфонилхлорметаном в присутствии триэтиламина [153]. Реакция алкил- и арил-бромметилсульфонов с триметилфосфином дает фосфониевые соли, которые превращаются в кристаллические илиды (CXXXVIII) после обработки основанием [154]:



Дифенилдиалкиламинофосфины легко реагируют с бис-сульфонилметанами с образованием протонированных по атому азота солей фосфония, алкилирование которых иодистым метилом или иодистым этилом протекает не по атому углерода, а по атому фосфора, вследствие чего с хорошим выходом образуются фосфорилиды (CXXXIX) [155]:



Образование содержащей связь С-Р фосфониевой соли объясняется высокой СН-кислотностью бис-сульфонилметана, вследствие чего легко прото-

Одним из наиболее распространенных способов получения сульфонилметилидов является реакция простых фосфорилидов с сульфонилгалогенидами [154, 156]. Вследствие стабилизирующего эффекта сульфонильной группы легко протекает реакция переилидирования. Взаимодействие фосфорилида с сульфонилгалогенидом осуществляется при соотношении реагентов 2:1 и дает кроме сульфонилметилида (CXL) также фосфониевую соль:

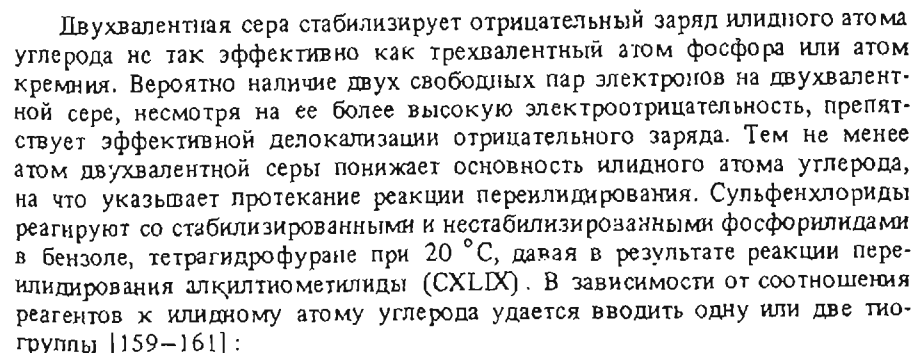
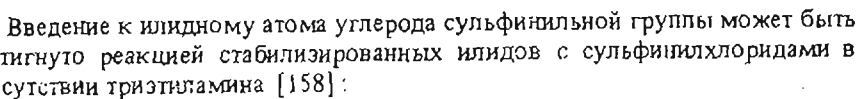
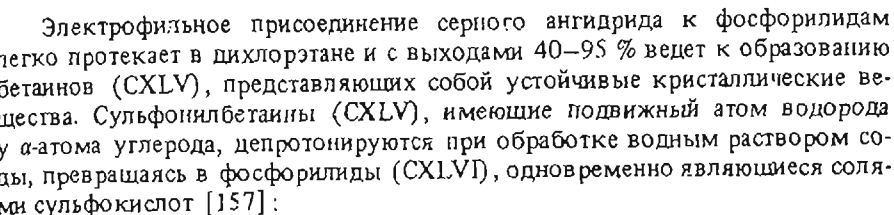

$$\text{RSO}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2} \text{RSO}_2^- [\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Cl}]^+ \xrightarrow{\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2} \text{Ph}_2\text{P}=\text{CHCl} + [\text{Ph}_3\text{PMe}]^+ \text{RSO}_2^-$$

CXLI

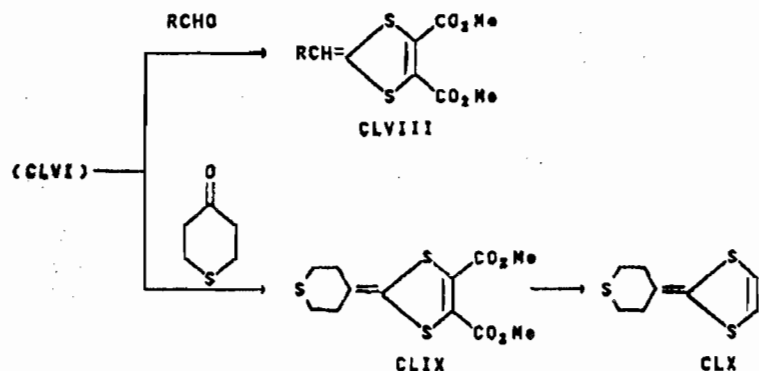
$$2\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Et} + \text{ArSO}_2\text{SAr} \longrightarrow \text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2 + [\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Et}]\text{ArSO}_2^-$$

$\text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$
 SAr

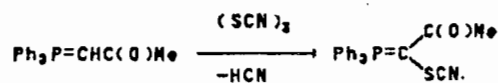
Основное влияние на строение образующихся при этом илидов оказывают заместители R^1 и R^2 . Выходы илидов в большинстве случаев высокие [156]:



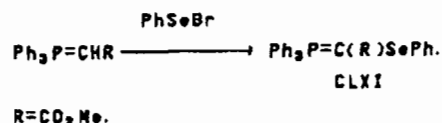
коактивного илида (CLVI), вступающего в реакцию Виттига с альдегидами и кетонами с образованием разнообразных дитиофульвенов (CLVIII). Реакцией илидов (CLVI) с 4-тиоциклогексаном получен с выходом 84 % фульвен (CLIX), который затем превратили в ранее труднодоступный π -донор (CLX):



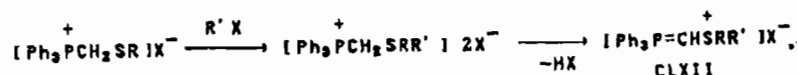
Реакцией фосфорилида с дитиоцианом получен с 65 % выходом трифенилфосфоний-2-оксо-1-тиоцианопропилд [169]:



Петрагнани и сотр. [170–173] в реакцию с трифенилфосфоний карбометоксиметилтидом ввели фенилселенбромид и получили С-селензамещенные илиды (CLXI):

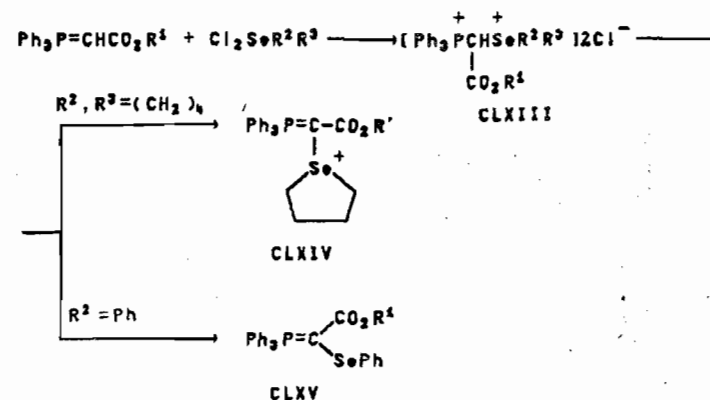


Алкилированием алкилтиометилтрифенилфосфониевой соли получена фосфоний-сульфониевая соль, дегидрохлорирование которой привело к образованию фосфоний-сульфониевой соли (CLXII) [174]:

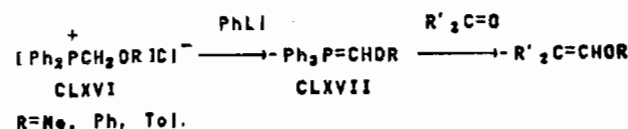


Реакция дихлорселенидов с трифенилфосфоний алкоксикарбонилметилидами приводит к фосфоний-селениевым илидам (CLXIV) или к С-селензамещенным илидам (CLXV). В то время как дифенилселендихлорид дает С-селензамещенные илиды (CLXV), реакция с циклическими алкилдихлорселенидами приводит к образованию солей (CLXIV). По-видимому, реакция

протекает через стадию образования фосфоний-селениевых солей (CLXIII). Когда в исходном дихлорилиде с атомами селена связаны две алкильные группы, бис-соли устойчивы к расщеплению анионом хлора и под действием избытка фосфора превращаются в стабильные илид-иониевые соли (CLXIV). Если же у атома селена находится фенильная или алкильная группы, то отщепляется галоидный алкил и образуется илид (CLXV) [175, 176]:

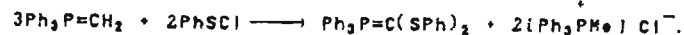
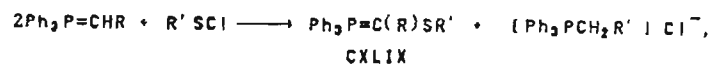


Имеющие важное препаративное значение илиды фосфора с алкоксильными или ароксильными группами у атома углерода группы $\text{P}=\text{C}$ обычно получают солевым методом. Обработка суспензии тонкоизмельченной фосфониевой соли (CXXXIV) в атмосфере азота фениллитием в эфире дает ярко-красный раствор (CXXXV), который легко вступает во взаимодействие с альдегидами и кетонами с образованием винилэфиров [167, 177]:

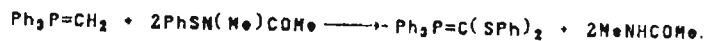
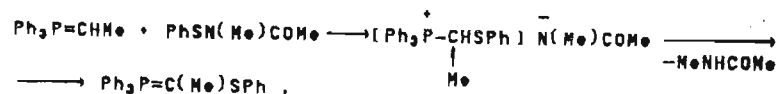


Трифенилфосфоний α -метоксиэтилид получают реакцией трифенилфосфина с α -хлорэтилметилловым эфиром в бензоле, суспендированием фосфониевой соли (CLXVIII) в диметоксигане в атмосфере азота при -40°C и перемешиванием с *трет*-бутилатом калия в течение 5 мин. При этом получается красный раствор неустойчивого высокореакционноспособного илида (CLXIX), который легко олефинирует как альдегиды, так и кетоны [178]:

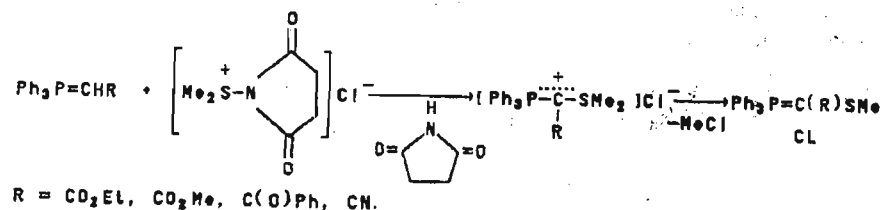




Фенилтиогруппу к илидному атому углерода удобно вводить при помощи N-метил-N-фенилтиоацетамида. Реакцию проводят в ТГФ при комнатной температуре [162]:

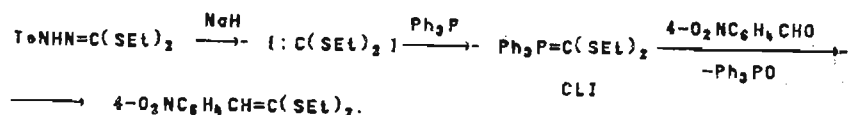


Эффективным способом получения илидов с тиоалкильной группой у α-атома углерода (CCL) является также реакция фосфорилидов с диметилсукцинимидосульфоний хлоридом [169]:

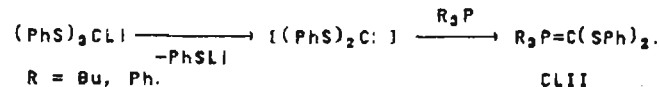


Трифенилфосфоний 1-метилтиоалкилиды (CL). К раствору 2,7 г (20 ммоль) N-хлорсукцинимид в 50 мл безводного дихлорметана при перемешивании и 0 °С прибавляют 1,3 г (20 ммоль) диметилсульфида. Через 10 мин прибавляют по каплям раствор 20 ммоль триметилфосфонийалкилида. Сразу выделяется осадок, свидетельствующий о завершении реакции. Осадок фильтруют, дихлорметановый раствор упаривают на водоструйном насосе, остаток растворяют при кипячении в 50 мл ТГФ или диоксана. В результате ранее полученный продукт полностью растворяется. Затем раствор упаривают при 20 °С, остаток несколько раз промывают водой и сушат в вакуум-экситаторе над оксидом фосфора. Выходы 29–52 %.

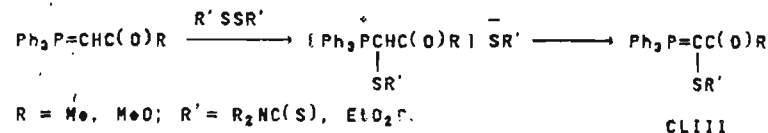
Сообщалось о синтезе илида с двумя тиоалкильными группами у атома углерода (CLV) реакцией трифенилфосфина с дитиокарбеном. Тозилгидразон в присутствии гидроксида натрия распадается с образованием карбена, который улавливали трифенилфосфином, что даёт желтую суспензию илида, вступающего в реакцию с n-нитробензальдегидом с образованием олефина с выходом 71 % [164]:



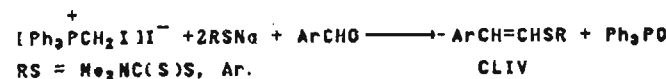
Зеебах [165] обнаружил, что третичные фосфины при взаимодействии с трис(фенилтио)метилитием образуют фосфоний бис(фенилтио)метилиды (CLII), которые выделяли в виде кристаллических соединений. Вероятно реакция протекает через образование карбена [165, 166]:



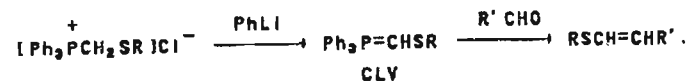
Реакция фосфорилидов с дисульфидами в бензоле даёт C-тиоалкильные илиды (CLIII) с выходами около 90 % [160, 163]:



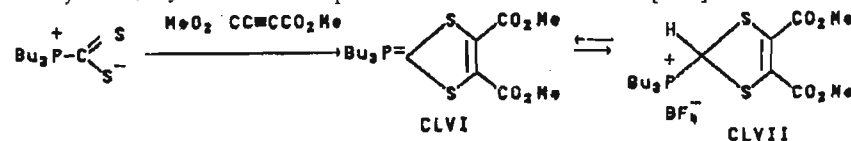
При взаимодействии иодсодержащих фосфониевых солей с тиофенолятами натрия или с натриевыми солями дитиокарбонатов солей генерируются фосфорилиды, вступающие в момент образования в реакцию Виттига с альдегидами с образованием винилсульфидов (CLIV) [161]:



Наиболее распространенным методом синтеза илидов (CLV), содержащих тиоалкильные или тиоарильные группы у атома углерода группы $\text{P}=\text{C}$, является дегидрогалогенирование фосфониевых солей. Синтезированные этим методом илиды (CLV) обычно используют без выделения из реакционных растворов как реагенты в реакции Виттига [160]:

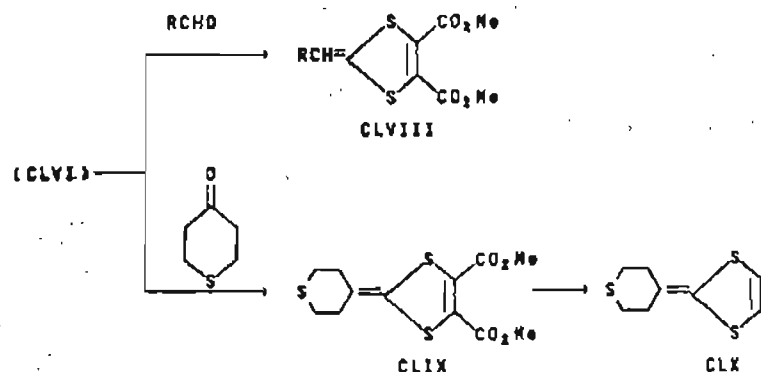


Аддукт трибутилфосфина с сероуглеродом присоединяет диметилловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты с образованием циклического илида (CLVI), действие на который борфтористоводородной кислоты даёт соль (CLVII) в виде устойчивого кристаллического вещества [168]:

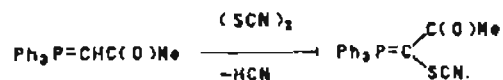


Реакция фосфониевой соли (CLVII) с альдегидами в присутствии триэтиламина с высоким выходом даёт дитиофульвены. Фосфониевая соль (CLVII) при взаимодействии с бутиллитием даёт красный раствор высо-

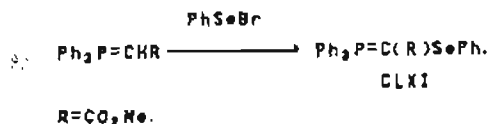
коактивного иллада (CLVI), вступающего в реакцию Виттига с альдегидами и кетонами с образованием разнообразных дитиофульвенов (CLVIII). Реакцией илладов (CLVI) с 4-тиоциклогексаном получен с выходом 84 % фульвен (CLIX), который затем превратили в ранее труднодоступный п-донор (CLX):



Реакцией фосфониида с дитиоцианом получен с 65 % выходом трифенилфосфоний-2-оксо-1-тиоцианопропилид [169]:



Петрагнани и сотр. [170–173] в реакцию с трифенилфосфоний карбометоксиметилидом ввели фенилселенбромид и получили С-селензамещенные иллады (CLXI):

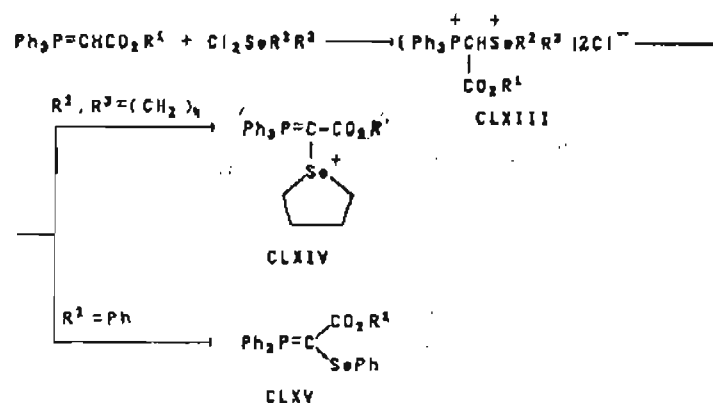


Алкилированием алкилтиометилтрифенилфосфониевой соли получена фосфоний-сульфониевая соль, дегидрохлорирование которой привело к образованию фосфоний-сульфониевой соли (CLXII) [174]:

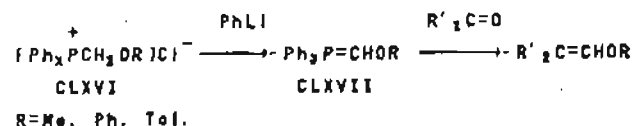


Реакция дихлорселенидов с трифенилфосфоний алкоксикарбонилметилидами приводит к фосфоний-селениевым илладам (CLXIV) или к С-селензамещенным илладам (CLXV). В то время как дифенилселендихлорид дает С-селензамещенные иллады (CLXV), реакция с циклическими алкилдихлорселенидами приводит к образованию солей (CLXIV). По-видимому, реакция

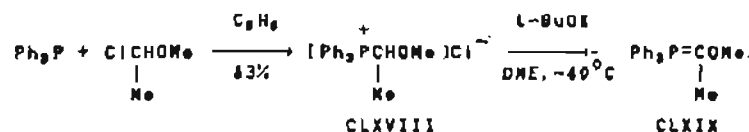
протекает через стадию образования фосфоний-селениевых солей (CLXIII). Когда в исходном дихлорилиде с атомами селена связаны две алкильные группы, бис-соли устойчивы к расщеплению анионом хлора и под действием избытка фосфорана превращаются в стабильные иллад-иониевые соли (CLXIV). Если же у атома селена находится фенильная или алкильная группы, то отщепляется галоидный алкил и образуется иллад (CLXV) [175, 176]:



Имеющие важное препаративное значение иллады фосфора с алкоксильными или ароксильными группами у атома углерода группы $\text{P}=\text{C}$ обычно получают солевым методом. Обработка суспензии тонкоизмельченной фосфониевой соли (СХХХIV) в атмосфере азота фениллитием в эфире дает ярко-красный раствор (СХХХV), который легко вступает во взаимодействие с альдегидами и кетонами с образованием винилэфиров [167, 177]:

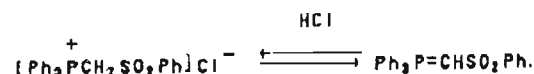


Трифенилфосфоний α-метоксизтилид получают реакцией трифенилфосфина с α-хлорэтилметиловым эфиром в бензоле, суспендированием фосфониевой соли (CLXVIII) в диметоксигексане в атмосфере азота при -40°C и перемешиванием с трет-бутилатом калия в течение 5 мин. При этом получается красный раствор неустойчивого высокореакционноспособного иллада (CLXIX), который легко олефинирует как альдегиды, так и кетоны [178]:



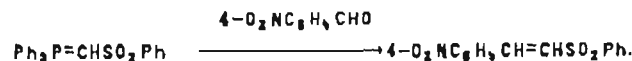
С-Сульфонилзамещенные илиды отличаются высокой термической устойчивостью. Обычно это бесцветные кристаллические вещества с высокими температурами плавления. Илиды с атомами кислорода или двухвалентной серы у α -атома углерода нестабильны и их обычно вводят в реакцию Виттига без выделения из реакционных растворов.

С-сульфонилзамещенные фосфорилиды являются высокостабилизированными карбанионами, на что указывает высокая CH -кислотность С-сульфонилзамещенных фосфониевых солей, которые превращаются в илиды при взаимодействии с такими слабыми основаниями как водный раствор соды или триэтиламин. В свою очередь при действии кислот на С-сульфонилзамещенные илиды исходные фосфониевые соли могут быть регенированы:



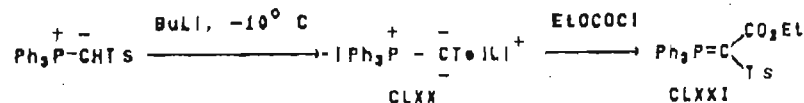
Строение трифенилфосфоний сульфонилметилов исследовали с помощью ИК-, ЯМР-спектров и рентгеноструктурного анализа (см. главу 3).

В связи с эффективной стабилизацией отрицательного заряда карбаниона сульфонильные фосфорилиды проявляют низкую нуклеофильность по отношению к карбонильным соединениям. Они реагируют только с альдегидами и не реагируют с кетонами:

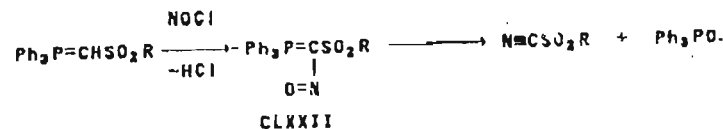


Трифенилфосфоний бис-сульфонил-метилов в реакцию с карбонильными соединениями не вступают.

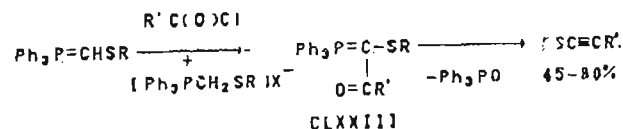
Благодаря сильному электроноакцепторному влиянию трифенилфосфониевой и сульфониевой групп атом водорода у α -атома углерода С-сульфонилзамещенных илидов подвижен и легко может быть замещен при действии бутиллития с образованием дикарбаниона (CLXX), обладающего высокой нуклеофильностью. Реакцией дикарбаниона (CLXX) с хлорогормонным эфиром получен илид (CLXXI), содержащий этоксикарбонильную группу [154]:



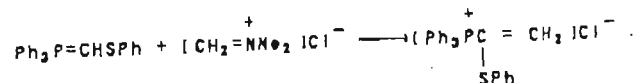
Атом водорода при α -атоме углерода фосфониевых илидов легко замещается на нитрогруппу при взаимодействии с нитрозилхлоридом в пиридине. Образующийся при этом фосфорилид (CLXXII) неустойчив и по типу внутримолекулярной реакции Виттига превращается в сульфонилианид [154, 180]:



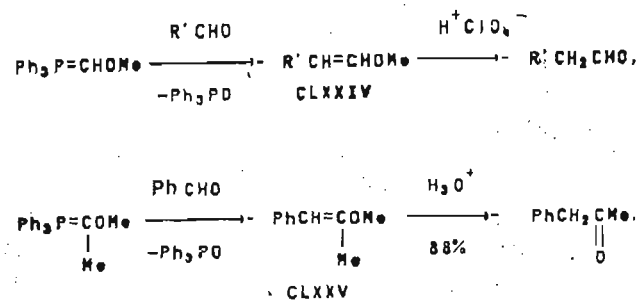
С-S-замещенные илиды реагируют с ацилхлоридами, давая в результате реакции переилидирования соответствующие ацилметилов (CLXXIII), нагревание которых в вакууме (0,6 ГПа) при 230°C с хорошими выходами ведет к образованию тиацетиленов. Элиминирование трифенилфосфиноксида от илидов протекает в результате внутримолекулярной реакции Виттига [177]:



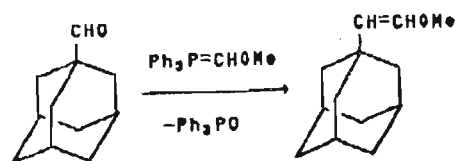
1-Замещенные винилфосфониевые соли получены реакцией иминиевых солей с фенилтиометилидом и использованы для синтеза циклопентадиенов [173]:



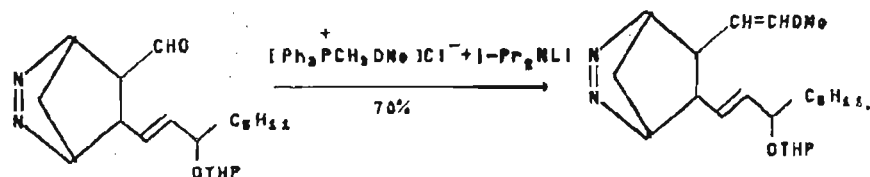
Фосфорилиды с тиаалкильными, алкоксильными или ароксильными группами у атома углерода группы $\text{P}=\text{C}$ являются высокоактивными реагентами, легко вступающими в реакцию Виттига с различными карбонильными соединениями. Особенно важное препаративное значение имеют илиды с алкоксильными группами у илидного атома углерода. Эти илиды олефинируют альдегиды, кетоны, циклические кетоны, давая с высокими выходами виниловые эфиры (CLXIV) или эфиры енолов (CLXV). Гидролиз виниловых эфиров (CLXIV) дает соответствующие альдегиды, а гидролиз эфиров енолов (CLXV) ведет с высокими выходами к образованию кетонов [181, 182]:



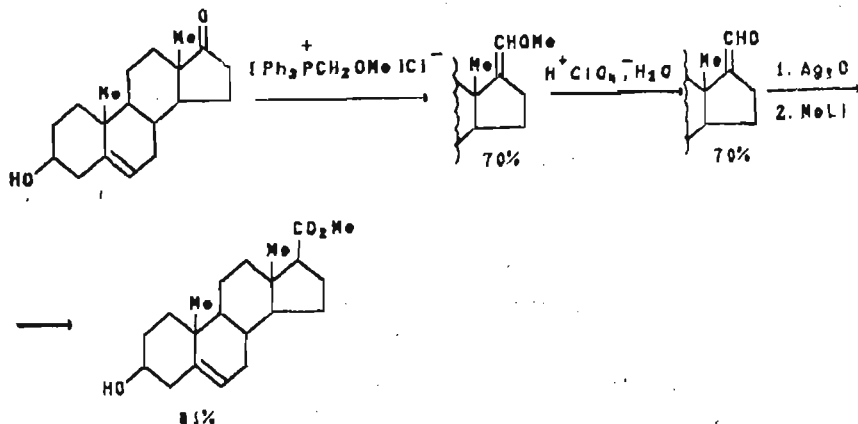
Отличающийся высокой активностью трифенилфосфоний метоксимеридил легко вступает в реакцию Виттига со стерически затрудненными карбонильными соединениями. Например, он легко олефинирует 1-адамантанальдегид в эфире при -40°C [183]:



Дегидрохлорирование α -метоксисилфониевых солей, как показано Кори и сопр. [184], гладко протекает при помощи диизопрпиламида лития. Илиды, полученные таким образом, применяли для синтеза 9,11-азааналогов простагландинэндопероксида PGH_2 [184]:

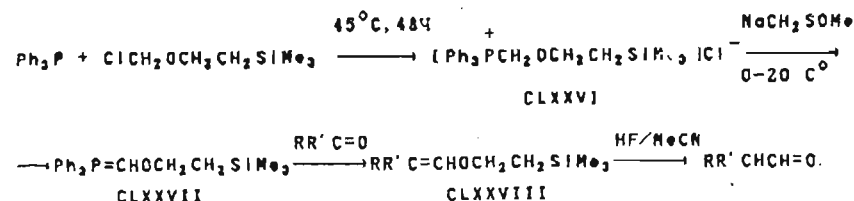


Данишевский и сопр. [185] разработали простой способ получения Pregnolona реакцией андростенолона с С-кислородсодержащим илидом. Дегидрогалогенирование метоксиметилтрифенилфосфониевой соли осуществляли при помощи гидрида натрия в диметилсульфоксиде:



Образующиеся в результате реакций карбонильных соединений с метоксиметилидом и гидролиза, альдегиды можно затем еще раз вводить в реакцию Виттига с триметилфосфоний метоксиметилидом, что позволяет последовательно наращивать углеводородную цепь [186]. Недавно для этой

цели были предложены кремнийсодержащие α -алкоксиметил:ды (CLXXVI), являющиеся переносчиками альдегидного углерода. Фосфониевая соль (CLXXVI), которую получают реакцией трифенилфосфина с кремнийсодержащим α -хлорэтиловым эфиром, легко дегидрохлорируется при взаимодействии с гидритом натрия в ДМСО (димсолом натрия). Образующийся в результате фосфорилид (CLXXVI) вступает в реакцию Виттига с разнообразными карбонильными соединениями [187]:



Виниловые эфиры (CLXXVIII), образующиеся при взаимодействии илида (CLXXVII) с альдегидами и кетонами, превращают в альдегиды обработкой 5 %-м раствором фтористого водорода в ацетонитриле или при взаимодействии с хлорной кислотой. С помощью этого метода получены различные стероидные альдегиды [187].

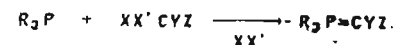
5.1.7. С-ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫЕ ФОСФОРИЛИДЫ

С-Галогензамещенные фосфорилиды фосфора широко используются для получения галогенолефинов, в частности фторолефинов, в связи с чем разработано несколько удобных методов их синтеза и детально изучены химические свойства.

С-Галогензамещенные фосфорилиды отличаются по своей устойчивости, в зависимости от природы заместителей, находящихся у илидного атома углерода. Содержащие электроноакцепторные заместители С-галогенилиды устойчивы, тогда как илиды, не содержащие таких заместителей неустойчивы и их, как правило, не удается выделить в чистом виде. Эти соединения получают различными методами и без выделения и очистки используют в реакции Виттига [188, 189].

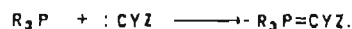
5.1.7.1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Способы получения моно- и дигалометилидов фосфора обычно основаны на взаимодействии третичного фосфина с каким-либо источником моно- или дигалометиленового фрагмента:

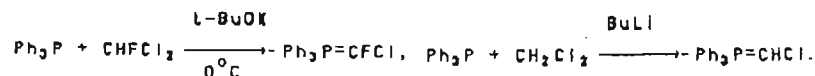


Таковыми источниками могут быть метилгалогениды, галоформы, тетрагалогенметаны, производные галогензамещенных уксусных кислот.

Присоединение дигалогенкарбенов и карбеноидов к третичным фосфинам является распространенным методом синтеза фосфорилидов с одним или двумя атомами галогена у углеродного атома:



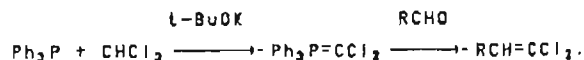
Карбены и карбеноиды получают любым доступным методом и затем вводят в реакцию с третичным фосфином. Одним из методов генерирования карбенов является обработка полигалогенметанов сильными основаниями [190—192]:



Зейферс и сотр. [193], а также Виттиг и Шлессер [194] предложили метод синтеза трифенилфосфоний хлорметилида приблизительно с 65 %-м выходом из хлористого метилена, *n*-бутиллития и трифенилфосфина.

Раствор трифенилфосфоний хлорметилида. К раствору 35 ммоль трифенилфосфина в 45 мл дихлорметана прибавляют по каплям при $-60^\circ C$ и перемешивании 40 ммоль бутиллития в 22 мл диэтилового эфира. Получают раствор илида, с которым проводят химические реакции.

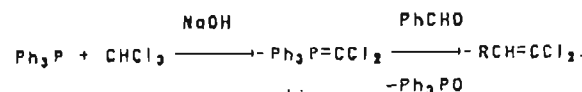
Дихлоркарбен генерируют из хлороформа и *трет*-бутилата калия в присутствии трифенилфосфина. При этом образуется желтая суспензия трифенилфосфоний дихлорметилида, который используют без выделения из реакционной смеси для превращения альдегидов в дихлоралкены по реакции Виттига [190]:



Трифенилфосфоний дихлорметилид [190]. К избытку *трет*-бутанола прибавляют 0,5 моль калия, затем, после завершения реакции, удаляют избыток *трет*-бутанола в вакууме. Полученную суспензию охлаждают до $0-5^\circ C$, добавляют 0,5 моль трифенилфосфина и к хорошо перемешиваемой смеси прибавляют раствор 0,5 моль хлороформа в гептане. Получают суспензию илида в гептане, затем при $0-10^\circ C$ в несколько приемов прибавляют *л*-нитробензальдегид к энергично перемешиваемой смеси, осуществляя контроль реакции по тонкослойной хроматографии. Удаляют выделившийся трифенилфосфиноксид, фильтрат упаривают, остаток кристаллизуют из метанола. Для отделения примеси трифенилфосфина к продукту прибавляют хлорную ртуть в абсолютном этаноле. Нерастворимый комплекс хлорной ртути и трифенилфосфина отделяют, растворитель упаривают, остаток кристаллизуют.

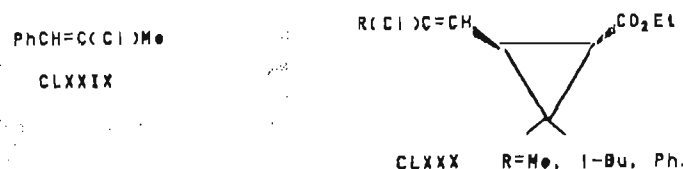
Трифенилфосфоний дихлорметилид удобно получать, генерируя дихлоркарбен из хлороформа и 50 %-й водной щелочи в двухфазной среде в присутствии катализатора межфазного перехода (триэтилбензиламмоний хлорида —

ТЭБА). Этим методом, в частности, был получен с удовлетворительным выходом β,β -дихлорстирол [195]:

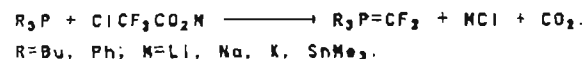


β,β -Дихлорстирол [195]. К смеси 13,1 г (0,05 моль) трифенилфосфина, 5,3 г (0,05 моль) бензальдегида и 0,23 г (0,001 моль) ТЭБА в 60 мл хлороформа прибавляют раствор 20 г (0,5 моль) гидроксида натрия в 20 мл воды и энергично перемешивают при $60^\circ C$ в течение 2 ч. Смесь приобретает светло-коричневую окраску. После охлаждения раствора до $20^\circ C$ прибавляют 20 мл воды и органическую фазу отделяют. Водный слой экстрагируют два раза по 100 мл хлороформа. Экстракты объединяют, промывают 50 мл воды, высушивают сульфатом натрия, упаривают в вакууме. К остатку прибавляют 100 мл эфира и отделяют трифенилфосфиноксид. Эфирный раствор упаривают, остаток очищают флеш-хроматографией (элюент — смесь гексана с этилацетатом в соотношении 3:1). Выход 4 г (47 %).

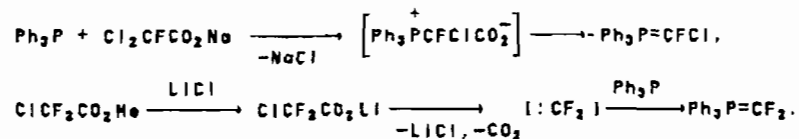
Перемешиванием бензольного раствора β,β -дихлордиметилсульфида с трифенилфосфином, каталитическим количеством ТЭБА и бензальдегидом или этиловым эфиром *транс*-карональдегида при комнатной температуре в течение 1,5 ч с 40 %-м водным раствором гидроксида натрия с хорошими выходами получены β -метилтио, β -хлорстирол (CLXXXIX), а также алкены (CLXXX) [196, 197]:



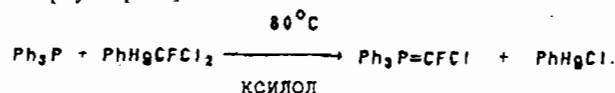
Декарбоксилирование солей тригалогенуксусных кислот является методом генерирования дигалогенкарбенов, которые могут быть перехвачены третичными фосфинами с образованием соответствующих фосфорилидов [198—204]:



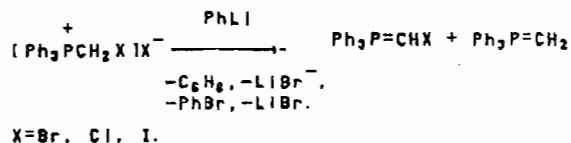
Предполагают, что тригалогенацетат подобно тетрагалогенметанам образует бетаин (CLXXXI), который, декарбоксилируясь, дает дигалогенметирид [191, 192, 198]. Впрочем, не исключается и "карбеновый" механизм. Например, реакция трифенилфосфина с метиловым эфиром дифторхлоруксусной кислоты в присутствии хлорида лития, которая дает трифенилфосфоний дифторметирид, по-видимому, протекает через дифторкарбен. В присутствии трифенилфосфина разложение метилдифторацетата не ускоряется [203, 205]:



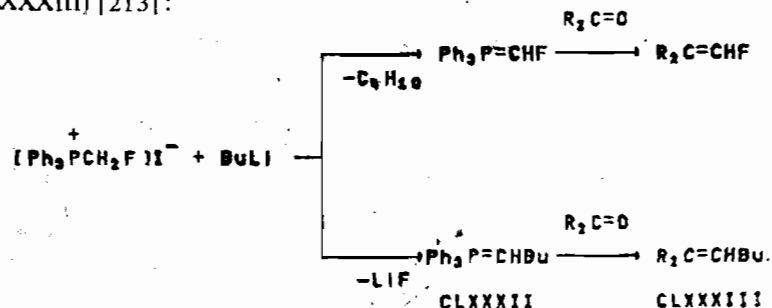
Трифенилфосфоний фторхлорметилид образуется при нагревании трифенилфосфина с таким обычным источником фторхлоркарбена, как фтордихлорметилфенилртуть [206]:



Дегидрогалогенирование галогенметилтрифенилфосфониевых солей является распространенным методом синтеза С-галогензамещенных фосфорилидов, однако часто осложняется протеканием побочных процессов [194, 207, 208]. Литийорганические соединения, особенно такие активные, как бутил- или фениллитий, не только депротонируют фосфониевую соль, но и обменивают атом галогена на литий, вследствие чего получается смесь, как минимум, из двух илидов и затем, после реакции с карбонильным соединением, смесь из двух олефинов — содержащего и не содержащего атом галогена. Найдено, что степень чувствительности к атаке литийорганического соединения на атом галогена увеличивается в ряду $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. По этой причине дегидрогалогенирование иодметилтрифенилфосфоний иодида фениллитием дает до 70 % трифенилфосфоний метилица и только 30 % иодметилида [209]:

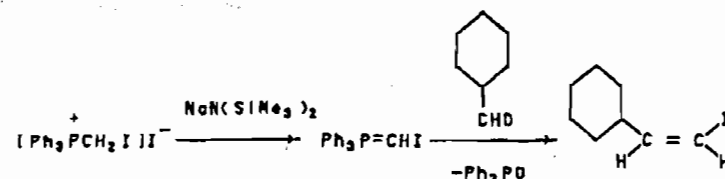


В некоторых случаях дегидрогалогенирование галогенметилфосфониевых солей сопровождается замещением атома галогена на бутильную группу, вследствие чего образуется трифенилфосфоний пентилид (CLXXXII) и среди продуктов реакции Виттига обнаруживается бутилзамещенный олефин (CLXXXIII) [213]:



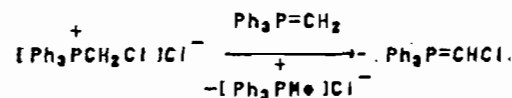
Замена бутиллития и фениллития на стерически затрудненный бис(триметилсилил)амид натрия позволяет почти полностью избежать дегалогенирования фосфониевой соли.

Старк и Жао установили, что реакция иодметилтрифенилфосфоний иодида с бис(триметилсилил)амидом натрия в ТГФ при $-60 \div -70^\circ\text{C}$ в присутствии циклогексанкарбоксальдегида дает 71 % Z-2-иодэтил циклогексана [210]:



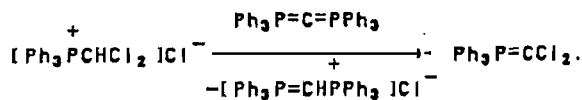
2-Иодэтилциклогексан. К суспензии 0,55 г (0,001 моль) иодметилтрифенилфосфоний иодида в 2,3 мл ТГФ при комнатной температуре медленно добавляют 1 мл 1 н. раствора бис(триметилсилил)амида натрия в ТГФ. Перемешивают 1 мин, охлаждают до -60°C и прибавляют 0,3 мл ГМФА. Охлаждают реакционную смесь до -78°C и прибавляют 0,1 мл (0,0008 моль) циклогексанкарбоксальдегида. Затем охлаждение убирают, перемешивают 0,5 ч и к реакционной смеси прибавляют 20 мл гексана. Отфильтровывают осадок, растворитель упаривают, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем. Выход 71 %, соотношение Z- и E-изомеров 15,1:1.

Использование вместо литийорганических соединений таких дегидрогалогенирующих реагентов, как нестабилизированные фосфорилиды, позволяет осуществить дегидрогалогенирование галогеналкилфосфониевых солей без побочных процессов. Реакция переилидирования галогенметилфосфониевых солей с триметилфосфоний метилидом протекает гладко и дает с высокими выходами чистые трифенилфосфоний галогенметилиды [211]:

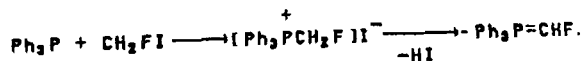


Трифенилфосфоний хлорметилид. Прибавляют 13,8 г (0,05 моль) трифенилфосфоний метилида к 21 г (0,06 моль) хлорметилтрифенилфосфоний хлорида в 300 мл безводного ТГФ. Перемешивают 20–30 мин, затем осадок соли фильтруют и растворитель упаривают. В остатке получают окрашенные в оранжевый цвет кристаллы ила, которые очищают кристаллизацией из ТГФ. Выход 10,9 г (70 %), т. разл. $95-98^\circ\text{C}$.

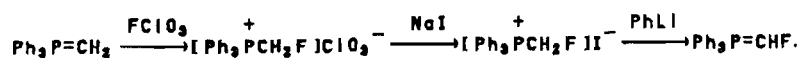
Предложен улучшенный способ получения трифенилфосфоний дихлорметилида. Дегидрохлорирование дихлорметилтрифенилфосфоний хлорида гладко протекает при взаимодействии с гексафенилкарбодифосфораном в растворителе, который не способен протонировать сильноосновный илид. Метод позволяет выделять дихлорметилид в индивидуальном состоянии [211, 212]:



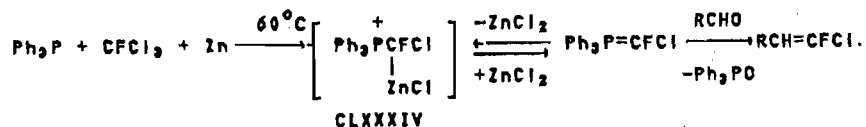
Иодгалогенметаны легко алкилируют трифенилфосфин с образованием устойчивых фосфониевых солей, дегидрогалогенирование которых ведет к образованию С-галогензамещенных фосфорилидов. Удобными дегидрогалогенирующими реагентами в этом случае являются бутиллитий, диизопропил-амид лития, трет-бутилат калия [213–215]:



Аналогичную фосфониевую соль можно получить фторированием трифенилфосфоний метилица. Последующее дегидрогалогенирование фосфониевой соли дает фторметилиц, который используют как олефинирующий реагент для получения винилфторидов [216]:



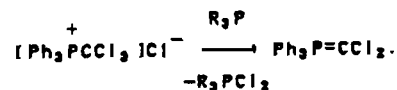
Тригалогенметилфосфониевые соли удается дегалогенировать действием различных металлов, в частности цинка. При этом образуется квазикомплексное металлорганическое соединение (CLXXXIV), которое может быть выделено из реакционного раствора. При действии на этот комплекс карбонильным соединением протекает реакция Виттига [217]:



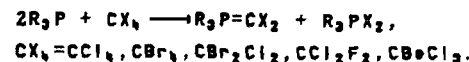
Из трифенилфосфина и дийодфторметана образуется устойчивый иодид иодфторметилтрифенилфосфония, который при действии цинк-медной пары дает трифенилфосфоний фторметилиц [213, 214]:



Удобным способом получения галогенметилиц является дегалогенирование полигалогенметилфосфониевых солей третичными фосфинами [218]:

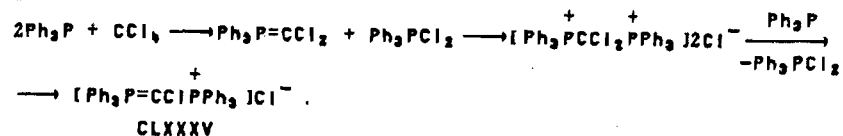


Часто трифенилфосфоний дигалогенметилицы получают при непосредственном взаимодействии тетрагалогенметанов с 2 экв. третичного фосфина [219]:



Трифенилфосфоний дибромметилиц. При хорошем перемешивании прибавляют 26,2 г (0,1 моль) трифенилфосфина к раствору 16,6 г (0,05 моль) четырехбромистого углерода в 250 мл дихлорметана, поддерживая температуру реакционной смеси ниже 0 °С. Получают окрашенный в ярко-оранжевый цвет раствор, который пригоден для олефинирования карбонильных соединений. При добавлении в раствор 5,3 г (0,05 моль) бензальдегида получают 11,0 г (84 %) 1,1-дибромстирола.

Образующиеся в результате реакции трифенилфосфина с тетрагалогенидом метана илиды способны взаимодействовать с хлортрифенилфосфоний хлоридом с образованием илид-фосфониевых солей (CLXXXV) [220]:



Реакция трифенилфосфина с дибромдифторметаном дает устойчивый бромдифторметилтрифенилфосфоний бромид [221], тогда как фтортрихлорметан с трифенилфосфином соответствующей фосфониевой соли не образует [217].

Следует отметить, что в результате реакции илиды могут непосредственно не образовываться. Так, в результате кипячения в течение 6 ч в ацетонитриле эквимолекулярных количеств трифенилфосфина и бромистого бромдифторметилтрифенилфосфония в реакционной смеси обнаружена только исходная соль фосфония, а илид не найден. В то же время при добавлении в реакционную среду карбонильного соединения гладко протекает реакция Виттига. Вероятно, реакция трифенилфосфина с фосфониевой солью имеет обратимый характер, причем равновесие смещено в сторону исходной фосфониевой соли. В присутствии карбонильного соединения протекает реакция Виттига с илидом, содержащимся в незначительной концентрации, вследствие чего равновесие смещается в сторону продуктов олефинирования [188, 292].

Удобным способом получения С-галогензамещенных фосфорилидов (CLXXXV) является реакция фосфорилидов, имеющих атомы водорода у илидного атома углерода, с галогенами, вследствие чего возможна реакция переилидирования образующейся фосфониевой соли с исходным илидом. В связи с тем, что электроноакцепторный атом галогена понижает основность илидов, реакция переилидирования протекает легко. Реакцию проводят при соотношении реагентов 2:1, хотя в случае стабилизированных электроноакцепторными заместителями фосфорилидов дегидрохлорирование промежуточной фосфониевой соли можно осуществить при помощи триэтиламина [223]. Кроме хлора и брома используют также фенилиодиддихлорид [224], хлорамин Т [225]:



Иногда удобно галогенировать нестабилизированные фосфорилиды при помощи пергалогторалканов. В результате реакции региоселективно и с высоким выходом образуются α -галогеналкилфосфоэиевые соли, которые используют для синтеза галогенолефинов. Дегидрогалогенирование фосфоэиевых солей удается осуществить при помощи избытка исходного иллада [226]:

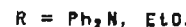

$$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}(\text{O})\text{R} \xrightarrow{\text{ArIX}_2 + \text{HBF}_4} \left[\begin{array}{c} \text{Ph}_3\text{P}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C}^+ \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{R} \end{array} \text{IAr} \right] \text{BF}_4^-$$

$\text{X}_2 = \text{O}, \text{F}_2 = (\text{OAc})_2$;
 $\text{R} = \text{EtO}, \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$;
 $\text{Ar} = \text{Ph}, 2\text{-MeC}_6\text{H}_4$.

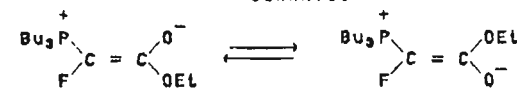
CLXXXVI

Моно- и дигалогенсодержащие фосфорилиды являются высокоактивными соединениями, легко вступающими в разнообразные реакции. Атомы галогенов у илидного атома углерода, несомненно, понижают основность и нуклеофильность илидов. Это видно хотя бы из того, что введение атомов галогенов к илидному атому углерода сопровождается реакцией переилидирования [223]. Однако электроотрицательные атомы галогенов, по-видимому, заметно не повышают устойчивость соединений. Стабилизированные сильными электроноакцепторными заместителями С-галогензамещенные фосфорилиды удается выделить и охарактеризовать. Нестабилизированные фосфорилиды,

По своим химическим свойствам С-галогензамещенные фосфорилиды аналогичны другим типам фосфорилидов. С-Галогензамещенные илиды алкилируются по илидному атому углерода алкилгалогенидами, ацилируются ацилхлоридами. Своеобразно протекает реакция трифенилфосфоний дихлорметилита с хлорангидридами эфиров и амидов карбоновых кислот, которая с замещением атома хлора на ацильную группу дает трифенилфосфоний этоксикарбонил (хлор) метилит или трифенилфосфоний дифениламидокарбонил (хлор) метилит [223]:

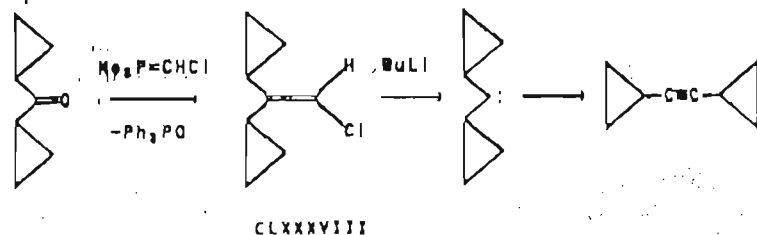

$$\text{Bu}_3\text{P} + \text{FBrCHCO}_2\text{Et} \longrightarrow [\text{Bu}_3\text{P}^+\text{CHCO}_2\text{Et}] \text{Br}^- \xrightarrow{\text{BuLi}} \text{Bu}_3\text{P}=\text{C}(\text{F})\text{CO}_2\text{Et}$$

CLXXXVII

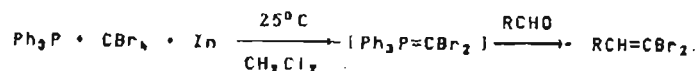

$$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Br})\text{CO}_2\text{Me} \xrightarrow{\text{KI}} \text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Br})\text{CO}_2\text{Me}, \text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Br})\text{C}(\text{O})\text{Ar} \xrightarrow{\text{KSCN}} \text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SCN})\text{C}(\text{O})\text{Ar}.$$

356

Примеры использования С-галогензамещенных фосфорилидов в органическом синтезе достаточно разнообразны. Так, реакция трифенилфосфоний хлорметилада с дициклопропилкетонем с выходом 81 % дает хлоролефин (CLXXXVIII), металлизирование которого бутиллитием при комнатной температуре приводит к образованию дициклопропилацетилена [230]:



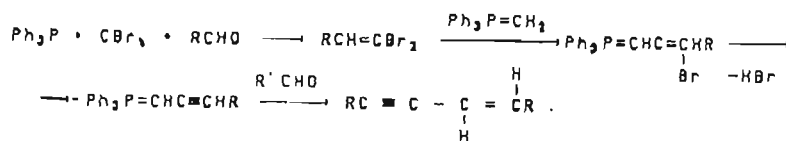
Имеется несколько удобных методов синтеза галогеноолефинов с помощью реакции С-галогензамещенных илидов фосфора с карбонильными соединениями. Особенно часто в органическом синтезе используется разработанный Кори метод [231]. Реакция трифенилфосфина с тетрабромметаном в присутствии цинковой пыли дает илид, который в момент образования взаимодействует с альдегидом, превращаясь в дибромолефин [232]:



Дибромолефины затем использовали в синтезе ретиноидов [233], производных ацетилена, алкилкарбоновых кислот [232]. Так, реакция дибромолефина с бутиллитием приводит к образованию ацетиленида лития, который после обработки диоксидом углерода с выходами 82–90 % превращается в алкилкарбоновую кислоту (CLXXXIX):

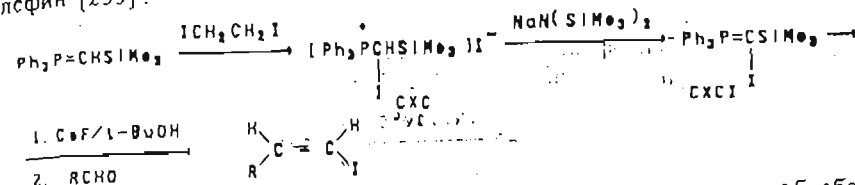


Бестманом на основе С-галогензамещенных илидов разработаны способы получения некоторых синтонов феромонов [234]:

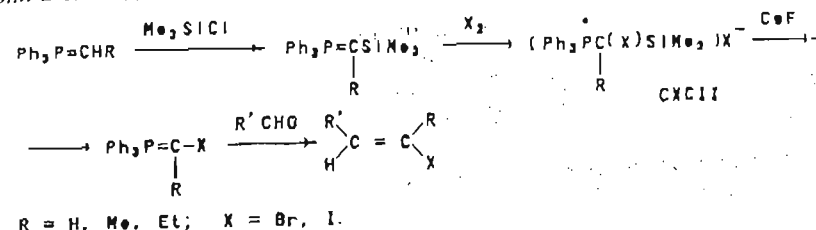


Сочетание химии С-кремний- и С-галогензамещенных илидов позволило Бестману разработать метод синтеза Z-галогеноолефинов. Мягкое иодирование трифенилфосфоний триметилсилилметилида при помощи 1,2-диiodэтана дает с высоким выходом иодалкилфосфониевую соль (СХС). Дегидроиодирование фосфониевой соли (СХС) действием бис(триметилсилил)амида

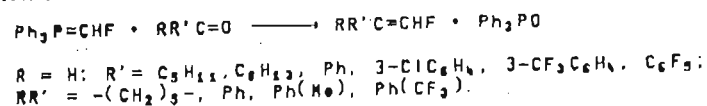
натрия приводит к образованию триметилсилил-иодметилида (СХСI). Обработка илида (СХСI) фторидом цезия в трет-бутаноле в присутствии карбонильного соединения дает с высокой степенью стереоселективности Z-иодолефин [235]:



В другом разработанном Бестманом методе последовательная обработка нестабилизированных фосфорилидов триметилхлорсиланом и галогеном дает α-триметилсилил-α-галогеналкилтрифенилфосфониевые соли (СХСII). Десилирование фосфониевых солей (СХСII) при помощи фторид-иона в присутствии альдегида дает галогеноолефины [236]:

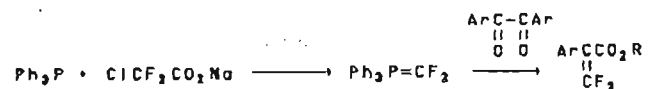


Важное препаративное значение имеют синтезы фторолефинов с помощью С-фторзамещенных фосфорилидов. Трифенилфосфоний фторметилид олефинирует различные алифатические и ароматические альдегиды, активированные и неактивированные кетоны. В отличие от реакции нестабилизированных нефторированных илидов с альдегидами, которая стереоселективна, в данном случае, как правило, получаются смеси *цис*- и *транс*-олефинов приблизительно в соотношении 1:1 [215, 237]:



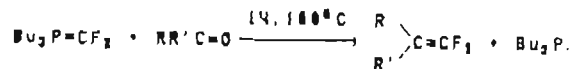
С помощью реакции защищенного эфира 17-кето-3-β-окси-5-андростена с трифенилфосфоний фторметилидом получен 17-фторметилзамещенный стероид [238].

Трифенилфосфоний дифторметилид дает хорошие выходы α, α-дифторолефинов при взаимодействии с альдегидами и активированными кетонами [202, 204, 239]:

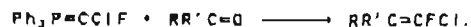


Трифенилфосфоний дифторметилид вступает в реакцию Виттига с альде-

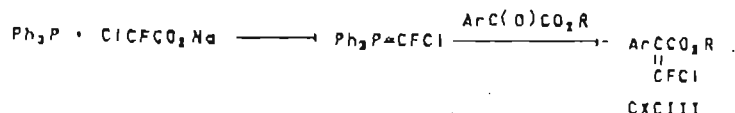
гидами и активированными кетонами, однако он не олефинирует циклогексанон и ацетофенон из-за их недостаточной электрофильности. Трибутилфосфоний дифторметилид более активен, благодаря электронодонорному эффекту бутильных групп. Этот ирид, генерированный с помощью галоген-ацетатного метода, в момент образования олефинирует такие неактивированные кетоны, как бензофенон, циклогексанон, метилкетоны $RC(O)Me$, где $R = C_2H_5$, Ph , 2-фурил, 2-тиендил и др. [202, 203]:



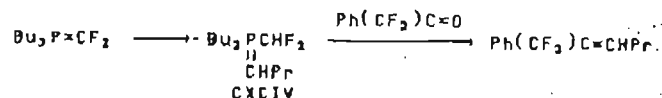
Высокой активностью обладает трифенилфосфоний хлорфторметилид, который вступает в реакцию Виттига с альдегидами и активированными кетонами, давая смесь *Z*- и *E*-изомеров фторхлоролефинов (в соотношении 1:1) [191, 192]:



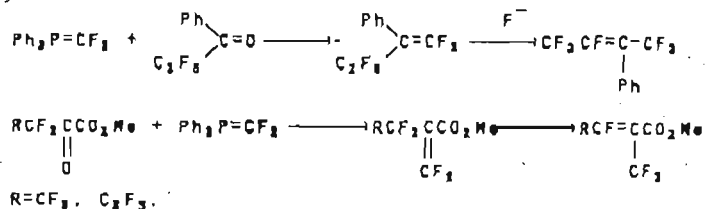
Трифенилфосфоний фторхлорметилид, генерируемый при взаимодействии трифенилфосфина с натриевой солью дихлорфторуксусной кислоты, олефинирует эфиры ароматических α -кетокрбоновых кислот с образованием эфиров α -арил- β -фтор- β -хлоракриловых кислот (СХСIII):



Реакция *C*-галогензамещенных иридов с карбонильными соединениями обычно протекает гладко, однако несколько примеров отклонений от нормального течения реакций известны. При взаимодействии трибутилфосфоний дифторметилида с трифторацетофеноном карбонильный кислород заменяется не на дифторметиленовую, а на бутилиденовую группу, вследствие прототропной перегруппировки ирида (СХСIV) [198, 202]:



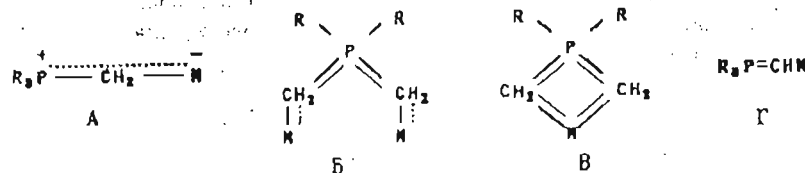
Реакция Виттига *C*-фторзамещенных иридов с кетонами, содержащими перфторалкильные группы, иногда сопровождается изомеризацией, в результате перехода атома фтора от перфторалкильной группы к дифторметиленовой [199]:



Проведение реакции Виттига в отсутствие сильных оснований и дега-логенирующих реагентов позволяет ослабить изомеризацию фторолефинов [198].

5.2. ХИМИЯ ФОСФОРИЛИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Одним из интересных направлений химии иридов фосфора, получивших интенсивное развитие в последние годы, является синтез комплексов переходных металлов с фосфорилидными лигандами [200–202]. Как известно, реакция галогенидов металлов с карбанионными реагентами, в частности литийорганическими соединениями, представляет собой один из основных методов образования σ -связей углерод – металл. Поскольку фосфорилиды по своей природе являются карбанионами, они легко образуют координационные соединения с производными переходных металлов. Наиболее примечательной особенностью этих соединений является высокая прочность металл-углеродных связей группы $M-C-P$, что позволило выделить и охарактеризовать большое количество разнообразных комплексов иридов с переходными металлами. Среди производных фосфорилидов с переходными металлами можно выделить комплексы, содержащие монодендатные и бидендатные лиганды (структуры А, Б, В), а также металлсодержащие ириды фосфора Г [242]:



Непосредственно присоединенные к иридному атому углерода фрагменты комплексов переходных металлов могут влиять на карбанион двумя путями. Металлы, обладающие σ -донорными свойствами (+I-эффект), увеличивают электронную плотность на α -атоме углерода и повышают нуклеофильность иридов. Однако переходные металлы обладают еще и высокой π -электроакцепторной способностью и поэтому уменьшают электронную плотность на атоме углерода, вероятно создавая частичную двойную связь металл – углерод.

Относительный вклад этих двух противоположных эффектов зависит от природы металла и окружающих его лигандов.

В равной степени, в иридных комплексах А, Б и В атом переходного металла воспринимает определенную часть отрицательного заряда иридного атома углерода, который, тем не менее, сохраняет свою карбанионную природу. Как показывает рентгеноструктурный анализ, длины связей фосфор – угле-

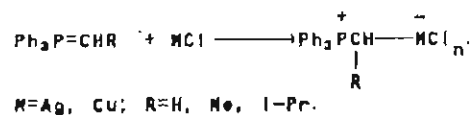
род комплексов типа А, Б, и В сокращены по отношению к одинарной связи фосфор — углерод, что отвечает существованию частично двойной илидной связи $\text{P}=\text{C}$ [243].

Илидные комплексы переходных металлов обладают интересными химическими и практически полезными свойствами. Среди многочисленных представителей этого важного класса элементоорганических соединений найдены вещества, имеющие практическое значение как эффективные катализаторы [244] или фармакологические препараты [245].

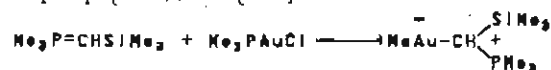
5.2.1. ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ I ГРУППЫ (МЕДЬ, СЕРЕБРО, ЗОЛОТО)

Переходные металлы I группы (медь, серебро, золото) образуют с фосфорилидами линейные и циклические комплексы, отличающиеся высокой устойчивостью к гидролизу и окислению. Эти соединения устойчивы даже при нагревании, чем отличаются от обычных металлоорганических соединений I группы.

Одной из наиболее детально изученных реакций фосфорилидов с переходными элементами I группы является замещение олефиновых, фосфиновых и других координированных лигандов в комплексах этих элементов, протекающее с образованием связей углерод — металл. Хлориды серебра, одновалентной меди с нестабилизированными фосфорилидами образуют устойчивые 1:1 комплексы, которые выделены в кристаллическом виде. По своему строению эти комплексы являются олигомерами, для которых была предложена структура кубанового типа [247, 248]:

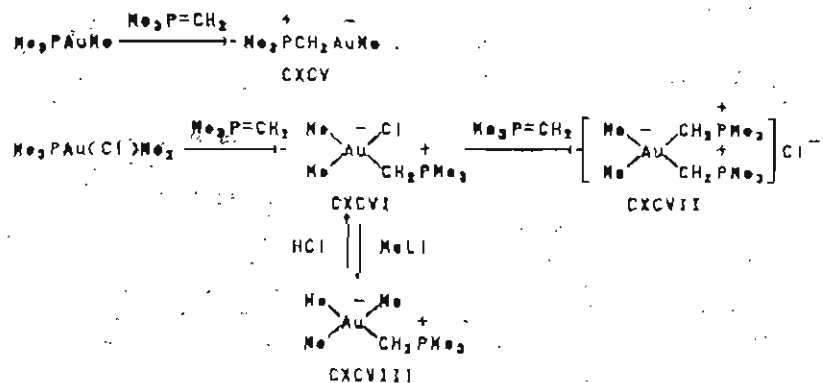


Хлорид триметилфосфин золота-1 образует аналогичные аддукты с сублированными фосфорилидами [248]:



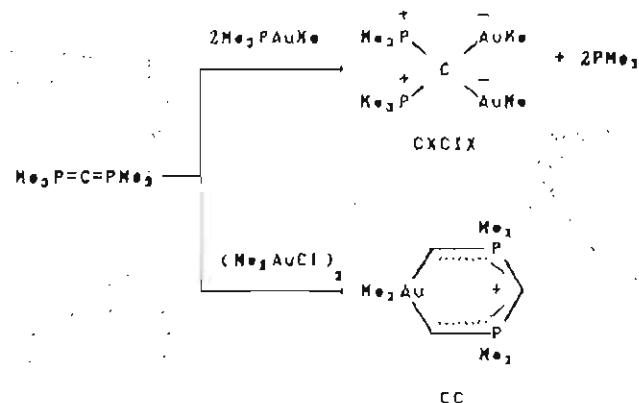
Фосфорилиды образуют устойчивые металлоорганические соединения с золото-1- и золото-2-алкилами, в которых илидные лиганды образуют линейную или квадратно-планарную координационную сферу золота. Во всех этих случаях илидная молекула является монодентатным лигандом.

Реакция комплексов третичных фосфинов с галогенидами золота протекает с последовательным замещением галогена и фосфинового лиганда, вследствие чего образуются стабилизированные фосфониевой группой комплексы золота (CXCv—CXCvIII) [249, 250]:

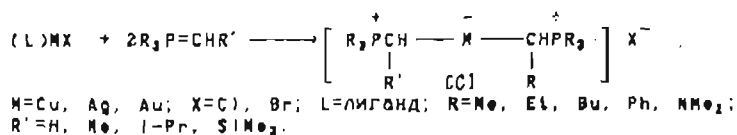


Соединение (CXCvII), представляющее собой производное тетраалкил-золота-3, не разлагается при температуре ниже 185°C , в то время как анионы AuP_4^- не могут существовать даже при комнатной температуре. Обработка комплекса (CXCvI) хлороводородом ведет к расщеплению связи золото — металл, в то время как связь илидный углерод — металл сохраняется.

Гексаметилкарбодифосфоран реагирует с двумя молекулами триметилфосфин(метил) золота с отщеплением молекулы триметилфосфина и образованием илидного комплекса с двумя атомами золота (CXCIX). Хлорид диметилзолота-3 легко присоединяется к гексаметилкарбодифосфорану с образованием хелатного комплекса (CC) [251, 252]:

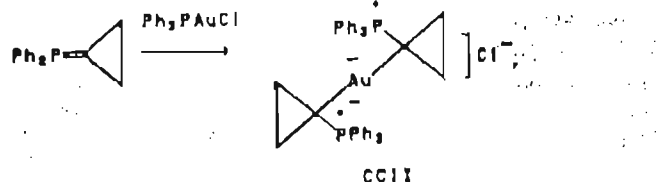


Реакции замещения фосфорилидов с комплексами галогенидов золота часто сопровождаются перенидированием или реакцией образующегося сначала илидного комплекса металла со второй молекулой илида. Галогениды одновалентной меди, серебра, золота, а также их фосфониевые комплексы образуют с фосфорилидами сравнительно устойчивые, содержащие две связи металл — углерод координационные соединения (CC) [243, 248, 249]:

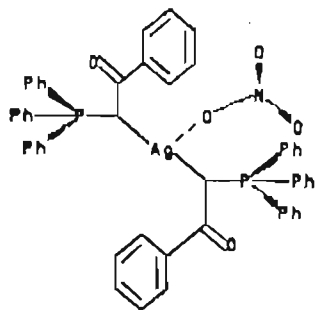
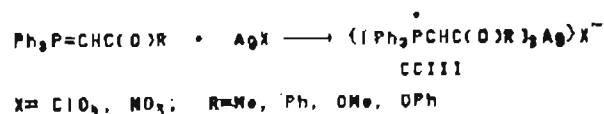


Многие из комплексов (CCI) растворяются без разложения в воде. Триметилсилилметилфосфорилидные комплексы одновалентной меди $Me_3SiCH_2CuCH_2PMe_3$ хорошо сохраняются при комнатной температуре не только в твердом состоянии, но и в растворах [252].

Реакция трифенилфосфоний циклопропилида с хлоридом золота или трифенилфосфинным комплексом хлорида золота количественно приводит к образованию ионных 2:1 комплексов (CCII) вне зависимости от соотношения исходных реагентов. Комплекс (CCII) термически устойчив и обладает четкой температурой плавления (140 °C) [253]:

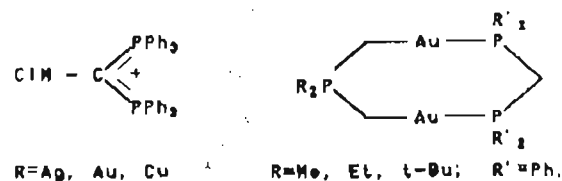


Реакция ацилидов с перхлоратом или нитратом серебра протекает в соотношении 1:2 и дает стабильные кристаллические комплексы (CCIII), строение которых было определено с помощью рентгеноструктурного анализа. В комплексе (CCIII) илльный лиганд связан с серебром через метиленый атом углерода. Координация серебра линейная. Относительная конфигурация хирального углерода SS. Нитратный анион ассоциирован с серебром. Длина связи $Ag \cdots O$ 2,77 (1) Å [254]:

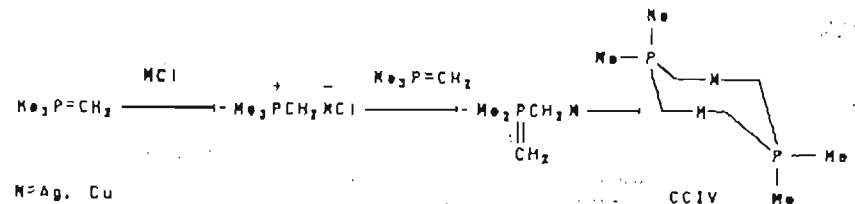


CCIII

Известны и другие нейтральные и катионные комплексы фосфорилидов с переходными элементами I периода [255–257]:



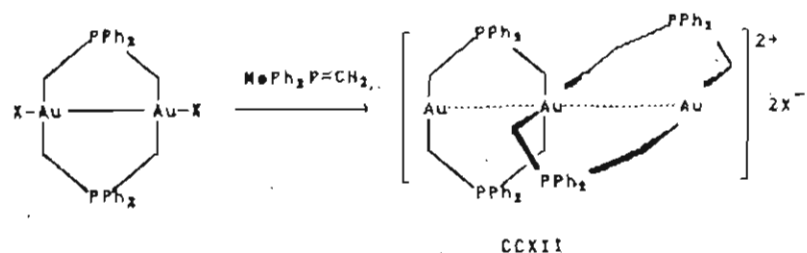
В ряде случаев реакция фосфорилидов с хлоридами серебра и меди сопровождается переилидированием. Причем образующиеся при этом иллы с атомом металла у илльного атома углерода легко димеризуются с образованием циклических комплексов (CCIV), которые выделяли в виде бесцветных кристаллических веществ с четкими температурами плавления. Циклические комплексы (CCIV) настолько термически устойчивы, что могут быть очищены возгонкой в вакууме [246–250]:



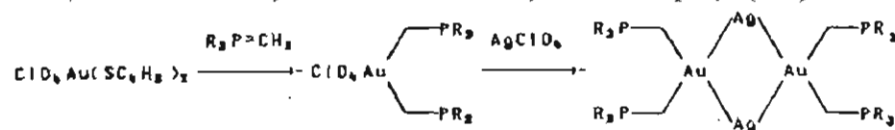
Спектры ЯМР 1H и ^{31}P комплексов (CCIV) позволяют обнаружить спин-спиновое взаимодействие $^1H-C-^{107,109}Ag$ и $^{31}P-C-^{107,109}Ag$, свидетельствующее о ковалентном характере связи углерод – серебро [258]. Строение комплексов (CCIV) установлено с помощью рентгеноструктурного анализа. Конформация комплекса имеет форму кресла. Две связи $C-M-C$ этого восьмичленного гетероцикла являются линейными и параллельными друг другу. Расстояния между атомами металлов 2,843 (Cu–Cu) и 3,023 Å (Ag–Ag) указывают на существование лишь очень слабого трансанулярного взаимодействия между ними. Вокруг атомов фосфора существует тетраэдрическое окружение атомов углерода [259–261].

Реакция хлорида триметилфосфинзолота-I с фосфорилидами сначала дает линейные 1:2 устойчивые продукты присоединения (CCV), которые выделяли в индивидуальном состоянии. Если реакцию проводить с избытком иллы в бензоле или толуоле в течение 7 дней при комнатной температуре, то первоначальный продукт присоединения медленно превращается в смесь тетраметилфосфоний галогенида и циклического продукта дегалогенирования (CCVI), представляющего собой димер соответствующего иллы [248]:

октаэдрической конфигурации. Два других атома золота имеют квадратную планарную координацию [270, 271]:



Синтезированы нейтральные кластеры, содержащие четырехчленный цикл, состоящий из двух атомов золота и двух атомов серебра [272]:

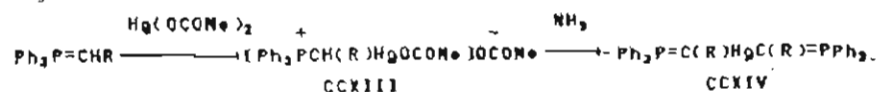


Фторсодержащие илидные комплексы серебра описаны в работе [273].

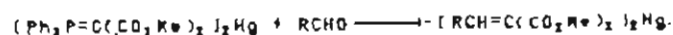
5.2.2. ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ II ГРУППЫ

Характерными особенностями химии илидных комплексов переходных элементов второй группы (ртути, цинка, кадмия) является образование прочных σ -связей и низкое координационное число. Соединения ртути имеют неассоциированную, линейную ковалентную структуру. По этой причине C -ртутьсодержащие фосфорилиды не образуют ассоциаты.

Стабилизированные и полустабильные илиды легко присоединяют ацетат ртути, а также сулему с образованием соединений (CCXIII), содержащих ртуть-углеродную связь. Эти соединения устойчивы в водно-метанольном растворе и при обработке водным раствором аммиака с высоким выходом превращаются в C -ртутьзамещенные фосфорилиды (CCXIV) [274]:



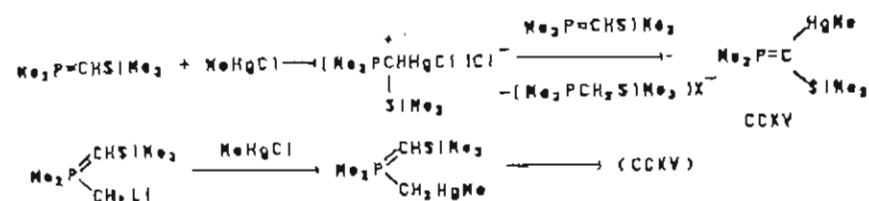
Ртутьсодержащие фосфорилиды нормально вступают в реакцию Виттига с альдегидами:



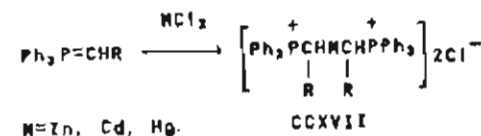
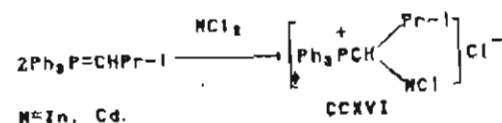
Аналогичные ртутьпроизводные получены из силилированных фосфорилидов, однако в этом случае фосфониевые соли легко дегидрохлорируются

избытком илида, что дает илиды (CCXV), содержащие связи $C-Hg$ и $C-Si$. C -Ртутьзамещенные илиды образуются и при взаимодействии литийпроизводных C -силилзамещенных илидов с хлоридом метилртути.

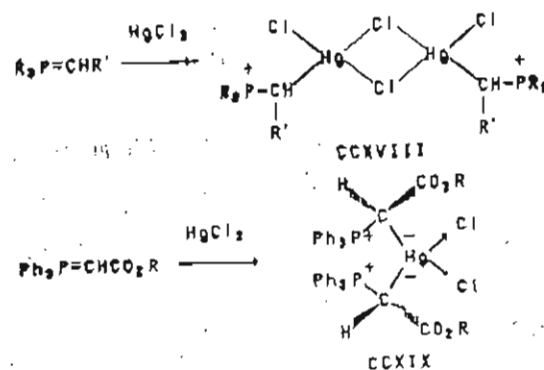
C -Ртутьсодержащий илид (CCXV) представляет собой перегоняющуюся в вакууме жидкость (т. кип. $39-42^\circ C$ (13,33 Па)):



Ямамото и Сугимото реакцией нестабилизированных трифенилфосфоний алкилидов с галогенидами металлов группы IIB получали 1:1 и 2:1 линейные илидные комплексы цинка, кадмия, ртути (CCXVI, CCXVII) [275]:

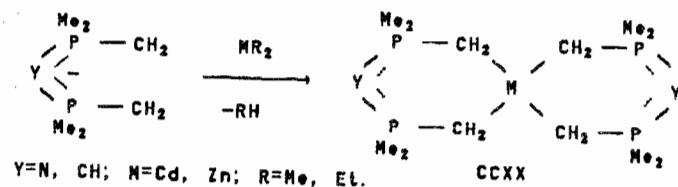


В работах [241, 277, 278] ртутьорганическим комплексам стабилизированных ацилилидов (CCXVIII) приписывается димерная структура, содержащая координационные связи ртуть-галоген:

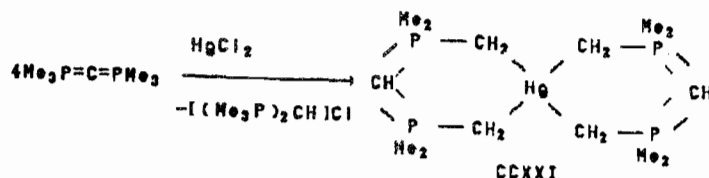


Санеги и сотр. [278] исследовали строение ртутьорганических соединений (ССХIX) с помощью спектроскопических методов, которые показали, что илidy координированы по отношению к металлу через илидный атом углерода. Эти соединения, являющиеся мономерами, в растворе хлороформа проявляют очень низкую электропроводимость [278].

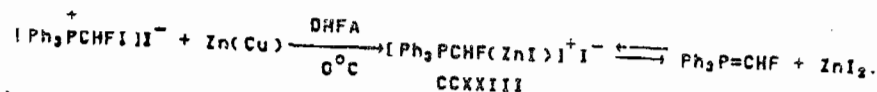
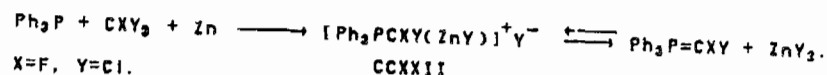
С хелатирующими илидными лигандами получены илидные комплексы (ССХХ) с тетраэдрической конфигурацией атома металла. Реакция сопровождается выделением алкана [279–284]:



Комплексы цинка и кадмия (ССХХ) без разложения перегоняются в вакууме. В обычных условиях они представляют собой кристаллические вещества с четкой температурой плавления. В отличие от цинк- и кадмиевых аналогов соединения диалкилртути обычно не стремятся к повышению своего координационного числа. Несмотря на это реакцией гексаметилкарбодифосфорана с хлоридом ртути-2 получены комплексы (ССХХI), содержащие тетраалкилзамещенную ртуть:

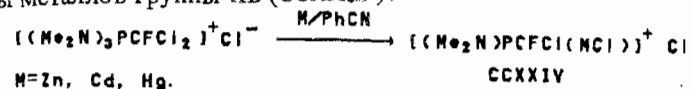


Илидные комплексы цинка (ССХХII, ССХХIII) получают реакцией трифенилфосфина с тетрагалогенидами метана в присутствии активированного цинка. Комплексы существуют в равновесии с фосфорилидами и галогенидом цинка, в связи с чем являются активными олефинирующими реагентами [275–277]:



Обработка тригалогенметил-трис(диметиламино)фосфониевых солей цинком, кадмием, ртутью в ацетонитриле дает соответствующие стабиль-

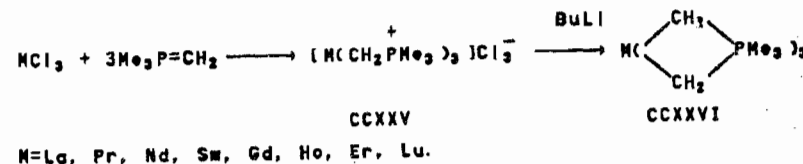
ные и активные по отношению к карбонильным соединениям илидные комплексы металлов группы IIB (ССХХIV):



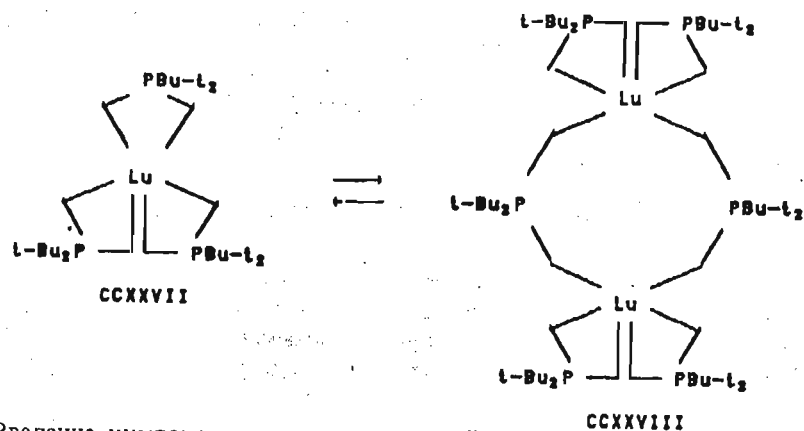
5.2.3. ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ

Побочная подгруппа третьей группы периодической системы включает редкие элементы: скандий, иттрий, лантан, радиоактивный элемент актиний. Кроме того, к элементам этой подгруппы примыкают лантаноиды и актиноиды. По своим свойствам элементы побочной подгруппы третьей группы стоят ближе к элементам главной подгруппы второй группы, чем к элементам главной подгруппы третьей группы. Оставшиеся после отщепления трех валентных электронов атомные остовы элементов побочной подгруппы третьей группы не отличаются от атомных остовов щелочноземельных металлов (за исключением на единицу более высокого заряда и более сильного сжатия электронных оболочек, обусловленных более высоким зарядом ядра). В то же время бор и алюминий — элементы побочной подгруппы третьей группы — в своих нормальных соединениях трехвалентны, проявляют отчетливо электроположительный характер.

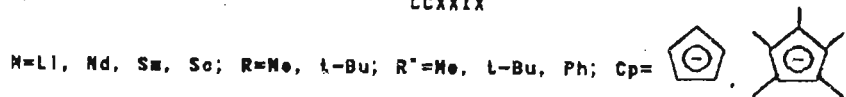
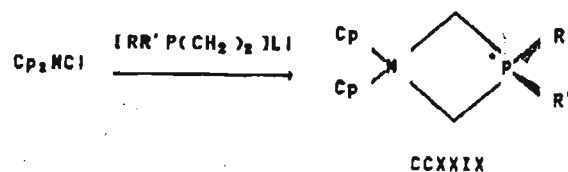
Использование фосфорилидов в качестве лигандов позволило синтезировать разнообразные устойчивые комплексы элементов побочной подгруппы третьей группы. Работы в этой области были начаты в 1976 г., когда Шуман и Гофман впервые получили фосфорилидные комплексы скандия и лантаноидов. Они ввели в реакцию с триметилфосфоний метилидом хлориды лантана и лантаноидов, что привело к образованию шестикординированных комплексов (ССХХV), которые легко дегидрохлорируются при взаимодействии с бутиллитием, превращаясь в комплексы (ССХХVI) с шестью связями фосфор—углерод. Соединения (ССХХVI) чувствительны к окислению и гидролизу, но выдерживают нагревание до 200 °С [288]:



Получен трет-бутильный аналог комплекса (ССХХVI), содержащий лютеций, у которого с помощью спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P обнаружили существующее в растворах равновесие мономерной (ССХХVII) и димерной (ССХХVIII) форм [289]:

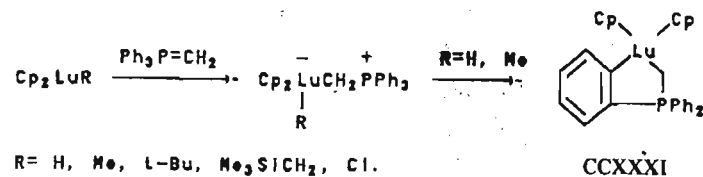


Введение циклопентадиенильных и особенно стерически затрудненных пентаметилциклопентадиенильных лигандов к атому лантаноида стабилизирует молекулу, в связи с чем соответствующие комплексы (CCXXIX) в растворах и в кристаллическом состоянии существуют только в мономерной форме [290–292]:

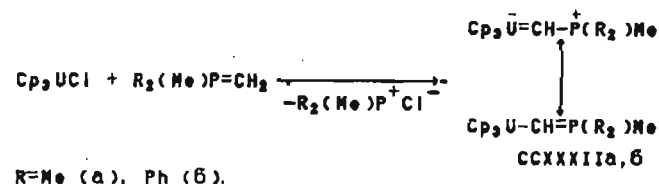


Синтез самариевого комплекса (CCXXIX, $\text{Cp} = \text{C}_5\text{Me}_5$, $R = \text{Me}$, $R' = \text{Ph}$) [292]. К раствору 1,4 г (2,2 ммоль) $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{SmCl}_2 \cdot \text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2$ в 20 мл смеси диэтиловый эфир–ТГФ (3:1) добавляю суспензию 0,38 г (2,4 ммоль) метил-фенилфосфоний-диметанида лития в 20 мл диэтилового эфира, поддерживают температуру реакционной смеси -78°C . Выделяется оранжевый осадок. Затем температуру повышают до 20°C и перемешивают 30 мин. Светло-желтую суспензию отфильтровывают, осадок промывают 2 раза по 10 мл диэтилового эфира и один раз 5 мл ТГФ. Фильтрат упаривают и охлаждают до -20°C . Выделяются желтые кристаллы. Выход 0,8 г (55 %), т. пл. $196\text{--}198^\circ\text{C}$.

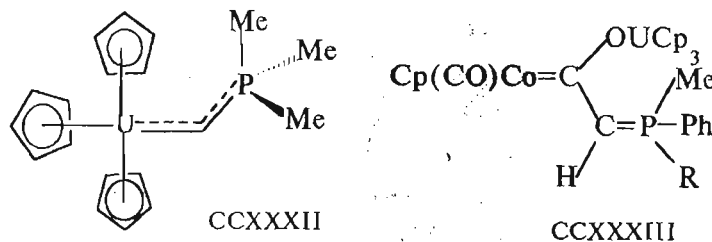
Илидные комплексы лютеция (CCXXX) получены реакцией фосфорилидов с бис(η^5 -циклопентадиенильными) комплексами лютеция, содержащими у атома металла гидридный, алкильный заместители или атом хлора. Комплексы (CCXXX), содержащие объемные алкильные группы или атом хлора у атома металла, стабильны и могут быть выделены в виде кристаллических веществ. В то же время комплекс (CCXXX), содержащий у атома металла гидрид или метил, уже при комнатной температуре, в результате внутримолекулярного металлирования, протекающего с выделением H_2 или CH_4 , превращается в циклический илидный комплекс (CCXXXI) [293, 294]:



Необычайно высокая устойчивость σ -связи металл–углерод в комплексах переходных металлов стимулировала исследования комплексов фосфорилидов и элементов группы актиния, в частности урана. Реакцией *трис*(циклопентадиенил) урана хлорида с фосфорилидами или их литийпроизводными получены чувствительные к влаге и кислороду воздуха, пирофорные, кристаллические комплексы зеленого цвета. Этим соединением на основании рентгеноструктурного анализа [297–299], дифракции нейтронов [300] приписано строение металлоценовых илидов (CCXXXII):



Соединения (CCXXXII, $R = \text{Me}$) имеют укороченные связи $\text{U}-\text{C}$ 2,293(1) и $\text{C}-\text{P}$ 1,692(2) Å, большой угол $\text{U}-\text{C}-\text{P}$ $141,49(7)^\circ$ [300], $143,5^\circ$ [298], что соответствует кратному характеру этих связей вследствие делокализации отрицательного заряда в триаде $\text{U}-\text{C}-\text{P}$:

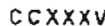


Металлоценовые илиды проявляют нуклеофильные свойства. Их реакции с полярными ненасыщенными соединениями типа RNCO , RCN , RNC , а также карбонилами металлов протекают с внедрением в связь $\text{U}-\text{C}$ [299]. Так, реакция карбонилциклопентадиенилдикарбонила кобальта с соединением (CCXXXII) приводит к образованию комплекса (CCXXXIII), центральный фрагмент которого (атомы Co , C_1 , C_2 , O и P) компланарен, геометрия урана и атома фосфора тетраэдрические, а длины связей $\text{P}=\text{C}$ (1,77 (3) Å) и $\text{C}=\text{C}$ (1,36 (1) Å) укорочены [299].

Металлоценовой илид (CCXXXIIb) при взаимодействии с избытком

$$(Cp)_2UCH=P(Ph)_2 \xrightarrow{[RR'P(CH_2)_2IL]} \left[Ph_3P \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} UCp_2 \right]^+ Li^+ \xrightarrow{CpLi}$$


{296} :



374



и тория, содержащих биденатный хелатный фосфорилидный лиганд [303].

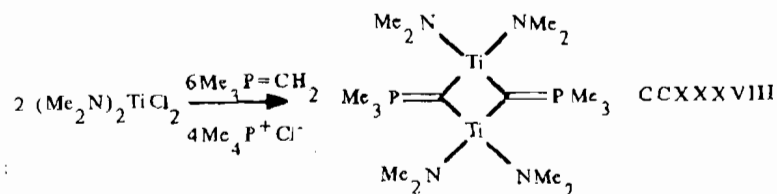

$$\text{Co}=\text{C}_2\text{Me}_2; \text{R}=\text{Me}, \text{Ph}; \text{R}'=\text{Me}, \text{Ph}; \text{M}=\text{U}, \text{Th}$$

ПРОТОНОВ МЕТИЛЕНОВЫХ ГРУПП.

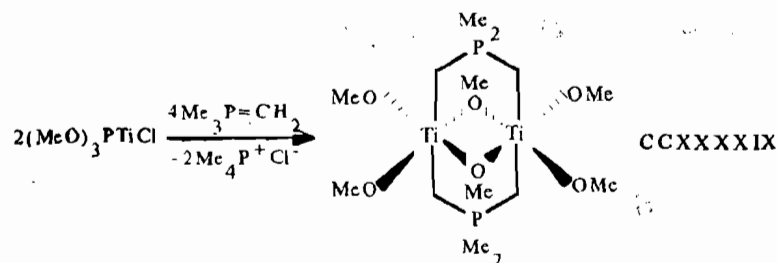
5.2.4. ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

ний гафний. Эти d -элементы являются полными электронными аналогами

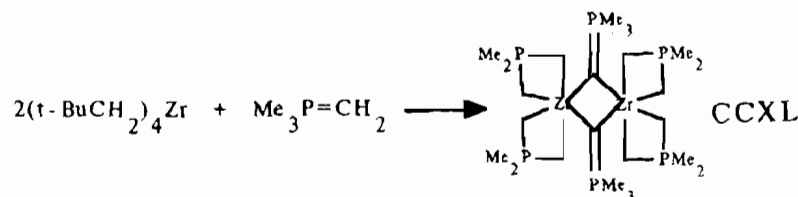
таном или тетра(пиметиламино)титаном получен 1,3-дизитановикпробутан



В то же время реакция триметилфосфоний метилица с триметоксихлоританом привела к образованию циклического комплекса титана (CCXXXIX), содержащего два октаэдрически координированных атома металла. Связи С–Р фосфорилидного лиганда (1,71 и 1,75 Å) укорочены, а длины связей Ti–C, наоборот, увеличены до 2,30 Å, что указывает на частично илльный характер атомов углерода фрагмента Р–С–Ti. Расстояние между атомами титана 3,25 Å [305]:

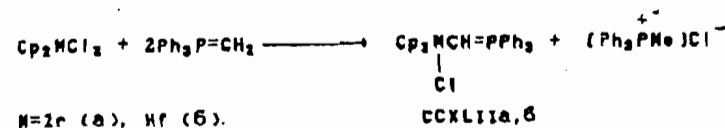


Реакцией тетраэнопентилциркония с триметилфосфоний метилидом получен 1,3-дицирконийциклобутан (CCXL), представляющий собой четырехчленный циклический бис-илид с двумя атомами циркония у илидных атомов углерода. Соединение (CCXL) выделено в виде желтых моноклинических кристаллов. С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что связи цирконий–углерод в 1,3-дицирконийбутановом цикле существенно укорочены. В то же время илид–хелатные экваториальные связи Zr–C удлинены, а апикальные – укорочены [305]:

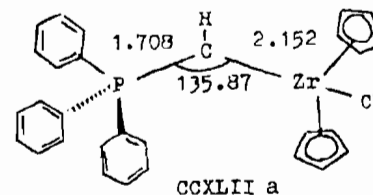


Бис (η^5 -циклопентадиенил) металл галогениды реагируют с триметилфосфоний метилидом с образованием продуктов 1:2-присоединения – жел-

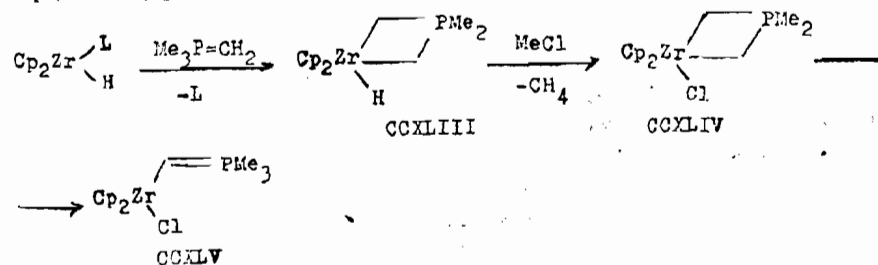
тых кристаллических комплексов, содержащих два фосфорилидных лиганда (CCXLI). Напротив, с избытком трифенилфосфоний метилица, в результате реакции переилидирования образуется желтый кристаллический металлоеновой илид (CCXLII) [304, 306]:



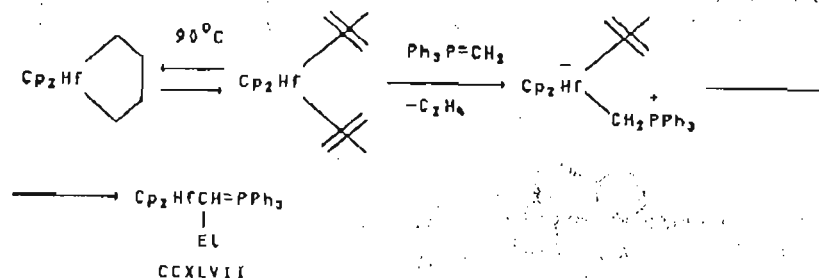
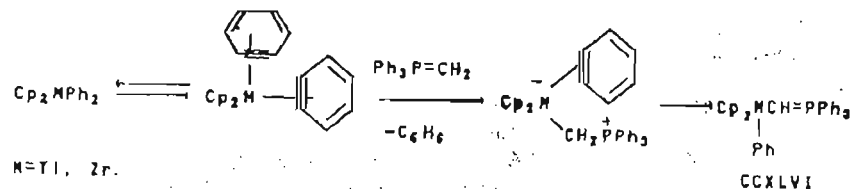
Молекулярная структура комплекса (CXLIa) имеет приблизительно тетраэдрическое окружение лигандов у атома циркония. Длины связей P=C 1,708 (3) и Zr–C 2,152 (6) Å укорочены, угол Zr–C–P 135,9 (3)° отвечает существованию делокализованной кратной связи Zr–C–P. Атом водорода связи P=CH незначительно выходит из плоскости Zr–C–P, что указывает, вероятно, на перекрывание $2p_z$ -орбитали илидного атома углерода с d -орбиталями атома циркония. Этим, в частности, объясняют затруднение вращения вокруг связи Zr–C [307]:



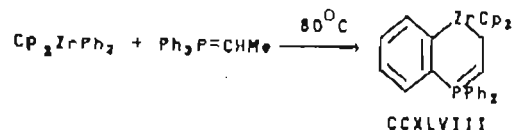
Реакцией гидридного комплекса циркония с триметилфосфоний метилидом получен четырехчленный циклический илидный комплекс (CCXLIII) зеленого цвета, который вступает в реакцию гидрид-хлоридного обмена с хлористым метиленом, превращаясь в бесцветное соединение (CCXLIV). Нагревание циклического соединения до 65–70 °С дает желтый илидный изомер (CCXLV) [307, 308]:



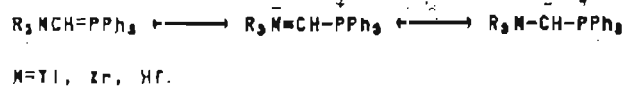
Металлоценовые илиды титана, циркония, гафния (CCXLVI, CCXLVII) получают реакцией трифенилфосфоний метилица с термически генерируемыми (η^2 -этен) металлоценами и (η^2 -арин) металлоценами. Реакция сопровождается обменом этенового или аренового лиганда на фосфорилидный лиганд, а также сдвигом протона от метиленовой группы илидного лиганда. Так, при нагревании до 80 °С трифенилфосфоний метилица с ди(η^2 -арин) металлоценами в толуоле с выходами около 90 % получены соответствующие металлоценовые илиды. Аналогично проводят и реакцию с ди(η^4 -циклопентадиенил) гафний циклопентаном:



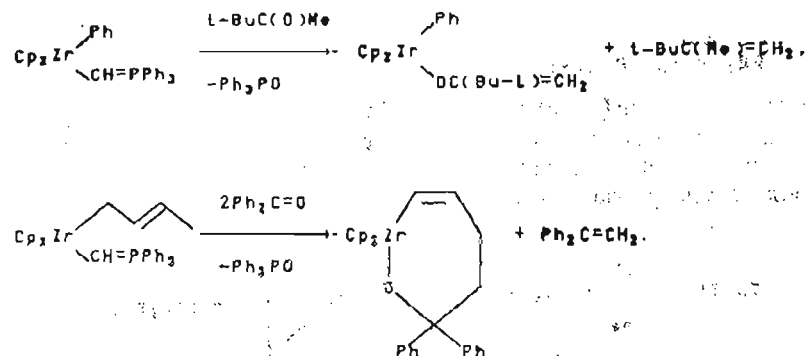
Реакция дициклопентадиен-дифенилциркония с трифенилфосфоний этилидом сопровождается *орто*-металлированием бензольного кольца, вследствие чего образуется циклический металлоценовый илид (CCXLVIII) [310]:



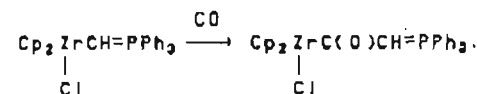
Нуклеофильность металлоценовых илидов существенно понижена вследствие высокой электроноакцепторной способности (по *pd_n*-механизму) переходных металлов [309]:



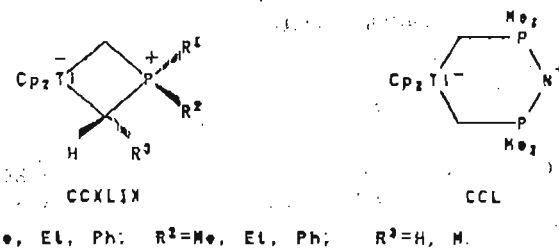
Тем не менее металлоценовые илиды способны вступать в реакцию с кетонами [309]:



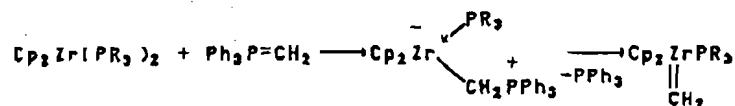
Оксид углерода легко внедряется в связь металл-углерод илидного комплекса циркония [307]:



Циклические комплексы титана-3 (*d*¹) (CCXLIX, CCL) были получены реакцией фосфорилидов с бис(η^5 -циклопентадиенил) титан хлоридом. Комплексы выделены в виде окрашенных в яркие цвета кристаллических соединений [304, 311, 312]:

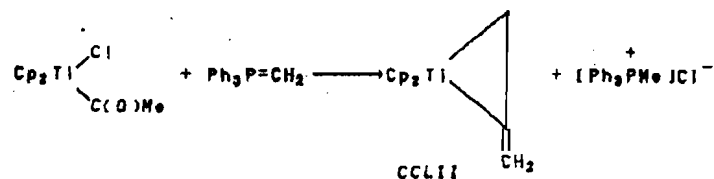


Реакция богатых электронами фосфиновых комплексов бис(η^5 -циклопентадиенил) циркония-2 с трифенилфосфоний метилидом протекает с обменом фосфиновых лигандов на фосфорилидные лиганды. Затем следует элиминирование трифенилфосфина из фосфорилидного лиганда, вследствие чего реакция завершается образованием карбенивого комплекса циркония (CCLI), содержащего метиленовую группу, ранее принадлежавшую фосфорилиду [313]:



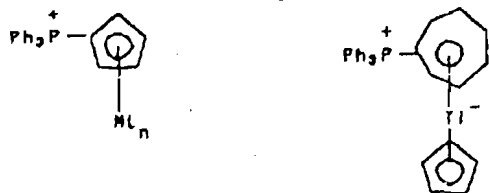
CCLII

Реакция ацетил(хлор)титанового комплекса с трифенилфосфоний метилидом последовательно протекает с образованием продуктов олефинирования по Виттигу, дегидрохлорирования и циклизации, вследствие чего получается трехчленное циклическое соединение титана [314]:



CCLIII

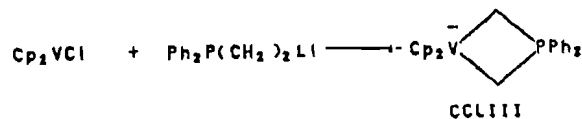
Описаны также комплексы титана, циркония, гафния на основе триметилфосфоний циклопентадиенилтида [315, 316]:



Комплексы титана, циркония, гафния и Р-диалкиламмонозамещенных итидов фосфора обсуждаются в следующей главе.

5.2.5. ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ

Илидные комплексы подгруппы ванадия сравнительно немногочисленны. Хелатный фосфорилидный комплекс ванадия (3) (d^2) (CCLIII) получен реакцией ди(η^5 -циклопентадиенил)ванадий хлорида с дифенилфосфоний диметанидом [317, 318]:

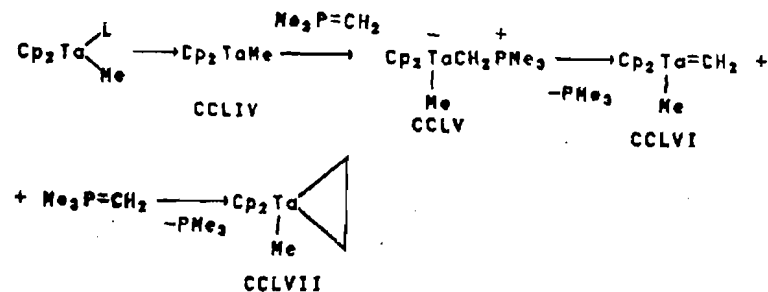


CCLIII

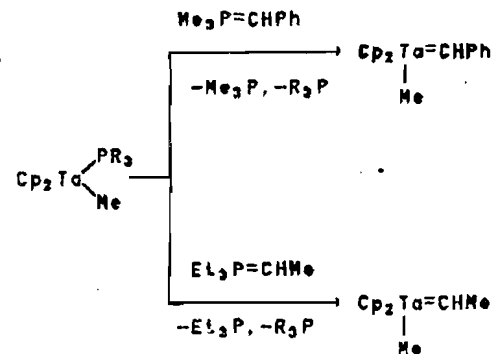
16-Электронный карбеновый комплекс тантала, генерируемый из 18-электронного комплекса (CCLIV) фотохимическим или термическим путем, присоединяется к триметилфосфоний метилиду с образованием бетаи-

на (CCLV). Последний легко элиминирует триметилфосфин, превращаясь в карбеновый комплекс (CCLVI). В результате реакции происходит передача метиленовой группы от фосфорилида к танталу.

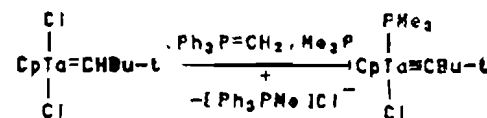
Карбеновый комплекс (CCLVI), однако, не выделен в индивидуальном состоянии, так как он легко взаимодействует со второй молекулой исходного фосфорилида с образованием этиленового комплекса тантала (CCLVII) [319–321]:

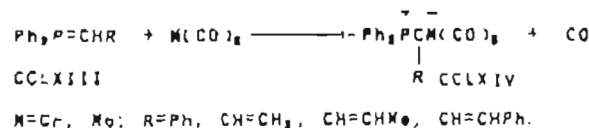


Аналогичные передачи алкилиденового фрагмента происходят и при взаимодействии дициклопентадиенфосфиновых комплексов тантала с бензилидами и алкилидами [319]:

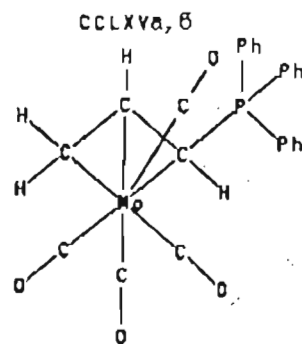
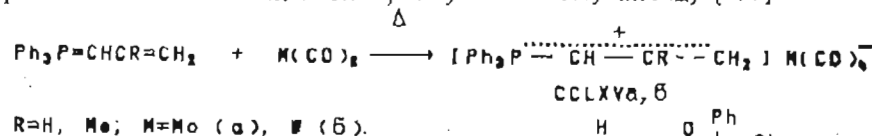


В реакции с неопентилкарбеновым комплексом тантала трифенилфосфоний метилид выполняет роль дегидрогалогенирующего реагента [322]:



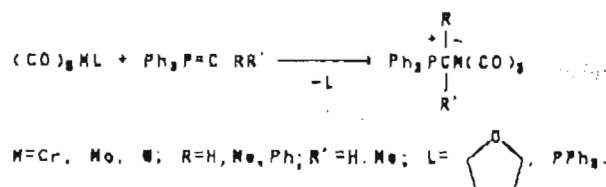


При проведении реакции в более жестких термических условиях фосфоний аллилиды с гексакарбонилами молибдена и вольфрама образуют η^3 -фосфонийаллилильные комплексы (CCLXVa,б), строение которых было доказано с помощью рентгеноструктурного анализа. Комплекс (CCLXVa) имеет искаженную октаэдрическую структуру с атомом металла, координированным по отношению к планарному аллильному лиганду [333]:

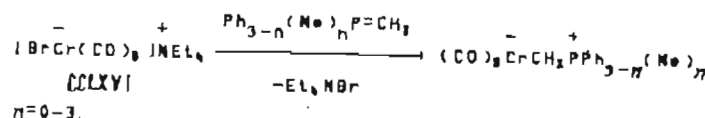


CCLXVa

Значительно легче протекает замещение на фосфорилидный лиганд таких лигандов поликарбониллов металлов, как ТГФ или третичные фосфины [327, 334–336]:

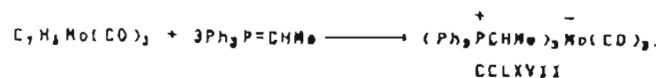


Вариантом этого метода является описанная Кьюлем реакция фосфорилидов с комплексами (CCLXVI), протекающая с вытеснением из молекулы комплекса тетраэтиламмоний бромида [336]:

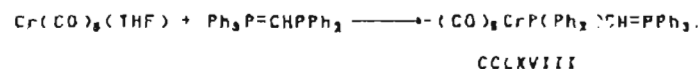


Реакция трифенилфосфоний этилида с циклогептатриен-трикарбонил

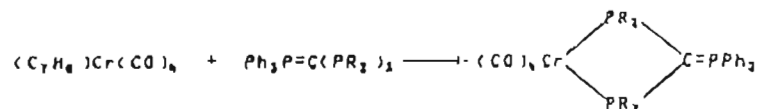
молибдена сопровождается замещением циклогептатриена на фосфорилидный лиганд и присоединением к молибдену еще двух фосфорилидных лигандов, вследствие чего координация молибдена в комплексе (CCLXVII) повышается от четырех до шести [337]:



С-фосфинзамещенные илidy легко вытесняют ТГФ из комплекса пентакарбонила хрома. При этом образуется комплекс (CCLXVIII), содержащий не связь металл-углерод, а связь металл-фосфор [338]:

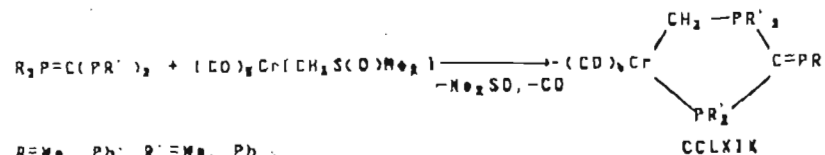


Реакция карбониллов хрома с бис-фосфинзамещенными фосфорилидами дает циклические комплексные фосфорилиды, у которых лиганд связан с металлом через два гетероатома [338]:



Комплексы представляют собой устойчивые на воздухе диамагнитные вещества, растворимые в органических растворителях.

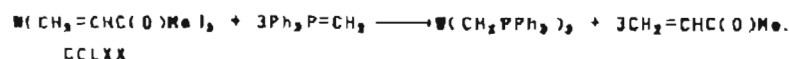
Комплексы хрома и илidy сульфоксония реагируют с бис-фосфинозамещенными илidy фосфора с образованием пятичленных металлоциклов (CCLXIX), содержащих экзоциклическую фосфорилидную связь. Эти илidy выделены в индивидуальном состоянии и очищены кристаллизацией из смеси дихлорметана с петролевым эфиром [339]:



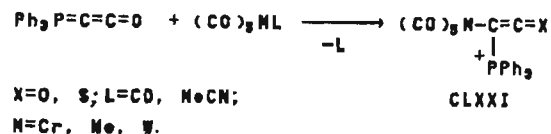
$\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}; \text{R}'=\text{Me}, \text{Ph}.$

Обработка илidy (CCLXIX) $\text{Cr}_2\text{Fe}^+\text{PF}_6^-$ позволяет генерировать металлоорганический катион-радикал (CCLXIX) $^+\text{PF}_6^-$ [340].

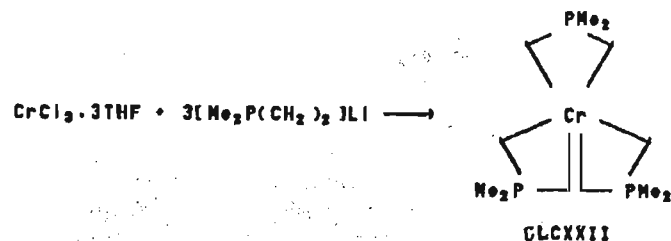
Сродство фосфорилидов к металлам группы хрома довольно высокое. Например, метилвинилкетонный лиганд настолько легко вытесняется трифенилфосфоний метилидом из комплекса вольфрама (CCLXX), что даже не успевает вступить с ним в реакцию Виттига [341]:



Реакция карбонилметилена, а также тиокарбонилметилентрифенилфосфоранов с гексакарбонилами хрома, молибдена, вольфрама или с ацетонитрильными комплексами пентакарбониллов металлов приводит к образованию кетенов или тиокетенов, содержащих атом металла у α -атома углерода (CCLXXI) [342]:



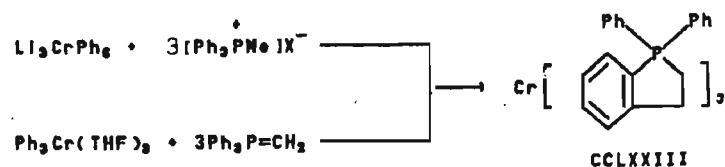
Значительный интерес представляют хелатные комплексы группы хрома. Одно из первых соединений этого типа (CCLXXII) было синтезировано Куррасом и сотр. реакцией треххлористого хрома с диметилфосфоний диметанидом лития в ТГФ. Соединение (CCLXXII) содержит три хелатных фосфорилидных лиганда при трехвалентном гексакоординированном хrome и проявляет сильные парамагнитные свойства в соответствии с d^3 -состоянием атома хрома [343–345]:



Комплекс присоединяет углеводороды, имеющие подвижный атом водорода, в частности фенилацетилен, что, по-видимому, может быть использовано для активации таких соединений:



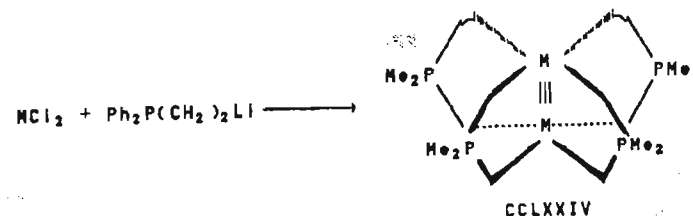
В отличие от диметилфосфоний диметанида лития реакция дифенилфосфоний диметанида лития с треххлористым хромом сопровождается орто-литированием бензольного кольца, вследствие чего получается гексакоординированный комплекс хрома (CCLXXIII) [343–345]:



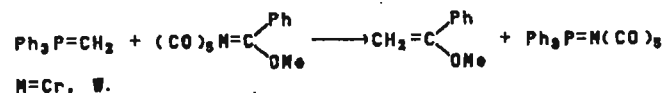
Чрезвычайно интересные комплексы (CCLXXIV) получены реакцией хром(2)- или молибден(3)галогенидов с диметилфосфоний диметанидом

лития [346–348]. Комплексы (CCLXXIV) по данным рентгеноструктурного анализа имеют крайне короткую связь $\text{M}=\text{M}$. Длина металлометаллической связи 1,895 ($\text{M}=\text{Cr}$) или 2,082 Å ($\text{M}=\text{Mo}$). Длина связей хром–углерод 2,21–2,23, молибден–углерод 2,30–2,32 Å. Короткая связь PCH_2 1,77–1,79 Å соответствует иллидному характеру молекулы [346].

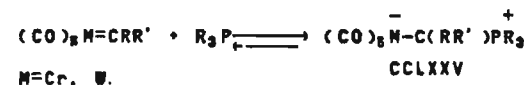
Тройная связь (по некоторым данным даже четвертная [201]) двухвалентных атомов хрома и молибдена эффективно стабилизирована четырьмя бидентатными фосфорилидными лигандами. Термодинамическая и кинетическая стабильность комплекса (CCLXXIV), который включает восемь σ -связей металл–углерод, вероятно, определена индуктивным влиянием четырех фосфониевых групп:



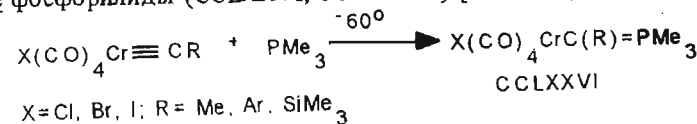
Реакция фосфорилидов с карбеновыми комплексами металлов группы хрома протекает по типу олефинирования Виттига, причем атом металла с остальными лигандами формально выполняет роль карбонильного кислорода [350, 351]:

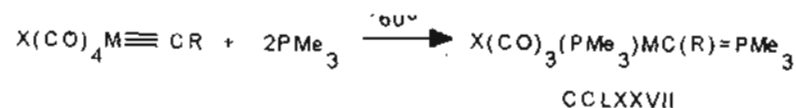


Карбеновые комплексы хрома и вольфрама присоединяют третичные фосфины с образованием иллидных комплексов этих металлов (CCLXXV). Реакция обратима, однако равновесие смещено в сторону иллидного комплекса [349–352]:



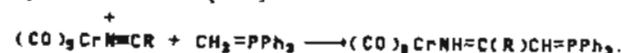
Карбиновые комплексы хрома и вольфрама в равной степени легко присоединяют третичные фосфины, однако при этом образуются металлзамещенные фосфорилиды (CCLXXVI, CCLXXVII) [353–356]:



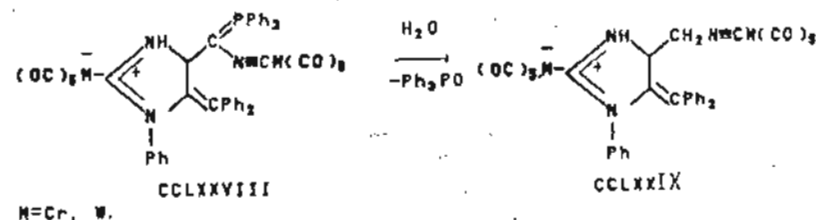


M=Mo, W; R=Ph, 4-MeC₆H₄, SiPh₃; X=Cl, Br

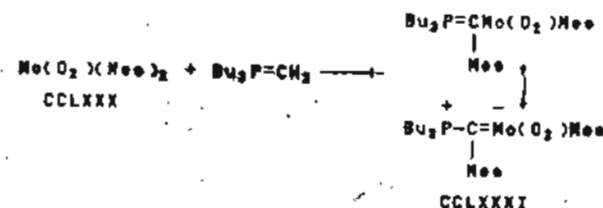
Фосфорилиды присоединяются к нитрильным комплексам хрома, атом углерода которых из-за влияния положительно заряженного координированного атома азота нуклеофилен. Присоединение сопровождается переходом протона от илیدного атома углерода к азоту, вследствие чего образуются металлсодержащие иліды [357]:



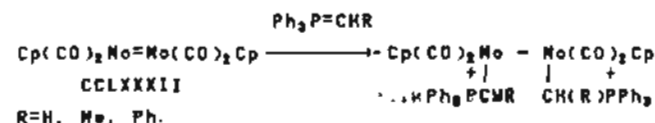
Металлонитрильные иліды вступают в реакции циклоприсоединения с гетерокумуленами (изоцианаты, кетенимины, сероуглерод) с образованием пятичленных карбеноидных гетероциклов [358, 359]. Например, илід Ph₃P=CHNC-M(CO)₅ присоединяет трифенилкетенимин в соотношении 2:1, превращаясь в циклический илід (CCLXXIII), гидролиз которого с отщеплением трифенилфосфиноксида приводит к образованию циклического комплекса (CCLXXIX) [358]:



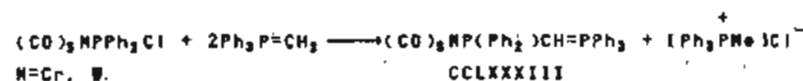
Первый диоксомолибденовый илід (CCLXXXI) синтезирован реакцией диоксомолибденового комплекса (CCLXXX) с трибутилфосфоний метилдом. ЯМР ¹³C, ³¹P-спектры, а также рентгеноструктурный анализ указывают на значительный вклад резонансной структуры, содержащей двойную связь молибден-углерод [360, 361]:



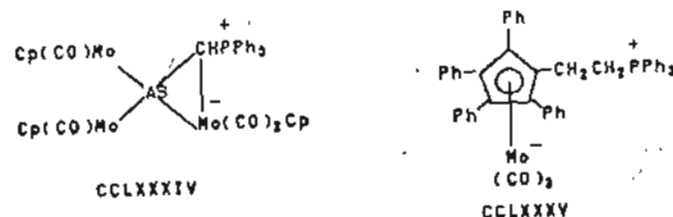
В ряде случаев соединения группы хрома могут присоединять фосфорилиды без замещения уже имеющихся лигандов на фосфонийалкильную группу. Например, диомолибденовый комплекс (CCLXXXII) легко присоединяет фосфорилиды, повышая свое координационное число от четырех до шести [362]:



Синтезированы различные комплексы карбониллов группы хрома, содержащие фосфин-фосфорилидные лиганды. Так, хлордифенилфосфинпентакарбонил вольфрама при взаимодействии с трифенилфосфоний метилдом дает Р-металлсодержащий фосфин-фосфониевый илід (CCLXXXIII) [338]:



Реакцией арсен-молибденовых кластерных соединений с трифенилфосфоний метилдом получены мостиковые илідные комплексы [363, 364]:



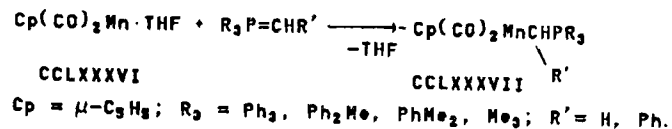
Цвиттер-ионное соединение (CCLXXXV) синтезировали реакцией трифенилфосфоний метиля с фульваленовым комплексом трикарбонила молибдена [365].

5.2.7. ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ VII ГРУППЫ

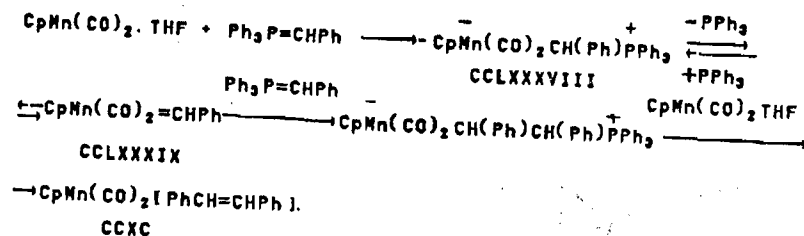
В побочную подгруппу VII группы периодической системы химических элементов входят переходные металлы, марганец, технеций и рений. Элементы подгруппы марганца имеют на последнем электронном уровне по два электрона и незаполненный электронами предпоследний уровень, что определяет исключительное разнообразие химических соединений этой подгруппы, валентность которых может изменяться от одного до семи. Соединения подгрупп марганца образуют многочисленные комплексные металлоорганические соединения, в том числе содержащие фосфорилидные лиганды.

Химия фосфорилидных комплексов подгруппы марганца во многом

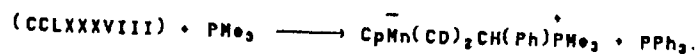
подобна химии фосфорилидных комплексов подгруппы хрома. Так, обработка дикарбонил (циклопентадиенил) тетрагидрофуран марганцевого комплекса (CCLXXXV) фосфорилидами протекает с замещением ТГФ на фосфорилидный лиганд, вследствие чего образуется соединение (CCLXXXVII) [366-369]:



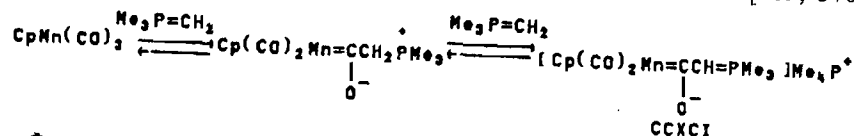
Кноль обнаружил, что фосфорилидные комплексы марганца (CCLXXXVIII) в ряде случаев распадаются с отщеплением третиного фосфина. Образующиеся при этом алкилиденовые интермедиаты (CCLXXXIX) вступают в серию превращений, давая в конечном счете стильбен-марганцевые комплексы (CCXC) [368]:



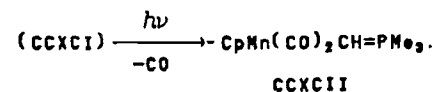
Трифенилфосфин легко вытесняется из комплекса (CCLXXVIII) более основным и поэтому образующим более прочную связь Р-С триметилфосфином, что согласуется с высокой стабильностью трифенилфосфинового лиганда в этом комплексе:



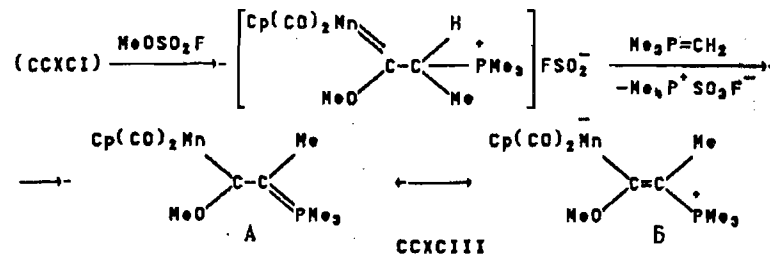
Подобно гексакarbонилу хрома трикарбонильные комплексы марганца реагируют с фосфорилидами с образованием продуктов присоединения— мезомерных ацилидидных комплексов марганца (ССХСІ), содержащих фосфониевый катион. Интересно отметить, что илидные комплексы (ССХСІ) находятся в равновесии с исходными соединениями [369, 370]:



Фотолит ацил-илидного комплекса (ССХСІ) протекает с отщеплением окиси углерода и триметилфосфоний метилица, вследствие чего образуется комплекс марганца, содержащий фосфорилидный лиганд (ССХСІІ) [371]:

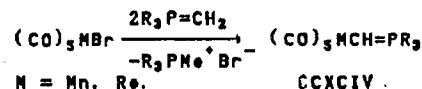


Обработка илидного комплекса (ССХСІ) метиловым эфиром фторсульфоновой кислоты протекает с алкилированием как по илидному, так и кислородному атому, вследствие чего образуется диметилированный фосформарганцевый илид (ССХСІІ) [370]:

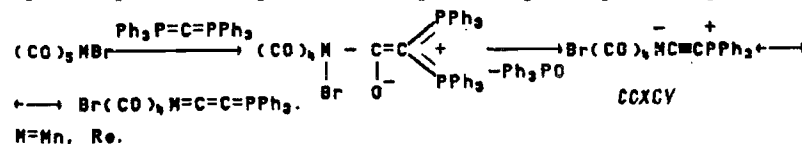


Рентгеноструктурный анализ алкилированного комплекса (ССХСП) указывает на существенный вклад в основное состояние молекулы резонансной винилфосфониевой структуры (Б): углеродный фрагмент молекул плоский, связь $C_\alpha-C_\beta$ по своей длине приближается к кратной связи $C=C$, связь $C-P(1,76 \text{ \AA})$ несколько длиннее, чем средняя величина связи $C=P$ в фосфорилидах [371].

Бром-пентакарбонильные комплексы марганца и рения вступают в реакцию переилидирования с фосфорилидами с образованием С-металлкарбонилзамещенного фосфорилида (CCXCIV) [372, 373]:



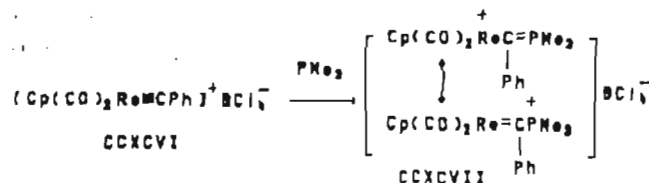
Интересный пример реакции Виттига с координированной по отношению к металлу С=О-группой обнаружен в случае реакции гексафенилкарбодифосфорана с бром-пентакарбонилами марганца и рения [373, 374]:



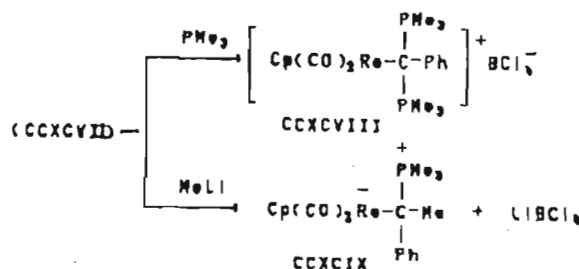
Строение илидов (ССХСV) подтверждено рентгеноструктурным анализом, который показал, что отрицательный заряд илидного атома углерода в значительной степени переходит на атом металла, вследствие чего вклад структуры с тройной связью $C \equiv C$ сравнительно высок. Длина связи $C-C$ 1,216 Å, что очень близко к длине нормальной ацетиленовой связи. Алкинильный лиганд, координированный с марганцем, относительно малореак-

ционноспособен по отношению к кислороду воздуха и влаге. Сильные кислоты и алкилирующие реагенты ($\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$) не образуют с ним аддуктов [375].

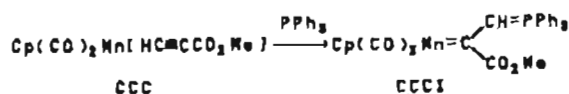
Как и в случае соединений подгруппы VIB, карбеновые комплексы рения присоединяют фосфины с образованием фосфорилидных комплексов. Катионный карбиновый комплекс (ССХСХVI) присоединяет триметилфосфин с образованием С-металлзамещенного фосфорилида (ССХСХVII) [376, 377]:



Ренийвый комплекс имеет длину связи металл—углерод 1,97 Å и углерод—фосфор 1,79 Å. Сравнение молекулярной структуры рениевого комплекса (ССХСХVI) с аналогичным циркониевым комплексом показывает, что связь углерод—цирконий этого соединения длиннее — 2,15 Å, а связь углерод—фосфор короче — 1,71 Å. Очевидно, рений является более электроакцепторным металлом, чем цирконий, вследствие чего отрицательный заряд в большей степени перераспределяется на этот атом. По этой причине илльный атом углерода комплекса (ССХСХVII) приобретает электрофильный характер. Так, ренийвый комплекс (ССХСХVII) присоединяет триметилфосфин и алкируется метиллитием по α-углеродному атому с образованием соединений (ССХСХVIII, ССХСХIX) [376]:

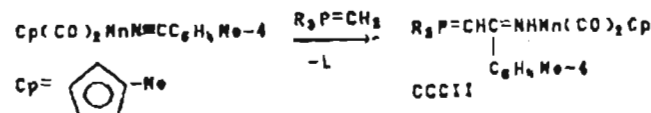


Присоединение трифенилфосфина к алкиновому комплексу (ССС) дает металлосоодержащий ацилид, строение которого установили рентгеноструктурным анализом. Молекула комплекса (СССI) содержит илдную функцию в β-положении и имеет укороченную связь $\text{P}=\text{C}$ [378]:

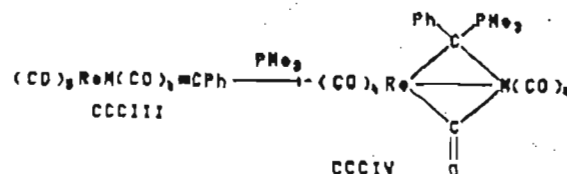


Фосфорилиды, имеющие у α-атома углерода атомы водорода, присоеди-

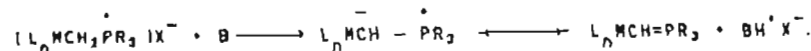
няются по связи $\text{C}=\text{N}$ нитрильных комплексов марганца с образованием фосфорилидов (СССII), содержащих атом металла у атома азота [379]:



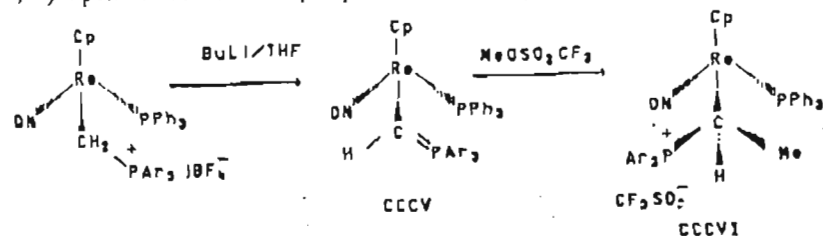
Карбиновый комплекс (СССIII) присоединяет триметилфосфин с образованием циклического комплекса (СССIV), содержащего связь рения с хромом или марганцем. Строение комплекса (СССIV) доказано рентгеноструктурным анализом [380, 381]:



Депротонирование илдных комплексов металлов позволяет получать фосфорилиды, замещенные переходным металлом у α-атома углерода [382]:

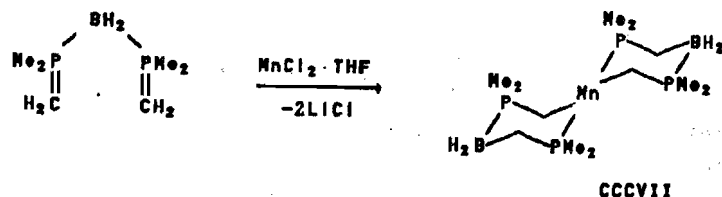


Этим способом Кроко и Гладш синтезировали ренийзамещенный фосфорилид (СССVI) [381]. Реакция оптически активного илдного комплекса рения с бутиллитием в ТГФ в присутствии ТМЭДА дает оптически активный у атома металла фосфорилид (СССV), обработка которого метилтрифлатом в ТГФ при -78°C стереоспецифично ведет к образованию (S, S, R, R) α-ренийзамещенной фосфониевой соли (СССVI) [383]:



Интересный комплекс марганца-2 (СССVII) получен реакцией литированного боранато-бис-ида с тетрагидрофурановым комплексом дихлорида марганца. Желтое кристаллическое соединение (СССVII) является парамагнитным ($\mu_{\text{эф}}$ 5,84 Д). Молекулярная структура соединения содержит псевдотетраздрически ориентированные атомы углерода. Длина связи $\text{Mn}-\text{C}$

2,214 (4)–2,239 (13) Å соответствует σ -связи марганец–углерод. Длины связей $P-CH_2$ и $P-SiH_3$, равные 1,75 и 1,82 Å, типичны для илидных комплексов [384]. Оба шестичленных цикла имеют конформацию кресла, атомы бора и фосфора имеют тетраэдрическую конфигурацию:



Комплексы грифенилфосфоний циклопентадиенилида с карбонилами марганца и рения описаны А.Н.Несмеяновым и сотр. [385, 386].

5.2.8. ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ VIII ГРУППЫ

В побочной подгруппе VIII группы периодической системы химических элементов находятся переходные металлы, которые могут быть сгруппированы по общим химическим свойствам в подгруппу железа (Fe, Co, Ni) и в подгруппу платины (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

Переходные элементы VIII группы известны своей уникальной способностью образовывать разнообразные комплексы, многие из которых нашли широкое практическое применение в различных областях органического синтеза. Интересным разделом химии координационных соединений являются получившие интенсивное развитие в последние годы комплексы переходных элементов VIII группы, содержащие фосфорилидные лиганды.

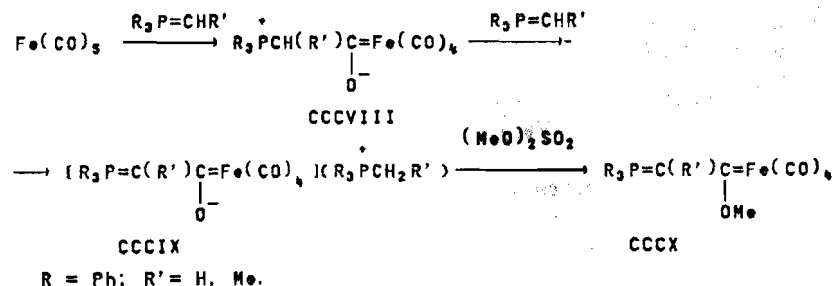
Комплексы фосфорилидов получены со всеми девятью элементами триад (семейства железа, палладия, платины).

5.2.8.1. ПОДГРУППА ЖЕЛЕЗА

В подгруппе (триаде) железа находятся переходные металлы (железо, кобальт, никель), имеющие на последнем электронном уровне по два электрона, которые они легко отдают в химических реакциях с образованием соединений, содержащих электроноположительно двухвалентные элементы. Однако элементы подгруппы железа отдают электроны не полностью укомплектованной 3d-орбитали, образуя соединения, в которых они имеют валентность выше двух. Элементы подгруппы железа способны образовывать координационные соединения. Наиболее устойчивыми являются соединения железа (2) и (3), кобальта (3) и никеля (2), менее устойчивы соединения железа (2), кобальта (1), никеля (1).

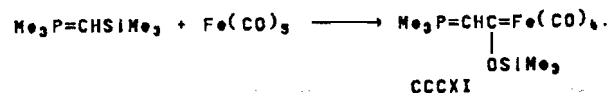
Илиды и илидные комплексы железа. В последние годы синтезированы

разнообразные фосфорилиды, содержащие атом железа у α - или β -атомов углерода, а также в боковой цепи. Кроме того, синтезированы и детально изучены илидные комплексы железа. Наиболее простым методом синтеза этих соединений является реакция поликарбониллов железа с фосфорилидами, которая, как обсуждалось выше, может протекать или с замещением $C=O$ -групп на фосфорилидные лиганды, или с присоединением илидного атома углерода к $C=O$ -группам. Группы $C=O$ поликарбониллов железа являются достаточно электрофильными, чтобы подвергнуться нуклеофильной атаке илидом с образованием продукта 1:1-присоединения – бетаина (CCCVIII). Подвижные атомы водорода у α -атома углерода бетаина (CCCVIII) легко отщепляются исходным илидом с образованием устойчивого анионного железоорганического фосфорилида (CCCIX), отрицательный заряд которого уравновешен фосфониевым катионом [387]:



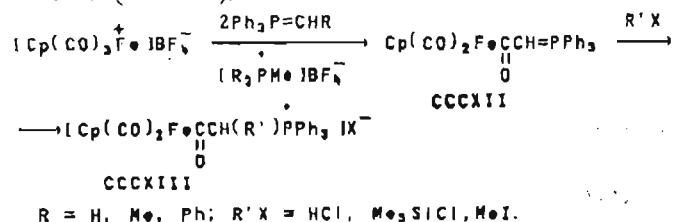
Собственно говоря, соединение (CCCIX) имеет мезомерное строение. Отрицательные заряды илидного атома углерода и енолятного кислорода локализованы в системе, включающей фосфониевый катион, два sp^2 -гибридизованных атома углерода, атом кислорода и атом железа, к которому присоединены карбонильные группы. Поэтому структура (CCCIX) вносит лишь частичный вклад в основное состояние молекулы. Значительная часть отрицательного заряда, по-видимому, сосредоточена на атоме железа, который является очень сильным акцептором электронов по pd_π -механизму. Илидные свойства соединения (CCCIX) подтверждает реакция с диметилсульфатом, в результате которой получается нейтральный фосфорилид (CCCX), представляющий собой устойчивое желтое кристаллическое вещество. Соединение (CCCX) может формально рассматриваться как карбеновый комплекс железа.

Реакция пентакарбила железа с C-кремнийзамещенными фосфорилидами вследствие миграции триметилсилильной группы к отрицательно заряженному атому кислорода приводит к образованию нейтрального O-силилированного илид-карбенового комплекса железа (CCCXI) [388]:

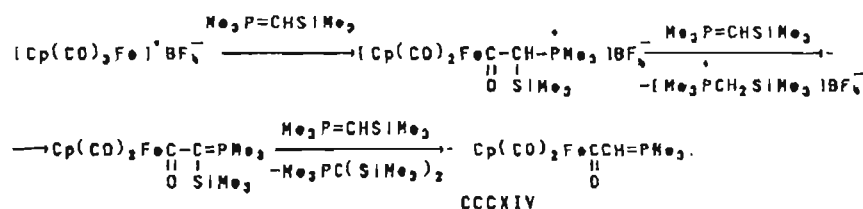


Триметилфосфоний метилид (триметилсилокси) карбеновый комплекс тетракарбонила железа (СССХI) [388]. К суспензии 0,39 г (2,0 ммоль) пентакарбонила железа в 20 мл бензола при охлаждении до +10 °С по каплям прибавляют 0,32 г (2,0 ммоль) триметилфосфоний триметилсилилметилида в 10 мл бензола. Перемешивают 30 мин и затем к светло-розовому раствору прибавляют 20 мл пентана. По охлаждении до -15° из бензол-пентанового раствора (1:2) выделяются светло-розовые кристаллы. Выход 0,65 г (91 %), т. пл. 42–44 °С.

С циклопентадиенил-трикарбонильными комплексами железа фосфорилиды в результате нуклеофильной атаки на карбонильный углерод и последующего процесса переилидирования образуют ацилидильные комплексы (СССХII) [389]: Рентгеноструктурный анализ соединения (СССХII) позволяет сделать вывод о значительной делокализации отрицательного заряда в системе сопряженных кратных связей и атома железа. Тем не менее илidianый атом углерода нуклеофилен, вследствие чего илidianые комплексы (СССХII) дают с хлористым водородом, триметилхлорсиланом, галоидными алкилами фосфониевые соли (СССХIII).

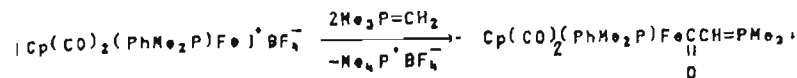


Катионный циклопентадиенил трикарбонильный комплекс железа реагирует с С-кремнийзамещенными фосфорилидами с образованием железоацил-фосфорилида (СССХIV). Реакция протекает через нуклеофильную атаку илidianа на карбонильный углерод, переилидирование и силилотропный обмен [389]:

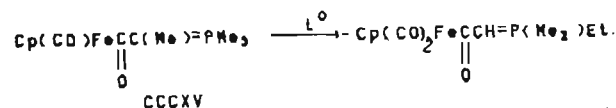


(η^1 -Триметилфосфоний) ацилид-дикарбонил (η^5 -циклопентадиенил) железа (СССХIV) [389]. В 60 мл ТГФ суспендируют 2,14 г (7,33 ммоль) тетраборфторид-циклопентадиенил-тетракарбонил железа, охлаждают до -30 °С и при перемешивании прибавляют 3,57 г (21,99 ммоль) триметилфосфоний триметилсилилметилида в 20 мл ТГФ. Перемешивают 2 ч при -20 °С, повышают температуру до комнатной и отделяют выпавший осадок соли (1,43 г (78 %)). Фильтрат упаривают в вакууме, к остатку прибавляют 20 мл толуола. Экстракт разбавляют 10 мл пентана и охлаждают до -30 °С. Выделяется кристаллический продукт. Выход 1,44 г (67 %), т. пл. 93 °С.

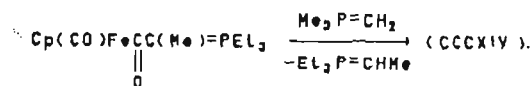
Аналогично протекает реакция фосфорилидов с положительно заряженными фосфиновыми комплексами железа [389–391]:



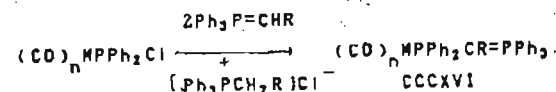
Илidianые комплексы (СССХV), строение которых установлено рентгеноструктурным анализом [390, 391], обладают интересными химическими свойствами. Так, при нагревании соединения (СССХV) происходит миграция метильной группы от α -атома углерода к атому углерода, находящемуся у фосфора [389, 392]:



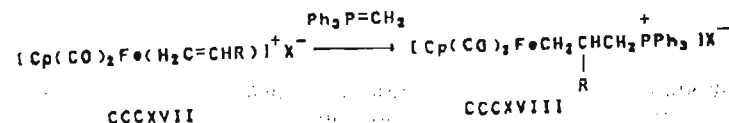
В присутствии триметилфосфоний метилида протекает обменная реакция, вследствие чего триэтилфосфониевая группа обменивается на триметилфосфониевую:



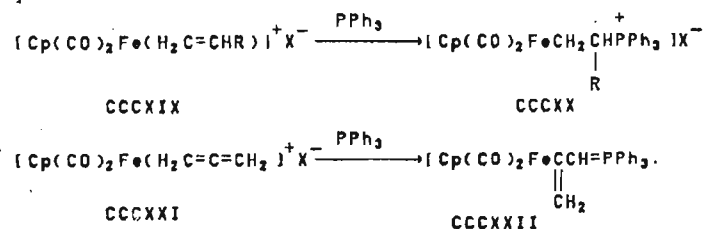
Фосфорилиды способны реагировать с лигандами, входящими в состав комплексов железа, что открывает широкие возможности для их модификации. Например, атом хлора дифенилхлорфосфинового комплекса тетракарбонила железа легко замещается на фосфорилидный заместитель при взаимодействии с трифенилфосфоний алкилидами. В результате последовательных реакций С-фосфорилирования илidianого атома углерода и переилидирования образуется железокарбонильный комплекс (СССХVI), содержащий фосфин-илidianый лиганд [393]:



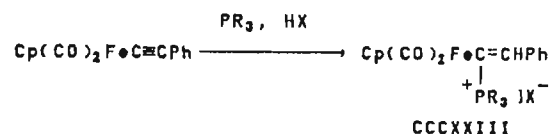
Фосфорилиды присоединяются к β -атому углерода катионных алкилиденных комплексов железа (СССХVII) с образованием γ -фосфонийалкилкарбонильных комплексов железа (СССХVIII) [394]:



Ряд фосфорилидных комплексов железа получен реакцией третичных фосфинов с алкеновыми и алкиновыми комплексами железа (СССХХ, СССХХI). Так, нуклеофильная атака трифенилфосфина на один из атомов углерода алкенового лиганда катионного комплекса железа дает фосфорилидный комплекс (СССХХ). Комплексы (СССХХ), имеющие заместители R=H, устойчивы и могут быть выделены в индивидуальном состоянии. При R=Ph комплексы (СССХХ) неустойчивы. Аналогичные соединения (СССХХII) получены реакцией аллиловых комплексов (СССХХI) с трифенилфосфином [395, 396]:

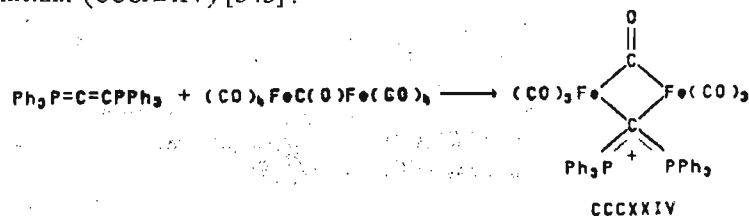


Третичные фосфины присоединяются к алкиновым комплексам железа с образованием винилфосфониевых комплексов железа (СССХХIII):



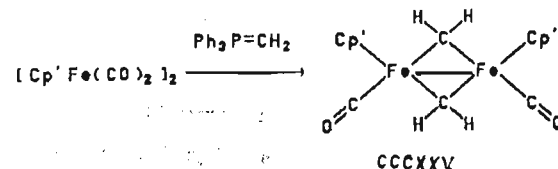
Строение комплекса (СССХХIII) подтверждено рентгеноструктурным анализом. Длина связи P—C равна 1,800 Å, что соответствует длине простой связи.

Замещение C=O-группы в карбонилах железа при взаимодействии с фосфорилидами встречается сравнительно редко. Например, реакция гексафенилкарбодифосфорана с некоторыми карбонилами железа в результате замещения двух C=O-лигандов приводит к образованию металлоциклического соединения (СССХХIV) [343]:



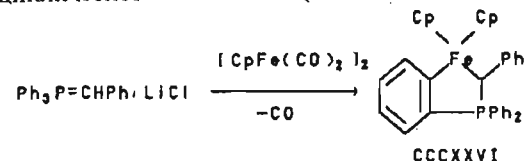
Реакция циклопентадиенил-карбонильного комплекса железа с трифенилфосфоний метилидом дает бициклический комплекс железа (СССХХV), содержащий два атома железа, соединенных между собой связью металл—

металл. Строение кристаллического комплекса установлено с помощью рентгеноструктурного анализа [375, 397]:



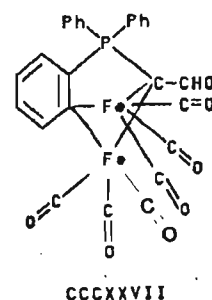
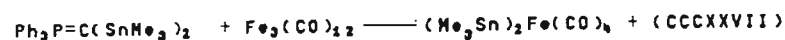
Комплекс (СССХХV) имеет почти плоский четырехчленный цикл, в котором два атома железа соединены между собой связью длиной 2,527(2) Å. Длины связей Fe—C 1,950(8) и 1,874(7) Å. Углы Fe C(O)Fe 86,6(3), Fe C(H2)Fe 84,5(3), CFeC 95,8(3)°.

Реакция циклопентадиенилкарбонильного комплекса железа с двухкратным избытком трифенилфосфоний бензилида в присутствии избытка бутиллития приводит к образованию орто-металлированного в бензольном кольце металлоциклического комплекса (СССХХVI) [397]:

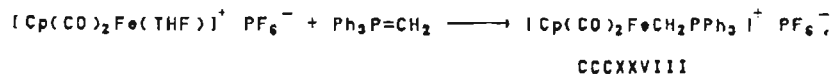


Металлоциклический комплекс (СССХХVI) имеет η³-циклопентильный цикл, координированный к атому железа, совместно с двумя C=O-лигандами, бензольным циклом и илидным атомом углерода.

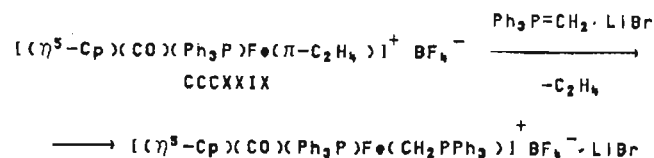
Необычно протекает реакция трифенилфосфоний бис(триметилстаннил) метида с тетракарбонилем железа, в результате которой образуется орто-диметаллированный комплекс α-формилфосфониевого илида (СССХХVII). Строение комплекса убедительно показано рентгеноструктурным анализом [398, 399]:



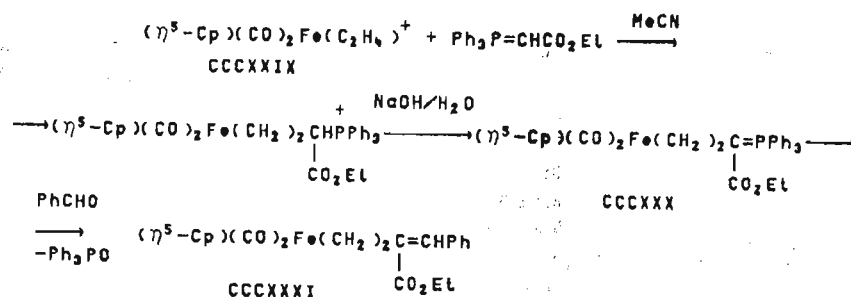
Легко протекает замещение третичнофосфониевых и эфирных лигандов карбонильных комплексов железа. Например, реакцией катионного комплекса железа с триметилфосфоний метилидом получают новый катионный комплекс железа, содержащий фосфорилидный лиганд (СССХХVIII) [298, 400, 401]:



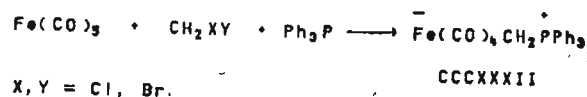
Трифенилфосфоний метилид гладко замещает и алкеновые лиганды в катионных железокарбонильных комплексах (СССХХIX) [401]:



Присоединение стабилизированных фосфорилидов к комплексу (СССХХIX) дает фосфониевую соль, которая при обработке щелочью превращается в железоорганический илид (СССХХХ). Он вступает в реакцию Виттига с альдегидами с образованием алкенжелезоорганического соединения (СССХХХI) [402]:

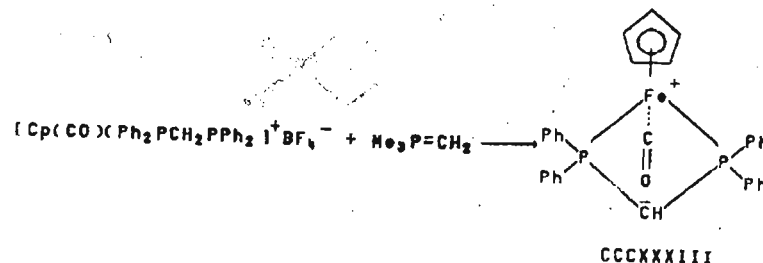


Присоединение пентакарбонила железа к диалогениду метана и трифенилфосфину в межфазной системе (1 н. водный раствор гидроксида натрия, в присутствии тетрабутиламмоний бромид) дает илидный комплекс тетракарбонила железа (СССХХII) [403]:



Интересный комплекс железа (СССХХХIII) получен при взаимодей-

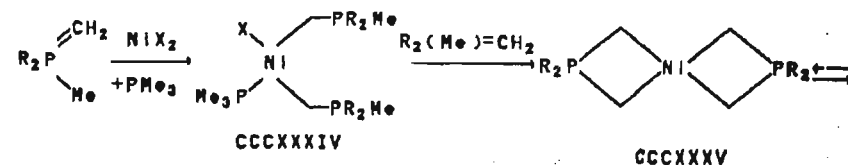
ствии бис(дифенилфосфино)метильного комплекса железа с триметилфосфоний метилидом [404]:

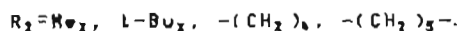
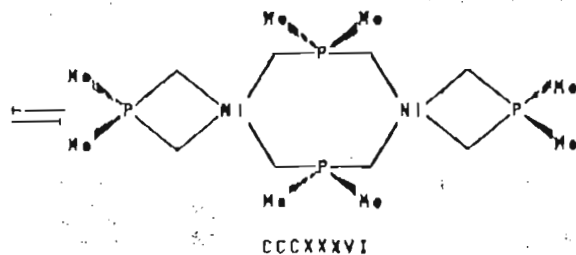


Бис(дифенилфосфинометанид) (η^5 -циклопентадиен) (карбонил) железо (СССХХХIII) имеет планарную структуру четырехчленного цикла, sp^2 -гибридизованный α -атом углерода и укороченные связи C-P 1,73 Å. Длина связи Fe-P 1,714 Å. Углы P-Fe-P 70,61 (4), P-C-P 96,4 (2), Fe-P-C 96,4 (1)°.

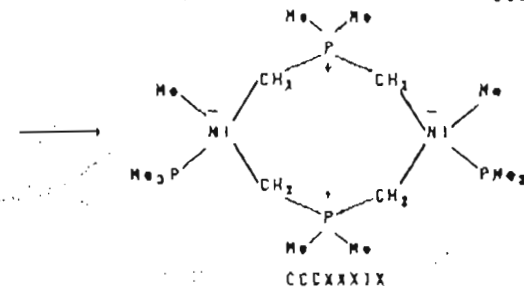
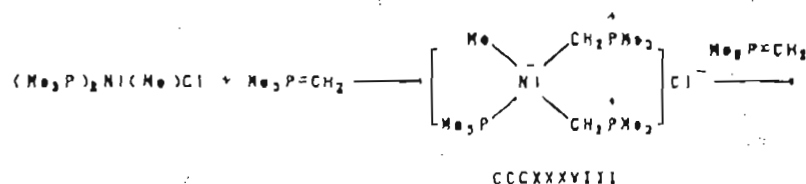
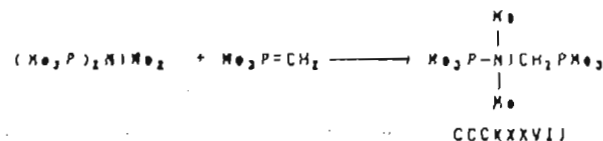
5.2.8.2. илидные комплексы никеля

В отличие от своего соседа по подгруппе—железа, никель не образует комплексов, содержащих кратные связи никель—углерод или фосфор—углерод, так как такие соединения легко димеризуются или олигомеризуются. Галогениды никеля вступают в реакцию переилидирования с фосфорилидами, однако при этом обычно образуются циклические системы. Так, реакция галогенидов двухвалентного никеля с триметилфосфоний метилидом приводит сначала к ациклическому комплексу со смешанными лигандами (СССХХХIV), который в результате реакции переилидирования превращается в циклический дифосфорилидный комплекс никеля (СССХХХV). Этот комплекс устойчив, если R-объемные алкильные группы, например *трет*-бутильные. В других случаях комплекс (СССХХХV) легко димеризуется с образованием восьмичленных никель-фосфорсодержащих гетероциклов типа соединения (СССХХХVI), представляющих собой желтые кристаллические вещества [405–407]. Строение соединения (СССХХХVI) доказано с помощью рентгеноструктурного анализа [405–407]:

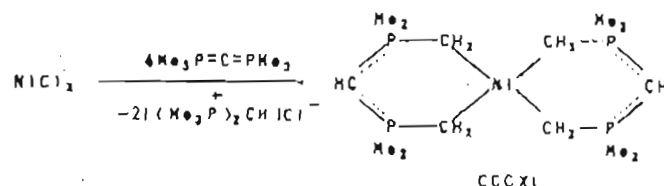




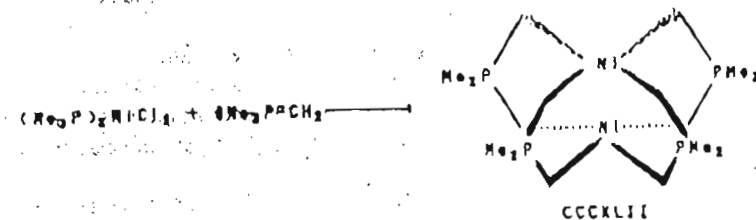
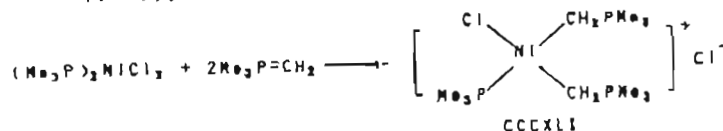
При взаимодействии триметилфосфоний метилица с триметилфосфиновым комплексом диметилникеля, а также с триметилфосфиновым комплексом метилникеля хлорида получены ионные комплексы (CCCXXVII, CCCXXVIII), содержащие три ковалентные σ -связи никель-углерод у квадратно-планарного никеля. Устойчивость этих связей обеспечена электроакцепторным влиянием фосфониевого центра. Избыток иланда превращает соединение (CCCXXVIII) в восьмичленный комплекс (CCCXXIX), в котором атом металла связан с диметилфосфоний бисметилическим лигандом: [408]



Гексаметилкарбодифосфоран вступает в реакцию переилидирования с дихлоридами никеля, с образованием хелатных комплексов (CCCXL), у которых бис-диметилфосфоний метилические лиганды присоединены к центральному атому через две металл-углеродные σ -связи. Для этих комплексов предложена центросимметрическая квадратно-планарная структура [409]:

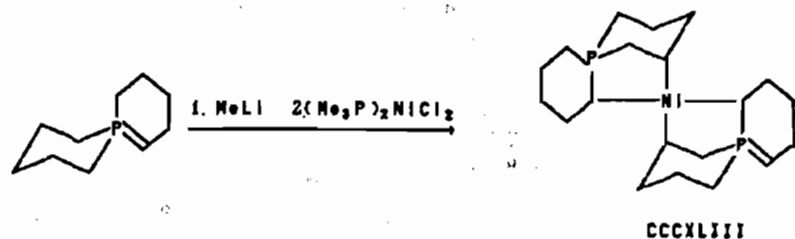


При проведении реакции бис(триметилфосфин)дихлорида никеля с триметилфосфоний метилидом в пентане получен солейобразный никельсодержащий комплекс (CCCXLI). В то же время в ТГФ протекает реакция переилидирования, вследствие чего образуется смесь различных циклических илидных комплексов никеля, в том числе упоминавшиеся выше комплексы (CCCXXXV) и (CCCXXXVI). Эти комплексы выделены, перекристаллизованы и подвергнуты рентгеноструктурному анализу. Быстрое охлаждение реакционной смеси или быстрое удаление растворителя позволяет выделить желтый кристаллический продукт (CCCXLII) (т. пл. 87 °C (разл.)), имеющий структуру клетки.

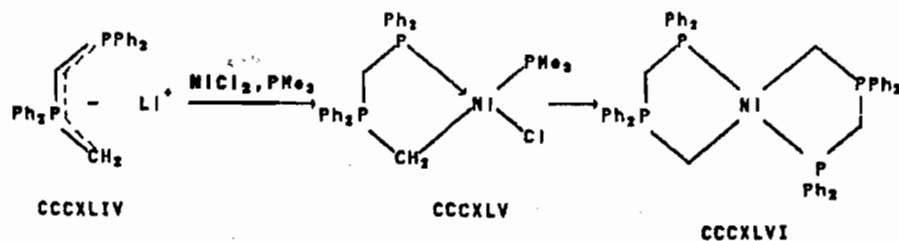


Реакцией литийпроизводного бициклического иланда с бис(триметилфосфин)никель дихлоридом в соотношении 2:1 получен полиспироциклический никельилический комплекс (CCCXLIII). Рентгеноструктурный анализ показал, что 6 λ^5 -фосфаспиро [5,5]ундецен-5 (CCCXLIII) имеет центросимметрическую структуру с приблизительно квадратно-планарной координацией ни-

келя с четырьмя хиральными атомами углерода. В целом высокосимметричная молекула (CCCXLIII) представляет ахиральную систему. Расстояние Ni-P равно 2,521 (1) Å [410]:



Высокоустойчивые комплексы никеля получены реакцией дихлорида никеля с 2 экв. литийзамещенного фосфин-фосфониевого ильда (CCCXLIV). Образованию ильидного комплекса (CCCXLV), вероятно, предшествует промежуточное соединение (CCCXLVI). Строение ильидного комплекса (CCCXLVI) установлено при помощи рентгеноструктурного анализа [411]:

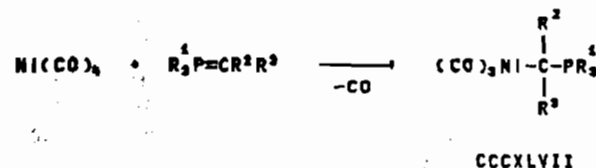


Интересные продукты получены при взаимодействии триметилфосфоний метида с бис-триметилфосфиновым комплексом дихлорида никеля. В зависимости от условий проведения реакции, соотношения реагентов, а также очистки (кристаллизации, возгонки) получены разнообразные изомеры никель-органических комплексов.

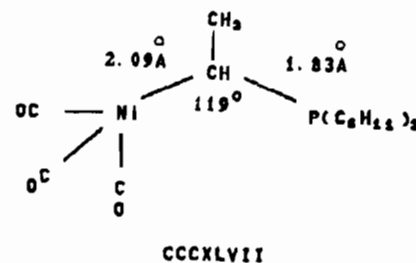
В процессе возгонки в газовой фазе обнаружены мономеры и димеры, причем димеры были представлены двумя изомерами (CCCXXVI, CCCXLII), которые удалось зарегистрировать в индивидуальном состоянии [405, 408].

Карбонилы никеля, в отличие от карбониллов железа, реагируют с фосфорилидами только с образованием продуктов замещения C=O-лигандов на фосфорилидные лиганды и совсем не дают продуктов присоединения к карбонильным группам [388]. Синтезированы разнообразные тетраэдрические

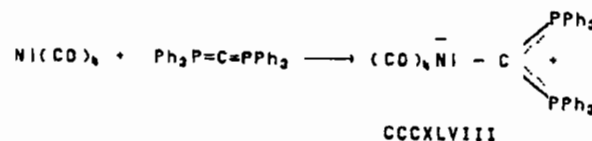
комплексы нульвалентного никеля (CCCXLVII) с различными группами R¹, R², R³ у атомов фосфора и углерода [372, 388]:



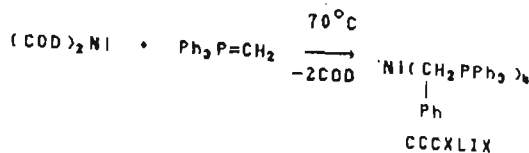
Молекулярная структура комплекса (CCCXLVII) показывает наличие σ-связи углерод-металл. Длина σ-связи Ni-C равна 2,09 Å, что несколько больше, чем в случае обычных никельорганических соединений. Длина связи P-C 1,83 Å также превышает среднюю длину связи нестабилизированных фосфорилидов. Предполагают, что электронная плотность ильидного атома углерода переходит на атом металла и эффективно делокализуется карбонильными группами. Это повышает прочность этих групп с металлом, вследствие чего дальнейшего замещения C=O-групп на фосфорилидные лиганды не происходит [413]:



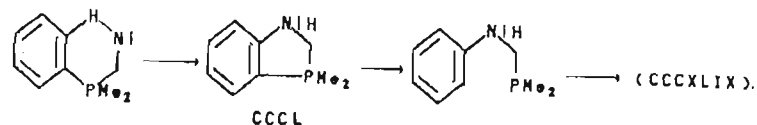
Тетракарбонил никеля реагирует с гексафенилкарбодифосфораном в кипящем диэтиловом эфире с образованием красного кристаллического продукта замещения (CCCXLVIII) [373]:



Удобным способом получения фосфорилидных комплексов никеля является замещение координированных олефинов. Обработка (1,5-циклооктадиен) никеля трифенилфосфоний метида дает перегруппированный тетра (α-дифенилфосфинобензил) никель (CCCXLIX) [413]:

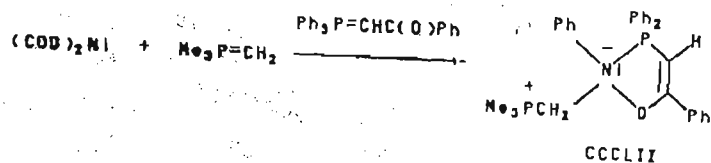
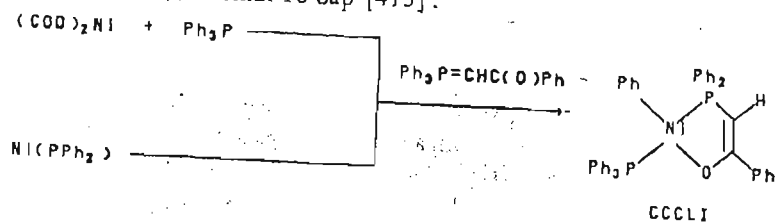


Замещение циклооктадиеновых лигандов фосфорилидными лигандами дает промежуточный комплекс (CCCL), который вступает в перегруппировку Стивенса. Вероятно, реакция включает орто-металлирование одной из фенильных групп у фосфора [413]:



Реакция тетра(трифенилфосфин)никеля или ди(1,5-циклооктадиен)никеля с трифенилфосфоний фенацилидом в присутствии трифенилфосфина ведет к окислительному присоединению фенильной группы к нульвалентному металлу с образованием хелатного комплекса арилникеля-2 (CCCLI) [414].

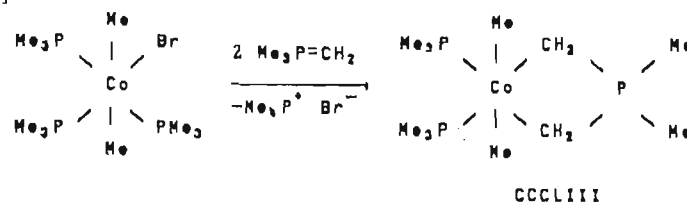
Интересный никельилидный комплекс получен совместным действием трифенилфосфоний фенацилида и триметилфосфоний метилица на нульвалентный никель в толуоле при комнатной температуре. Образующийся с 90 %-м выходом никельилидный комплекс (CCCLII) представляет собой кристаллизующееся из смеси толуола с гексаном устойчивое соединение (т. пл. 117–120 °С). Комплекс (CCCLII) предложен специалистами фирмы Байер в качестве эффективного катализатора полимеризации этилена в толуоле при 80 °С и давлении 10 бар [415]:



Илидные комплексы никеля типа $\text{PhNi}[\text{Ph}_2\text{PCHC}(\text{O})\text{Me}]$ ($i\text{-Pr}_3\text{P}=\text{CHPh}$) являются катализаторами полимеризации акрилатов [416], а также этилена [417]. Полимеризацию этилена проводят при 60–130 °С в циклогексане, полимеризацию метилметакрилата в толуоле при 40–100 °С.

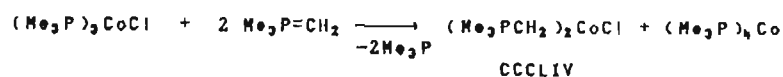
5.2.8.3. ИЛИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА

Из элементов группы железа также кобальт детально изучен как координированный центр по отношению к илидным лигандам. Интересный пример координации илида в октаэдрическом d^6 -координационном центре металла обнаружен в случае приведенного ниже соединения (CCCLIII), синтезированного реакцией трис-триметилфосфинового комплекса бромид кобальта с двумя молекулами триметилфосфоний метилица. Реакция сопровождается переилидированием и образованием тетраметилфосфоний бромид. Структура илидного комплекса (CCCLIII), обладающего диамагнитными свойствами, изучена с помощью спектроскопических и дифракционных методов [407, 417]:



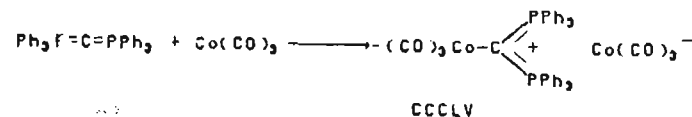
Так же, как некоторые из аналогичных комплексов группы хрома, илид в комплексе (CCCLIII) находится в виде хелатированного лиганда, занимающего один октаэдрический угол, причем имеются значительные стереохимические отклонения в конфигурации четырехчленного цикла. Планарная структура четырехчленного цикла данного комплекса указывает на правильную связь σ -типа.

Реакция триметилфосфоний метилица с трис-триметилфосфиновым комплексом хлорида кобальта-1 дает дифосфанильный комплекс кобальта (CCCLIV), глубоко окрашенное в синий цвет парамагнитное соединение [417, 418]:



Короткая связь P–C 1,734 Å в четырехчленном цикле соединения (CCCLV) соответствует илидному характеру α -атома углерода. Длина связи Co–C в цикле равна 2,05 Å, угол CCoC–81,5°, угол Co–C–P–87,8°.

Гексафенилкарбодифосфоран с карбонилами кобальта дает продукты присоединения (CCCLV) [373]:



С замещением C=O-группы на фосфорилидный лиганд протекает и реакция трифенилфосфоний циклопентадиенилида с карбонилами кобальта [419]:

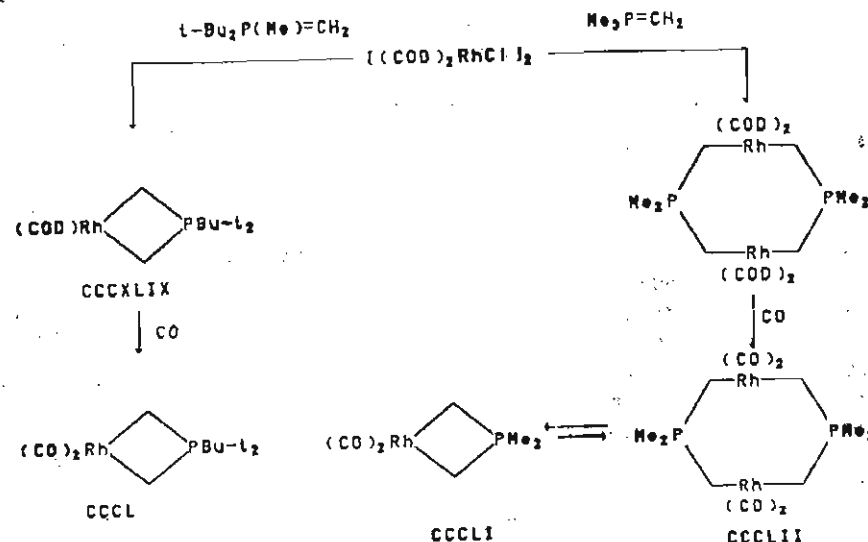
Рентгеноструктурный анализ соединения (CCCLVII) позволяет сделать вывод об эффективной делокализации отрицательного заряда илidianого атома углерода в системе $\text{CO}-\text{C}-\text{C}-\text{P}$. Так, связи $\text{P}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{C}$ укорочены. Их длины соответственно равны 1,77(3) и 1,36(1) Å. Угол $\text{U}-\text{O}-\text{C}$ равен $171(2)^\circ$. Центальный фрагмент молекулы, включающий атомы Co , C_a , C_b , O и P находятся в одной плоскости.

В подгруппу платины входят переходные металлы рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина. Количество электронов во внешней оболочке этих элементов не превышает двух, а сумма электронов незаполненных d - и s -орбиталей следующего электронного слоя равна восьми у рутения и осмия, девяти у родия и иридия, десяти у палладия и платины. Поэтому платиновые металлы характеризуются переменной валентностью и способностью образовывать многочисленные координационные соединения. Платиновые металлы образуют координационные соединения, отвечающие различным степеням окисления и координационным числам.

В последние годы синтезированы разнообразные ациклические и циклические комплексы платиновых металлов с фосфорилидными лигандами. Однако среди этих комплексов, как и в случае комплексов их соседа по VIII группе — никеля, редко встречаются соединения, содержащие кратные связи. Галогениды элементов подгруппы платины легко вступают в реакцию переилидирования с фосфорилидами — реакция протекает при соотношении исходных реагентов 2:1 с выделением солей фосфония. Однако образующиеся в результате переилидирования металлсодержащие фосфорилиды легко взаимодействуют с электронодефицитным атомом металла с образова-

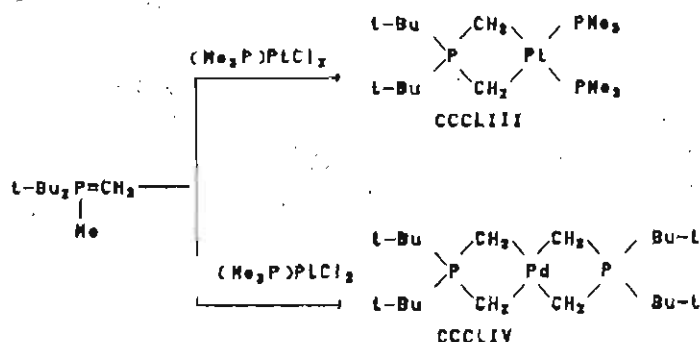
нием циклических или димерных комплексов. Они также присоединяют вторую молекулу фосфорилида, превращаясь в бис-фосфорилидные комплексы. Например, 1,5-циклооктадиеновые комплексы иридия [420] и родия [421–424] вступают в реакцию переиридирования с триалкилфосфоний метидами с образованием хелатных комплексов (CCCXLVII). Циклооктадиеновые лиганды комплексов (CCCXLVII) легко обмениваются на фосфиновые и карбонильные лиганды с образованием комплексов (CCCXLVIII):

Иридиевые комплексы (CCCXLVIII) — устойчивы. В то же время родиевые комплексы, в зависимости от стерических свойств заместителей R у атомов фосфора, могут существовать в виде мономеров или димеров. Мономерами являются комплексы (CCCXLIX, CCCL), стабилизированные трет-бутильными группами у фосфора. Если у атома фосфора находятся метильные группы, то комплексы (CCCXLVII) образуют смесь мономеров, димеров и олигомеров. Обмен циклооктадиеновых лигандов на карбонильные группы дает комплекс (CCCLI), существующий в растворах в равновесии с димером (CCCLII). Равновесие зависит от температуры. В толуоле при 25 °C преобладает димер (CCCLII) ($\Delta H = 43,9$ кДж/моль) [421, 424]:

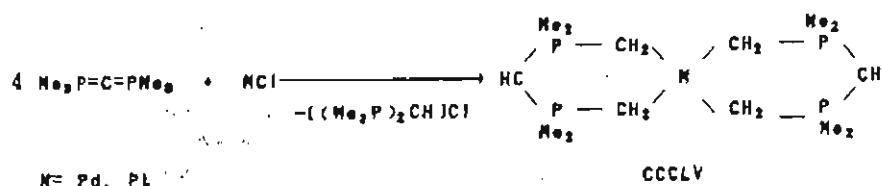


Комплексы радия (CCCLII) являются эффективными катализаторами гидрирования [421], что стимулировало пристальный к ним интерес исследователей [422–424].

Аналогичные комплексы образуют галогениды платины и палладия. Реакция переилидирования метил-ди-*трет*-бутилфосфоний метилендида с бис-триметилфосфониевым комплексом дихлорида платины-2 приводит к образованию монохелатного комплекса (CCCLIII). В то же время реакция переилидирования метил-ди-*трет*-бутилфосфоний метилендида с бис(триметилфосфин) дихлоридом платины-2 сопровождается вытеснением триметилфосфиновых лигандов из сферы платины и замены их на фосфорилидные лиганды, вследствие чего образуется бис-хелатный комплекс платины (CCCLIV) [406, 426]:

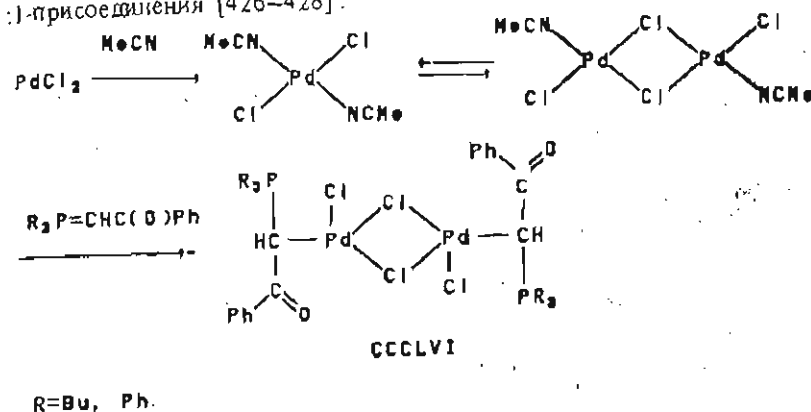


Гексаметилкарбодифосфоран реагирует с галогенидами палладия и платины, давая в результате последовательных реакций переилидирования и присоединения бис-хелатные комплексы (CCCLV) [409]:



Карбонилстабилизированные фосфорилиды являются чрезвычайно эффективными комплексообразующими реагентами, что позволило получить с их помощью интересные комплексы палладия. Бурмейстер и сотр. [426] первыми показали, что илистый атом углерода ацилидов представляет собой донорный центр лиганда и именно через этот атом осуществляется координационная связь лиганда с металлом. При этом образование металл-углеродной σ -связи сопровождается переходом sp^2 -гибридизованного атома углерода в sp^3 -гибридизованное состояние. Реакцию фосфорилидов с дигалогенидами палладия проводили в растворителях типа ацетонитрила, диметилсульфоксида. В зависимости от строения илидов, условий проведения реак-

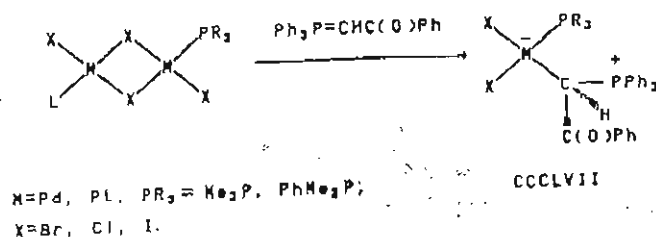
ции и соотношения реагентов реакции ацилидов с галогенидами палладия приводит к различным типам комплексов. Так, реакция фосфоний ацилметилидов с дихлоридом палладия в ацетонитриле при комнатной температуре (иногда при нагревании) дает комплексы (CCCLVI), являющиеся продуктами 1:1-присоединения [428]:



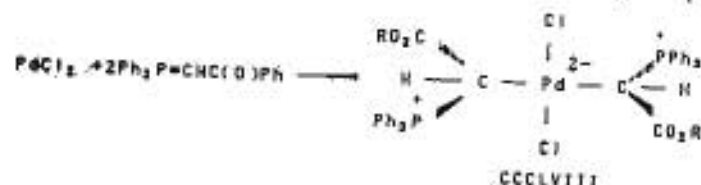
μ -Дихлоро-бис(хлоро) (три-*n*-бутилфосфоний бензилид) палладий-2 (CCCLVI, R = Bu) [427]. В 70 мл ацетонитрила растворяют 0,514 г (2,90 ммоль) дихлорида палладия и 17,2 мл 0,29 н. бензольного раствора (5,00 ммоль) трибутилфосфоний бензилидида. Раствор перемешивают на магнитной мешалке и затем кипятят 40 мин. После охлаждения растворитель удаляют в вакууме. В остатке получают красно-коричневое масло, которое растворяют в смеси 100 мл хлороформа и 40 мл диэтилового эфира. Оставляют на два дня. Отделяют красно-коричневые кристаллы, сушат. Выход 70 %. т. пл. 168–170 °C (разл.).

Рентгеноструктурные исследования позволили установить, что комплекс (CCCLVI) является димером, содержащим четырехчленный цикл, включающий два атома палладия. Геометрия атомов палладия квадратно-планарная. Атомы металла имеют координационную связь с илидным атомом углерода. Длина связи P–C 1,802 Å, связи P–C 2,060 Å, связи P–C 2,416 Å. Расстояние между атомами палладия 3,480 Å.

Продукты 1:1-присоединения (CCCLVII) получены реакцией двухъядерных третичнофосфиновых комплексов галогенидов платины и палладия с ацилидами [429]:

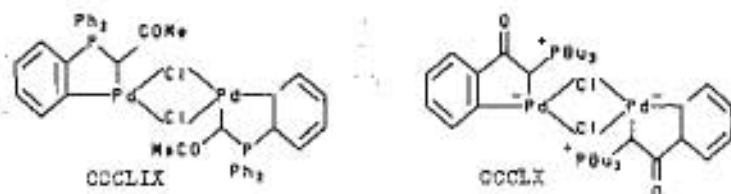


Реакция хлорида палладия-2 с трифенилфосфоний карбоэтоксиметилдом в ацетонитриле при комнатной температуре протекает при соотношении реагентов 1:2 с образованием мономерных квадратно-плоскостных комплексов (CCCLVIII) с *транс*-расположенными илидными лигандами [238, 430]:

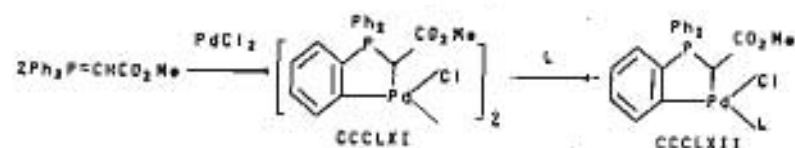


Дихлоро бис(трифенилфосфоний карбоэтоксиметилд) палладия (CCCLVIII) [430]. К раствору 50 мг (0,13 ммоль) дибензонитрильного комплекса дихлорида палладия в 20 мл ацетона добавляют 87,2 мг (0,26 ммоль) трифенилфосфоний карбоэтоксиметилда. Смесь перемешивают 24 ч при комнатной температуре, затем фильтруют желтый твердый продукт и промывают 20 мл диэтилового эфира. Выход 86 %, т.пл. 203 °C.

При кипячении хлорида палладия и платины с ацилидами в ацетонитриле протекает орто-металлирование бензольных колец у атома фосфора, вследствие чего получают пятичленные металлоорганические циклы. Так, реакцией дихлорида палладия-2 с трифенилфосфоний ацилметилдом с выходом 55 % получен димерный комплекс (CCCLIX), содержащий экзоциклическую ацильную группу и эндоциклический атом фосфора. В то же время кипячение дихлорида палладия-2 с трибутилфосфоний фенацетидом в ацетонитриле дает орто-металлированный циклический комплекс (CCCLX), содержащий эндоциклическую карбонильную группу и экзоциклическую фосфониевую группировку [43]:



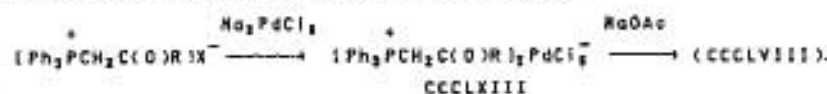
Висенте и сотр. [430] многочасовым кипячением трифенилфосфоний карбоэтоксиметилда с хлоридом палладия в ацетонитриле получили димерный комплекс (CCCLXI), мономеризацию которого осуществили присоединением к атому палладия дополнительных лигандов (L-трифенилфосфин, пиридин). Мономерный комплекс (CCCLXII) выделили в виде устойчивого бесцветного кристаллического вещества [430]:



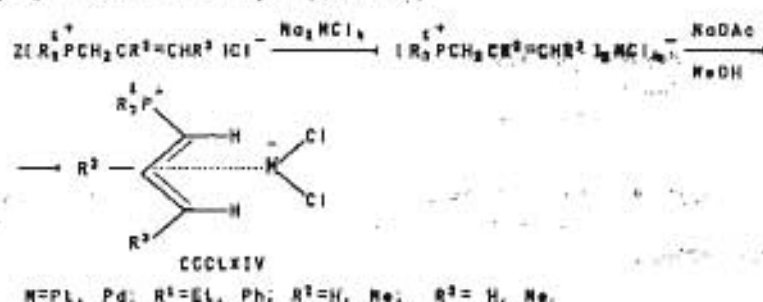
Циклический димерный комплекс палладия (CCCLXI) [430]. К раствору суспензии 30 мг (0,5 ммоль) хлорида палладия в 20 мл ацетонитрила добавляют 340 мг (1,02 ммоль) трифенилфосфоний карбоэтоксиметилда. Смесь кипятят 8 ч, охлаждают до т.ком. Затем фильтруют твердый продукт и промывают 10 мл диэтилового эфира. Зеленовато-желтый твердый продукт растворяют в смеси хлористого метила с нитридом (1:1) и фильтруют через слой сульфата магния. После концентрирования раствора получают желтые кристаллы. Выход 70 %, т.пл. 273 °C.

Комплекс палладия (CCCLXII) [430]. К суспензии 60 мл (0,06 ммоль) соединения в 20 мл хлористого метила прибавили 33 мг (0,13 ммоль) трифенилфосфина. Смесь перемешивали 30 мин, раствор сконцентрировали до 2 мл и прибавили 30 мл диэтилового эфира. Отделили бесцветный твердый продукт, который перекристаллизовали из смеси хлористого метила с диэтиловым эфиром. Выход 15 %, т.пл. 251 °C.

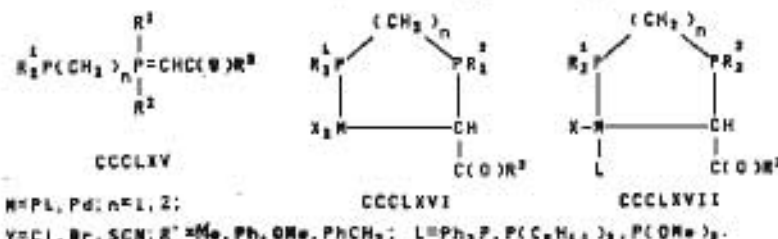
Удобным способом получения ацилидных комплексов палладия (CCCLVII) является обмен галоген-анионов в солях фосфония на гексахлорпалладат-анион и последующее дегидрогалогенирование полученных солей (CCCLXIII) фосфония ацетатом натрия [432]:



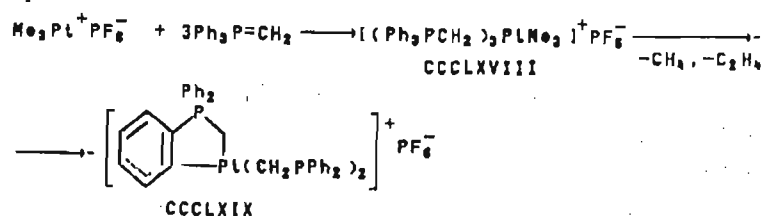
Аналогичный подход применяют для получения фосфорилидных комплексов (CCCLXIV) алкилфосфониевых солей. Реакцию проводят в метаноле в присутствии ацетата натрия [433, 434]:



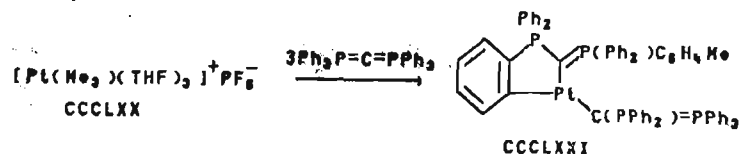
Реакцией ацилидов (CCCLXV), содержащих фосфониевую группу в боковой цепи, с галогенидами или роданидами платины-2 и палладия-2 получены хелатные пяти- и шестичленные комплексы металлов (CCCLXVI), а также аналогичные комплексы (CCCLXVII) [435-438]:



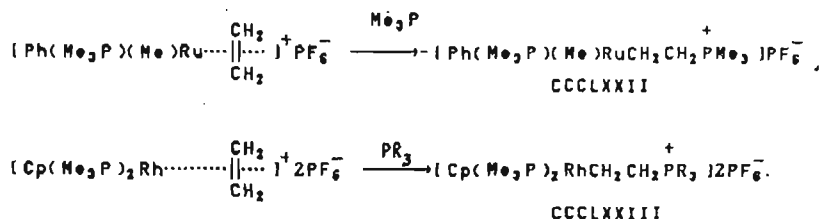
Присоединение трифенилфосфоний метилица к катиону триметилплатины-2 дает гексакоординированный катионный комплекс платины (CCCLXVIII), который с отщеплением двух метильных групп в виде этилена превращается в *орто*-металлированный комплекс платины (CCCLXIX) [1, 420]:



Реакция гексафенилкарбодифосфорана с катионным комплексом платины (CCCLXX) сопровождается не только замещением ТГФ-лигандов и метильных групп у атома платины, но и *орто*-металлированием бензольного кольца у атома фосфора, что дает циклический комплекс платины (CCCLXXI) [439]:

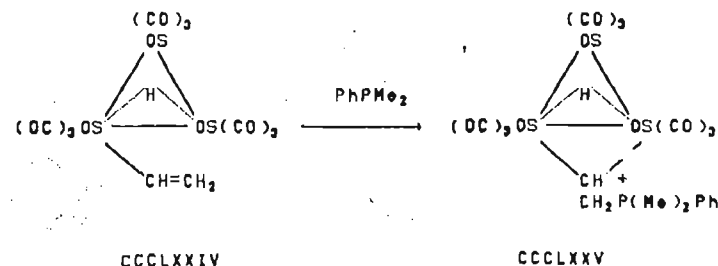


Распространенным методом синтеза илидных комплексов группы платины является присоединение третичных фосфинов к олефиновым и ацетиленовым лигандам. Например, катионные этиленовые комплексы рутения и родия присоединяют третичные фосфины с образованием алкилфосфониевых комплексов соответствующих металлов (CCCLXXII, CCCLXXIII) [440]:

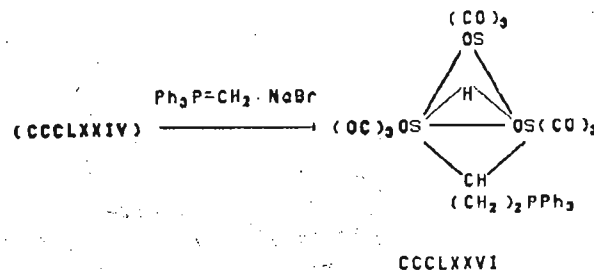


Нуклеофильная атака триэтилфосфита на атом углерода этиленового лиганда карбонила осмия (CCCLXXIV) ведет к образованию илидного клас-

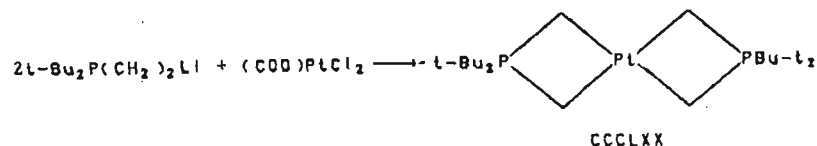
терного комплекса (CCCLXXV), содержащего фосфониевую группу [441, 442]:



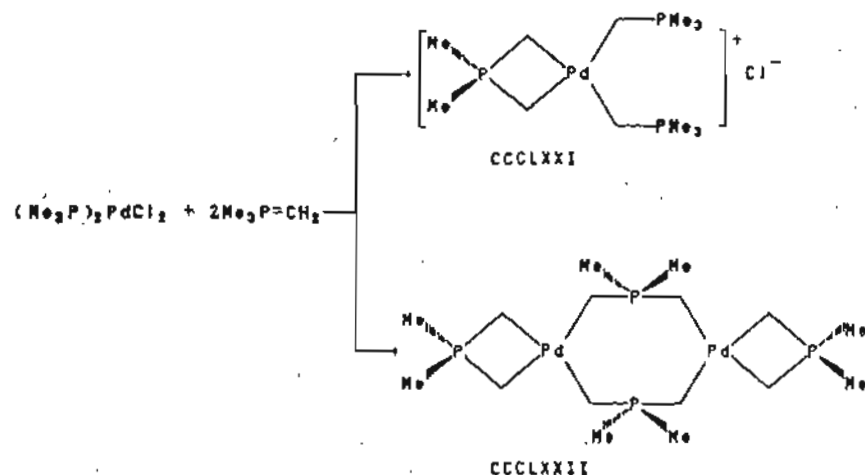
Не только третичные фосфины, но и фосфорилиды присоединяются к олефиновым лигандам платиновых металлов. Например, трифенилфосфоний метилид присоединяется к этиленовому лиганду карбонила осмия (CCCLXXIV) с образованием алкилфосфониевого комплекса (CCCLXXVI). Карбонильные лиганды комплекса (CCCLXXIV) при этом не затрагиваются [441, 442]:



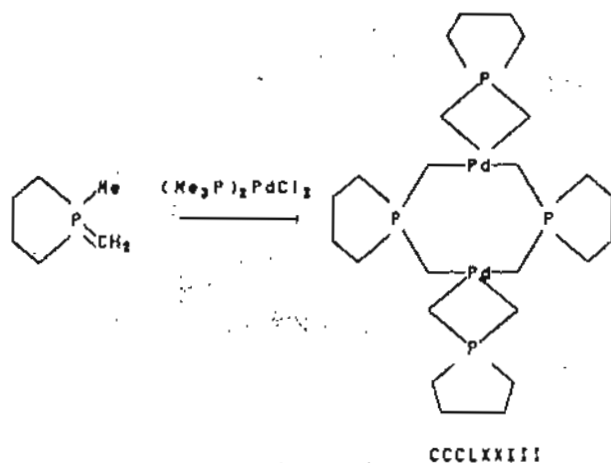
Бис-хелатный комплекс платины (CCCLXX) получен реакцией циклооктадиенового комплекса дихлорида платины с литийпроизводным фосфорилида [420]:



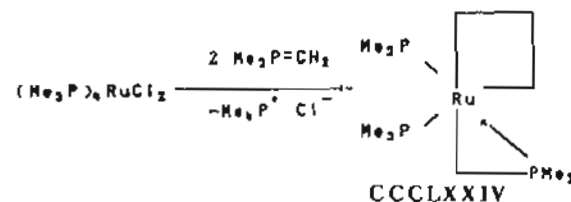
Дихлорид бис(триметилфосфин)платины реагирует с триметилфосфоний метилидом в бензоле с образованием смеси ионного хелатного комплекса (CCCLXXI) и димера (CCCLXXII) [425]:



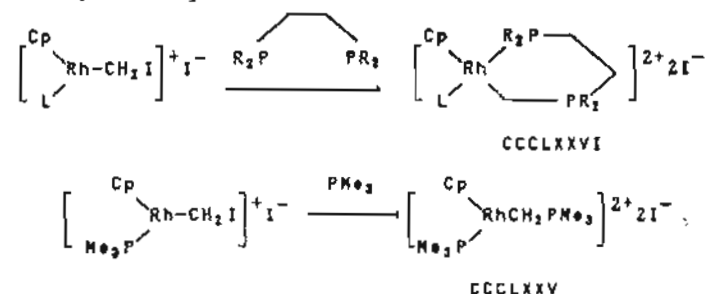
Реакция пятичленных циклических фосфорилидов с бис(триметилфосфин)палладий дихлоридом сопровождается перефосфорилированием, замещением фосфиновых лигандов на фосфорилидные и димеризацией, вследствие чего образуется восьмичленный фосфор-палладийсодержащий гетероцикл (CCCLXXII) [1]:



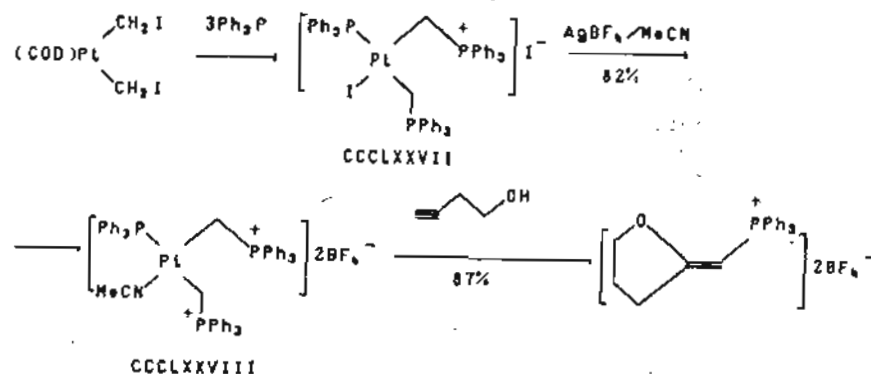
Фосфорилидный комплекс рутения (CCCLXXIV) получен реакцией перефосфорилирования тетра(триметилфосфин)родий дихлорида с триметилфосфином метилидом. Октаэдрический комплекс (CCCLXXIV) содержит хелатный фосфорилидный лиганд и депротонированный триметилфосфиновый лиганд [443]:



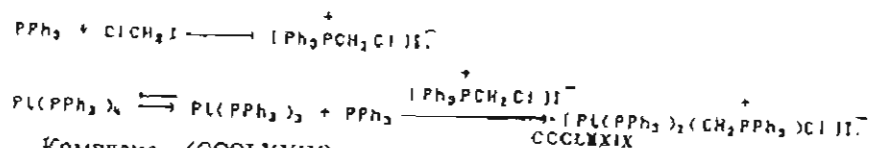
Катионные комплексы родия (3) (CCCLXXIV), содержащие моноденатные фосфорилидные лиганды, получены реакцией третичных фосфинов с иодметильными лигандами комплексов родия. Циклические катионные комплексы родия (CCCLXXVI) получены исходя из бифункциональных фосфинов [444–446]:



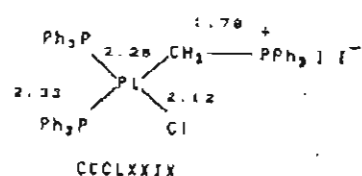
Бис-фосфорилидный комплекс платины (CCCLXXVII) получен реакцией циклооктадиенового комплекса бис(иодметил) платины с трифенилфосфином. Она сопровождается замещением атомов иода на фосфониевые группировки и обменом 1,5-циклооктадиенового лиганда на трифенилфосфиновый. Обработка комплекса (CCCLXXVII) тетрафторборатом серебра в безводном ацетонитриле с высоким выходом дает ацетонитрил-бис(фосфорилидный) комплекс (CCCLXXVIII). Этот комплекс реагирует с 3-бутин-1-олом в хлористом метиле с образованием синтетически важной дигидрофуранилиденфосфониевой соли [447]:



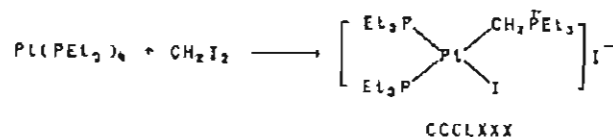
Реакция *тетра* (трифенилфосфоний) платины с хлоридометаном является простым способом получения илдных комплексов платины, в частности бис(трифенилфосфин) (трифенилфосфоний метилд) хлорплатина иодида (CCCLXXIX) [448, 449]:



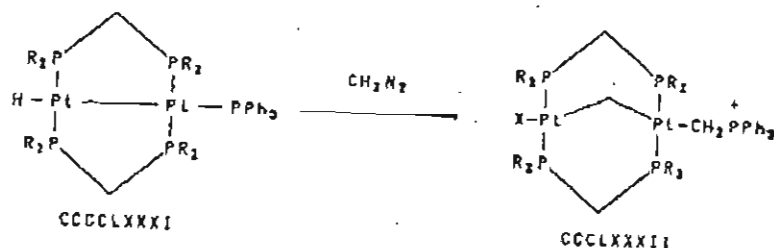
Комплекс (CCCLXXIX), как показал рентгеноструктурный анализ, имеет планарно-квадратную геометрию атома платины. Укороченная связь С-Р 1,78 Å указывает на частично-илдный характер α-углеродного атома:



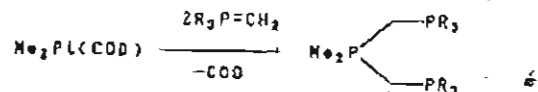
Аналогичный подход использован при получении фосфорилидного комплекса (CCCLXXX):



Обработка диазометаном дидерного гидридоплатинового комплекса (CCCLXXXI) дает мостиковый μ-метиленилдный комплекс (CCCLXXXII) [451].

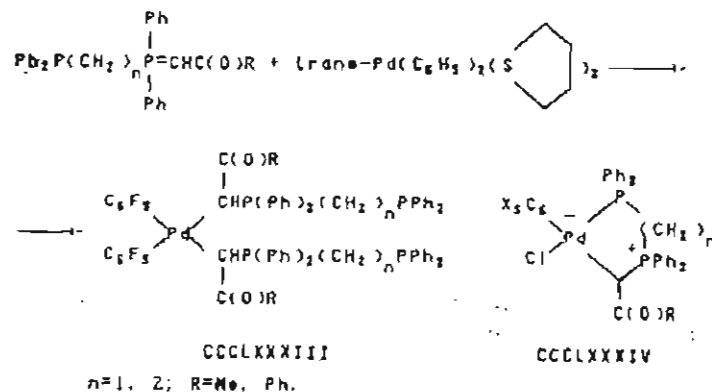


Сильноосновные фосфорилиды легко вытесняют слабоосновные третично-фосфиновые, а также нейтральные тетрагидрофурановые и 1,5-циклооктадиеновые лиганды из комплексов платиновых металлов [251]:

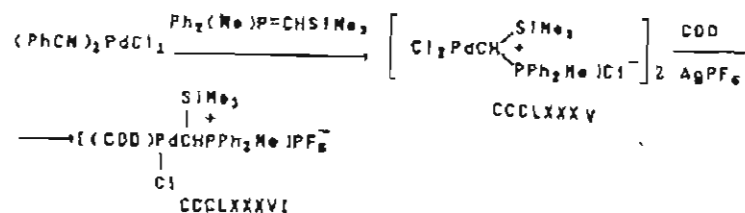


Сравнительно гладко протекает замещение фосфорилидами тиоалкиль-

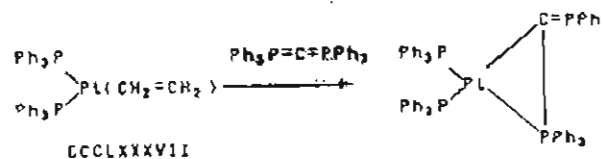
ных групп у атома фосфора. Этим методом, в частности, получены перфторфенильные комплексы палладия, содержащие моноденатные линейные (CCCLXXXIII) и циклические хелатные фосфорилидные лиганды (CCCLXXXIV) [436]:



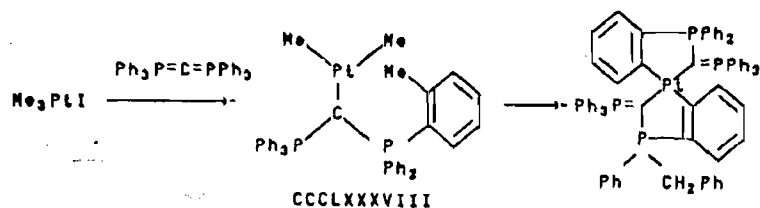
Бензонитрильные лиганды в комплексах палладия легко замещаются С-триметилсилилсодержащим фосфорилидом с образованием димерного комплекса (CCCLXXXV), который реагирует дальше с 1,5-циклооктадиеном и гексафторфосфатом серебра с образованием катионного комплекса (CCCLXXXVI) [452]:



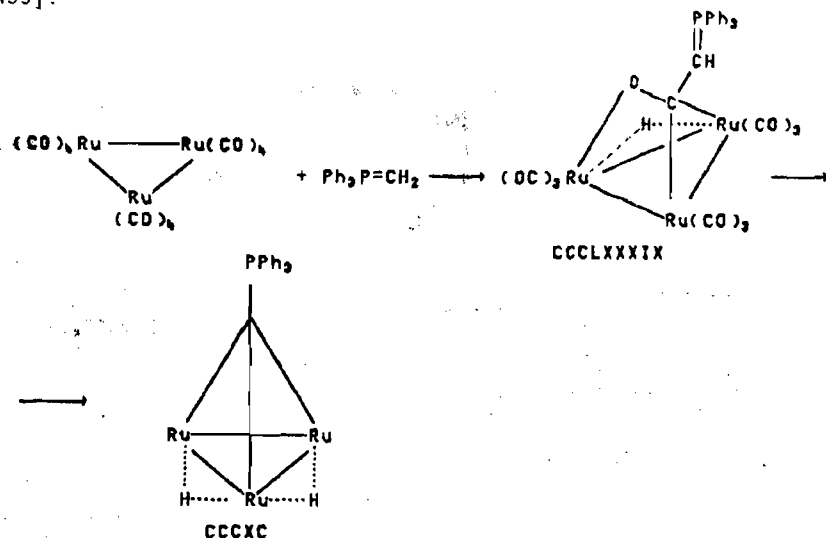
Гексафенилкарбодифосфоран вытесняет этилен и 1,5-циклооктадиен из комплексов платины (CCCLXXXVII):



В отдельных случаях фосфорилиды замещают даже такие лиганды, как метильные группы у атома платины. Реакция, вероятно, протекает через образование промежуточного продукта (CCCLXXXVIII) [453, 454]:



При получении илидных комплексов металлов используют реакцию фосфоридов с карбонидами металлов, хотя и не так часто, как в случае илидных комплексов железа или никеля. Пример такого синтеза недавно описан Богле и сотр., которые реакцией трифенилфосфоний метиленда с карбонилем рутения в ТГФ при -20°C получили фосфоридный комплекс рутения (CCCLXXXIX). Комплекс (CCCLXXXIX) неустойчив и при кипячении в циклогексане превращается в кластерное соединение (CCSXС) [455]:



Строение комплекса (CCCLXXXIX) доказано рентгеноструктурным анализом. Длина связи $\text{C}-\text{Ru}$ 1,81(2) Å практически равна длине простой связи, тогда как связь $\text{C}-\text{C}$ укорочена до 1,44(3) Å. Длина связи $\text{Ru}_3-\text{C}_\alpha$ 2,27(2) Å, связи $\text{Ru}_3-\text{C}_\beta$ 2,07(2) Å, а связи $\text{Ru}_2-\text{C}_\beta$ 2,46(2) Å.

Ханиш и сотр. реакцией фосфоридов с карбонильными комплексами циклопентадиенил рутения получили оптически активные комплексы рутения, имеющие конфигурацию S [456]:

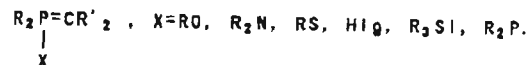


Илидные комплексы родия используют как эффективные катализаторы гидроформилирования олефинов при низком давлении [457].

Таким образом, химия илидов фосфора непрерывно и плодотворно развивается. Даже через 40 лет после открытия Г.Виттигом одноименной реакции и последовавшего вслед за этим чрезвычайно бурного развития химии илидов фосфора интерес к этому классу соединений не уменьшился, так как открываются новые области их применения. Об этом свидетельствуют хотя бы только что рассмотренные нами C-замещенные илиды фосфора.

Р-ГЕТЕРОЗАМЕЩЕННЫЕ ИЛИДЫ ФОСФОРА

Р-Гетерозамещенные илиды фосфора начали исследоваться значительно позже, чем триарил- и триалкилфосфониевые илиды [1, 2]. Это не удивительно, так как длительное время илиды фосфора привлекали внимание главным образом как реагенты реакции Виттига, а в этом случае фосфорная часть молекулы, отщепляющаяся в виде фосфиноксида, особого значения не имела. Кроме того, наиболее распространенным способом получения илидов фосфора был солевой метод, который для получения большинства Р-гетерозамещенных илидов не подходит. Поэтому Р-гетерозамещенные илиды фосфора были труднодоступны и для их получения требовались принципиально иные методы синтеза. Позже, когда химия илидов фосфора получила значительное развитие, такие методы были разработаны и стало возможным осуществить синтез различных представителей Р-гетерозамещенных илидов фосфора:



Илиды фосфора, являющиеся соединениями тетракоординированного фосфора, могут рассматриваться как изoeлектронные аналоги фосфорильных, тиофосфорильных и иминофосфорных соединений, среди которых Р-гетерозамещенные представители широко распространены и имеют большое практическое значение. Очевидно и Р-гетерозамещенные илиды должны приобрести большое теоретическое и практическое значение. Введение к атому фосфора группы $P=C$ различных гетероатомов, несомненно, существенно изменяет реакционную способность илидов и расширяет их синтетические возможности [3].

Р-гетерозамещенные илиды открывают путь к получению многих новых типов фосфорорганических соединений и дают возможность проведения интересных теоретических исследований строения, реакционной способности, таутомерных превращений изомеризацией этих соединений.

6.1. ИЛИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СВЯЗЬ Р-О

Среди илидов фосфора со связью фосфор-кислород лучше изучены алкоксифосфониевые илиды. Илиды с ароксильными группами у атома фосфора известны очень мало. Описаны лишь единичные представители этих соединений, химические свойства которых изучены недостаточно. Алкоксифосфониевые илиды по своим свойствам отличаются от трифенилфосфониевых и триалкилфосфониевых илидов. Характерной особенностью алкоксифосфоние-

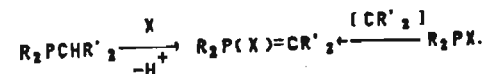
вых илидов является их склонность дезалкилироваться при хранении и в химических реакциях. Поэтому Р-О-илиды менее доступны, чем трифенилфосфониевые илиды. Для получения Р-О-илидов не подходят традиционные методы синтеза илидов фосфора. Например, их трудно синтезировать соевым методом, вследствие неустойчивости алкоксифосфониевых солей. Поэтому длительное время об алкоксифосфониевых илидах существовало мало данных и лишь сравнительно недавно, благодаря открытию новых оригинальных методов синтеза илидов, они стали доступны.

6.1.1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Существует несколько удобных путей подхода к Р-О-илидам (I). Часто эти соединения получают с помощью "окислительного илидирования" соединений трехвалентного фосфора [3]. Под термином "окислительное илидирование" подразумеваются превращения, в результате которых повышается координационное число трехвалентного атома фосфора и образуется связь $P^IV=C$ [4].

6.1.1.1. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ИЛИДИРОВАНИЕ СН-КИСЛОТ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

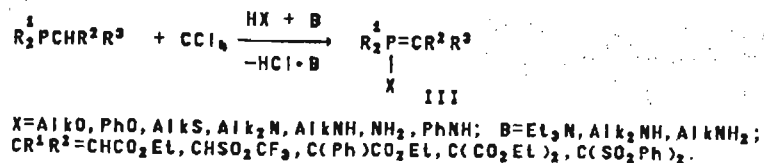
"Окислительное илидирование" соединений трехвалентного фосфора, в частности третичных фосфинов и фосфонитов (II), содержащих подвижный атом водорода у α -атома углерода и представляющих собой СН-кислоты трехвалентного фосфора, ведет к образованию Р-О-илидов. Наиболее легко илидируются соединения (II), содержащие у α -атома углерода электроноакцепторные заместители R^2 , повышающие подвижность атомов водорода и стабилизирующие илидную функцию [4-6]:



Однако в ряде случаев удается успешно илидировать и такие слабые СН-кислоты, как, например, триалкилфосфины. СН-кислоты трехвалентного фосфора являются углеродными аналогами ОН-кислот трехвалентного фосфора [7-9] и могут превращаться в илиды (I), подобно тому как ОН-кислоты трехвалентного фосфора образуют соединения с $P=O$ -группой. В частности СН-кислоты трехвалентного фосфора вступают во взаимодействия, напоминающие характерные для ОН-кислот трехвалентного фосфора реакции Аттертона-Тодда, Михаэлиса-Беккера, Пудовика, Кабачника-Фриса и др.

Третичные фосфины и фосфониты илидируются при взаимодействии с четыреххлористым углеродом и алкиламинами, а также спиртами, тиолами, фенолом, анилином и триэтиламино [9-11].

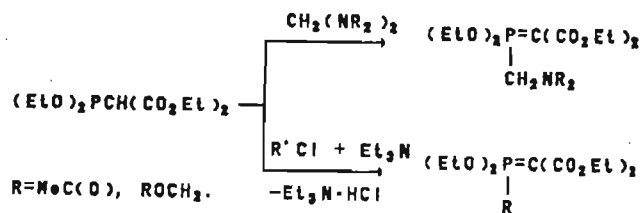
Превращение моделирует реакцию Аттертон-Тодда [12]. Взаимодействие протекает в растворе при 0 °С и позволяет широко варьировать заместители при фосфоре и углероде группы Р=С-илидов (III), образующихся с хорошими выходами:



Диэтоксидиэтиламинофосфоний бис(этоксикарбонил)метилид (III, R¹=EtO, R²=R³=CO₂Et, X=Et₂N) [9]. К раствору 0,02 моль диэтил бис(этоксикарбонил)метилфосфонита и 0,05 моль диэтиламина в 15 мл диэтилового эфира при 0 °С прибавляют 3–4 мл четыреххлористого углерода. Перемешивают 20–30 мин при комнатной температуре, фильтруют хлоргидрат диэтиламина. Фильтрат упаривают, остаток перегоняют в вакууме. Выход 50 %, т. кип. 120 °С (0,04 мм рт. ст.), *n*_D²⁰ 1,4682.

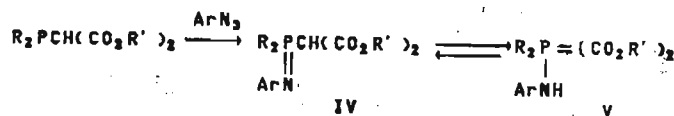
Диэтилдиэтиламинофосфоний трифторметилсульфонилметилид (III, R¹=Et, CR²R³=CHSO₂CF₃, X=Et₂N) [13]. К 0,02 моль диэтил (трифторметилсульфонил)метилфосфина и 0,05 моль диэтиламина в 15 мл эфира при 0 °С прибавляют 3–4 мл четыреххлористого углерода. Перемешивают 20–30 мин, фильтруют хлоргидрат диэтиламина. Растворитель упаривают, остаток очищают низкотемпературной кристаллизацией из эфира. Выход 65 %, т. пл. 45–46 °С (бесцветные призмы).

Диэтил бис(этоксикарбонил)метилфосфонит образует илиды при взаимодействии с хлористым ацетилом в присутствии оснований [14, 15] с α-хлорэфирами в условиях реакции Арбузова [16], а также аминотиленами в условиях реакции Кабачника–Филдса [17]:



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

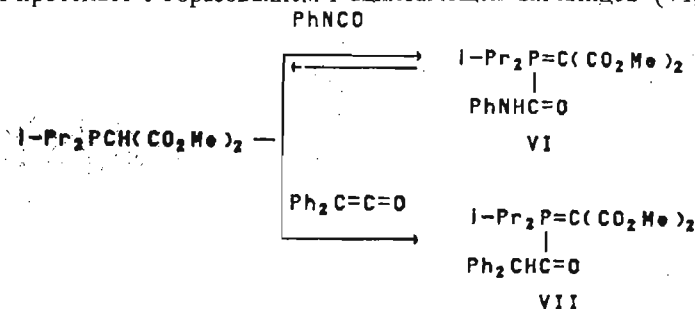
Иминирование бис(алкоксикарбонил)метилфосфинов и аналогичных фосфонитов ариламидами по Штаудингеру дает фосфазосоединения (IV), которые перегруппировываются в илиды с RNH-группой у атома фосфора (V) [1, 19]:



л-нитрофениламино (диизопропоксид) фосфоний бис(карбоэтоксид) метилид (V, Ar = 4-O₂NC₆H₄). К раствору 0,025 г-моль диизопропил дикарбоэтоксиметилфосфонита в 10 мл абсолютного эфира при перемешивании и охлаждении до 0 °С по каплям прибавляют раствор 0,025 моль л-нитрофенилазида в 10 мл эфира. Через 50–60 мин, после прекращения выделения азота упаривают эфир, остаток очищают кристаллизацией из гексана. Выход 60 %, т. пл. 124 °С (желтые иглы).

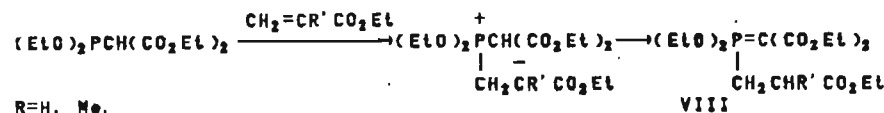
Движущей силой этой перегруппировки является стремление системы образовать таутомерную форму с наименьшей подвижностью СН-протона.

Фенилизоцианат и дифенилкетен присоединяются к третичному фосфину. Реакция протекает с образованием Р-ацилзамещенных илидов (VI, VII) [20]:



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

Диэтил бис(этоксикарбонил)метилфосфонит реагирует с эфирами непредельных карбоновых кислот в условиях реакции Пудовика с образованием илидов (VIII) [21]:



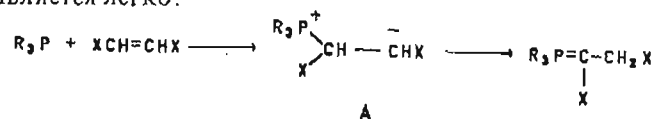
Отмечается, что в присутствии щелочных катализаторов выходы илидов увеличиваются и скорость реакции возрастает.

6.1.1.2. РЕАКЦИЯ АЛКЕНОВ И АЛКИНОВ С ФОСФИТАМИ

Соединения с активированной двойной или тройной связями легко реагируют с соединениями трехвалентного фосфора. При этом в ряде случаев образуются илиды с фенильными, алкоксильными и диалкиламиногруппами при фосфоре.

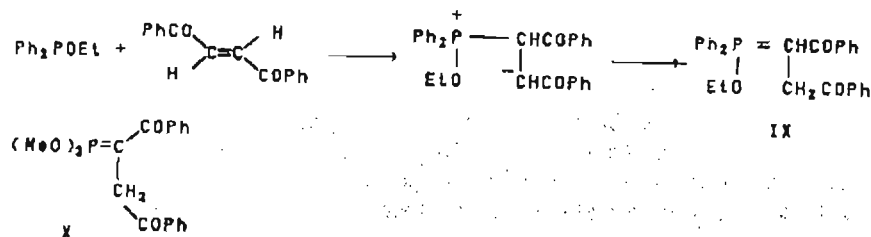
а) Реакция с алкенами. Нуклеофильная атака соединений с трехвалентным атомом фосфора на электрононасыщенный атом углерода активированной кратной связи ведет к образованию промежуточного, очень реакционноспособного бетаина (А), который может превратиться в илид вслед-

ствие миграции протона из α - в β -положение. Условием легкого протекания такой перегруппировки является достаточная подвижность протона. При наличии электроноакцепторных заместителей X перегруппировка бетаина (А) в его обладающую меньшей кислотностью прототропную форму — илид (Б) осуществляется легко:



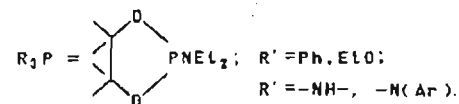
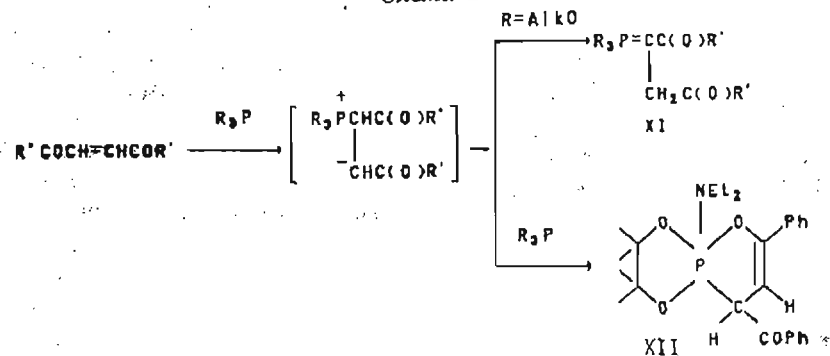
Еще в 1964 г. Рамирецем показано, что присоединение этилового эфира дифенилфосфинистой кислоты к *транс*-дibenзоилэтилену приводит к образованию илида с этоксильной группой при фосфоре (IX). Акцепторная фенильная группа, увеличивающая подвижность α -протона, облегчает перегруппировку бетаина в его менее "кислую" прототропную форму — илид (IX). Аналогично получен илид (X) с тремя метоксильными группами у фосфора (схема 1) [22]:

Схема 1

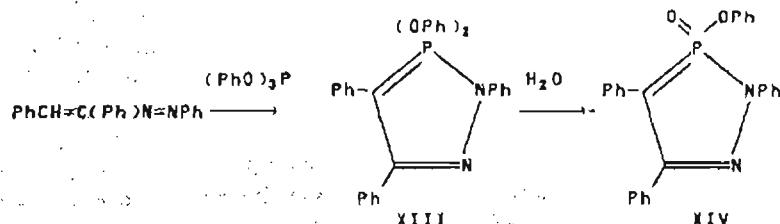


Эфиры кислот трехвалентного фосфора легко присоединяются к малеинидам и эфиру фумаровой кислоты с образованием илидов (XI). Однако наличие пятичленного диокафосфоланового цикла благоприятствует циклизации бетаина в фосфоран (схема 2) (XII) [23, 24]:

Схема 2

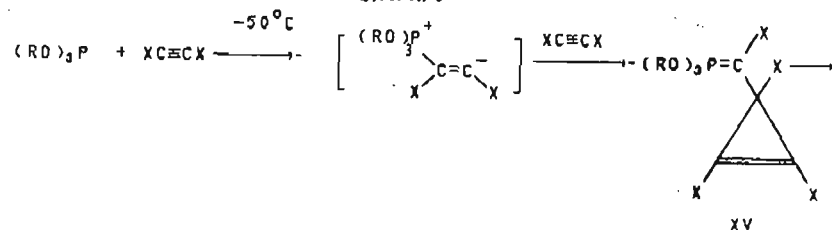


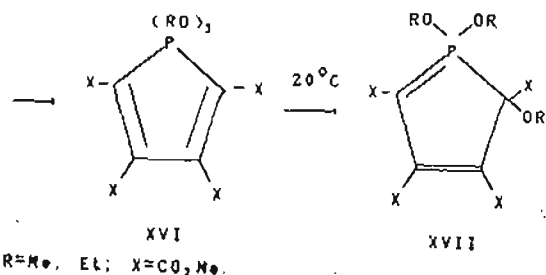
Илид с фенокислыми группами при фосфоре (XIII) получен в результате [1+4]-циклоприсоединения трифенилфосфина к сопряженному азоалкену. Илид очень гигроскопичен и образуется в виде бесцветного твердого продукта при полном удалении следов влаги из реакционной смеси. В присутствии следов воды илид мгновенно превращается в диазафосфол (XIV) [25]:



б) Реакция с алкинами. Реакция соединений трехвалентного фосфора с эфирами ацетилендикарбоновой кислоты протекает сложно, но приводит к образованию интересных продуктов, в том числе илидов фосфора. Реакция привлекла к себе внимание и ей было посвящено значительное количество работ. Так, Тебби и сотр. [26], а также Бургада и сотр. [27] установили, что при взаимодействии метилового эфира этой кислоты с триалкилфосфитами образуются циклические илиды, содержащие алкоксильные группы у фосфора. Изучение реакции с помощью ЯМР показало, что сначала образуется бетаин, который при взаимодействии со второй молекулой ацетилендикарбоксилата дает илид с циклопропильной группой у α -атома углерода (XV), существующий при $-50^\circ C$, а при повышении температуры до -10° перегруппировывающийся в фосфоран (XVI). При $+20^\circ C$ фосфоран (XVI) превращается в циклический илид (XVII) (схема 3) [26, 27]:

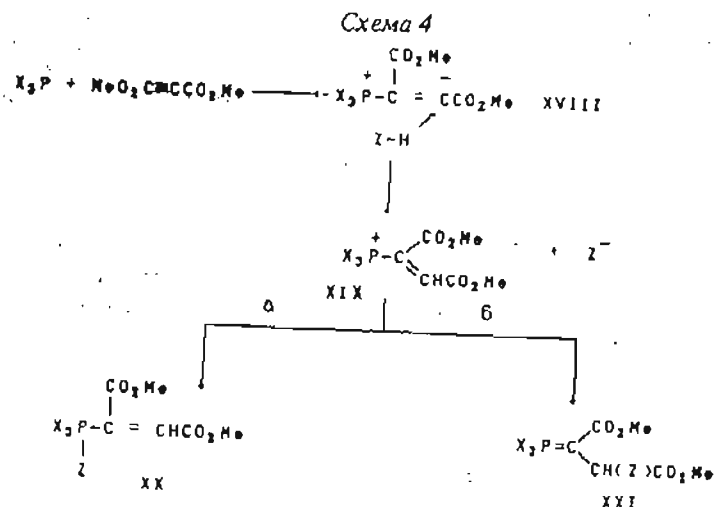
Схема 3



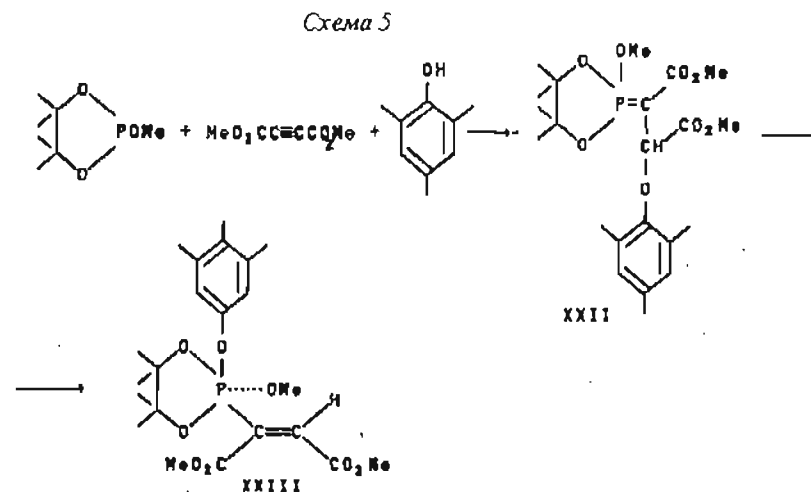


Илиды (XVII) получены в виде кристаллических веществ, и их строение доказано спектроскопическими исследованиями.

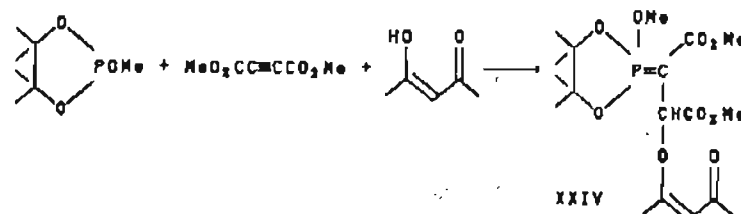
Детальные исследования реакций метилацетилендикарбоксилатов с фосфитами и аминоксфитами в присутствии протондонорных реагентов (метанол, фенол, бензойная кислота, фталимид) позволили установить следующую последовательность превращений. Вначале образуется диполь (XVIII), который протонируется реагентом Z-H с образованием интермедиата (XIX). Конечный продукт реакции образуется в результате атаки аниона — либо на фосфор с образованием фосфорана (XX) (путь а), либо на β-углерод с образованием илида (XXI) (путь б). В зависимости от природы X и Z получают либо илид (XXI), либо фосфоран (XX), либо равновесную смесь илид (XXI) ⇌ фосфоран (XX) (схема 4) [28]:



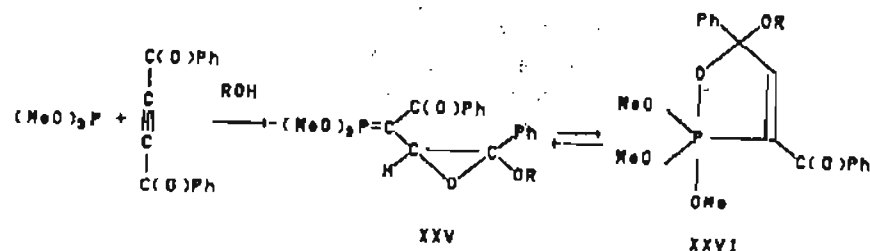
При взаимодействии 2,4,6-триметилфенола с фосфитом и метиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты образуется устойчивый при комнатной температуре илид (XXII), который перегруппировывается в винилфосфоран (XXIII) при нагревании до 160 °C (схема 5) [29]:



Реакция циклического фосфита с метилацетилендикарбоксилатом и ацетилацетоном количественно ведет к образованию илида (XXIV) [30]:

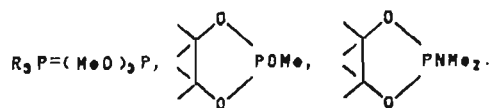
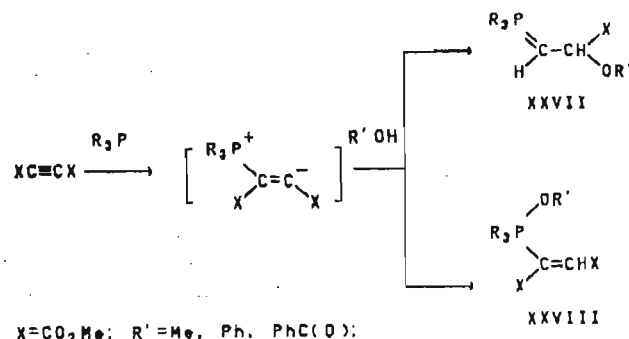


Реакция триметилфосфина с метанолом или фенолом и дибензоилацетиленом приводит к образованию илида (XXV), содержащего эпоксидную группу, который находится в равновесии с циклическим фосфораном (XXVI) [31, 32]:



Характер взаимодействия эфиров ацетилендикарбоновой кислоты с гидроксилсодержащими реагентами и фосфитами зависит от строения последних. Ациклические фосфиты дают илиды (XXVII), тогда как пятичленные циклические образуют фосфораны (XXVIII) (схема 6) [32–34]:

Схема 6

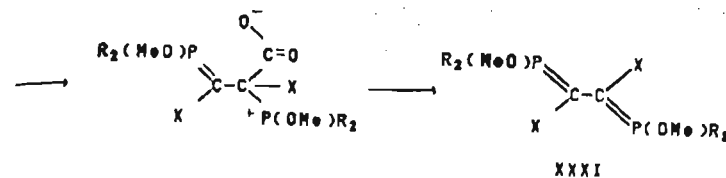
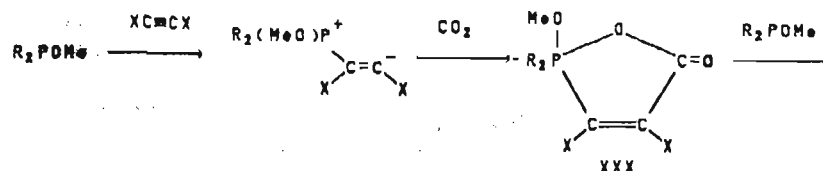


Триметоксифосфоний 2-метокси-1,2-бис(метоксикарбонил) этилид (XXVII, R = MeO, X = CO₂Me, R' = Me). К раствору 1,24 г (0,1 моль) триметилфосфита в 10 мл метилхлорида по каплям прибавляют при -50 °С раствор 1,42 г (0,01 моль) метилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты в 10 мл хлористого метилена и 5 мл метанола (избыток) при перемешивании в среде сухого азота. Смесь приобретает желтый цвет. За протеканием реакции следили с помощью ЯМР³¹Р. Повысили температуру смеси до комнатной, остаток перегнали в вакууме. Выход 82 %, т. кип. 148 °С (1,3 ГПа).

В присутствии диоксида углерода триалкилфосфиты реагируют с метиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты с образованием циклических илидов.

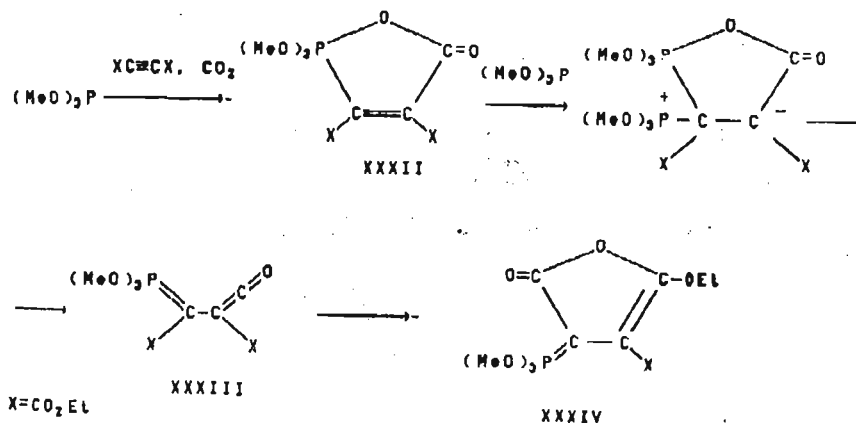
Алкил дифенилфосфонит реагирует с диметилковым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты в присутствии углекислоты при низкой температуре с образованием 1,2-оксафосфол-3-ена (XXX), который устойчив при низкой температуре, но при +20 °С разлагается с образованием дилида (XXXI) (схема 7) [35, 36]:

Схема 7

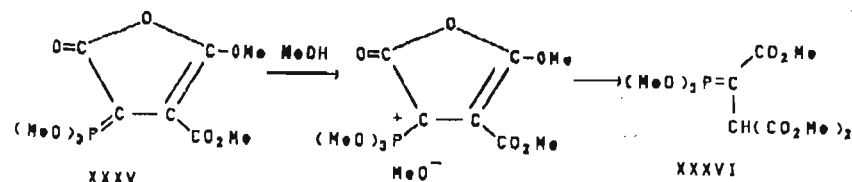


Реакция триалкилфосфитов с диметилковым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты в присутствии CO₂ дает 1,2-оксафосфол-3-ены (XXXII), которые при взаимодействии с избытком триалкилфосфита при повышении температуры через образование кетен-интермедиата (XXXIII) превращаются в триалкоксифосфониевые илиды (XXXIV) (схема 8) [36]:

Схема 8



В присутствии спирта циклический илид (XXXV) превращается в ациклический илид (XXXVI) [36]:

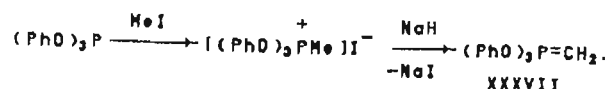


Следует отметить, что несмотря на большой теоретический интерес, который представляют реакции триалкилфосфитов с алкенами и алкинами, имеющими активированную кратную связь, до сих пор отсутствуют данные.

свидетельствующие об использовании образующихся при этом алкоксифосфониевых илидов для органического синтеза.

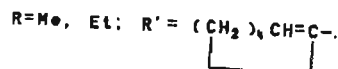
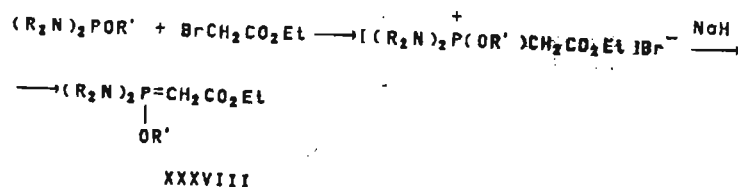
6.1.1.3. МЕТОД СИНТЕЗА Р-О-ИЛИДОВ ИЗ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ :

Солевой метод имеет лишь ограниченное применение для получения Р-О-илидов. Тем не менее описано несколько интересных примеров синтеза Р-О-илидов этим способом. Так, дегидрогалогенирование метил-трис(фенокси)фосфоний иодида гидридом натрия в ТГФ ведет к образованию трис-феноксифосфоний метилица, который не выделяли в индивидуальном состоянии, а использовали как лиганд для получения комплексов переходных металлов [37]:

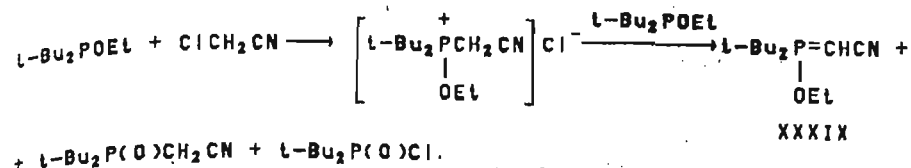


Трифеноксифосфоний метилид (XXXVII) [37]. В колбу объемом 250 мл помещают 4,88 ммоль метилтрифеноксифосфоний иодида, 70 мл ТГФ и 0,35 г (11 ммоль) 80 %-й суспензии гидрида натрия. Смесь нагревают под аргоном до 50–60 °С в течение 1 ч при перемешивании на магнитной мешалке и оставляют на ночь при комнатной температуре. Затем отделяют осадок соли, раствор упаривают до объема 40 мл. Полученный раствор иллада используют для дальнейших превращений.

Для синтеза илидов с алкоксильными группами при фосфоре "солевой метод" почти не применяется в связи с неустойчивостью алкоксифосфониевых солей. Описан единственный пример получения илида (XXXVIII), который оказался возможным благодаря уникальной устойчивости винилокси-фосфониевой соли [38]:



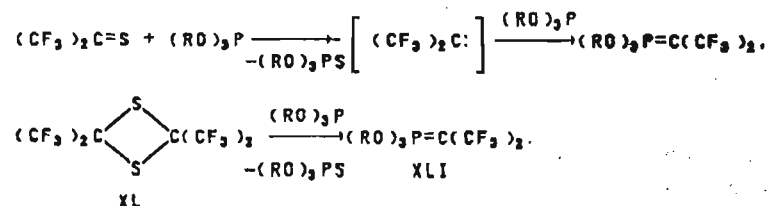
При взаимодействии этил ди-*трет*-бутилфосфинита с хлорацетонитрилом получен с низким выходом ирид (XXXIX) с эпоксидной группой при фосфоре [39]:



Предполагают, что промежуточное фосфониевое соединение дегидрохлорируется фосфинитом в процессе реакции.

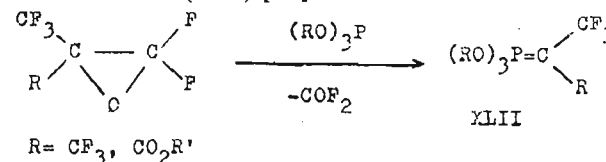
6.1.1.4. РЕАКЦИЯ ТРИАЛКИЛФОСФИТОВ С КАРБЕНАМИ

Существует несколько методов синтеза триалкоксифосфониевых илидов реакцией триалкилфосфитов с реагентами, которые способны генерировать карбены. Одним из первых примеров синтеза триалкоксифосфониевых илидов этим методом является описанная Миддлтоном реакция триалкилфосфитов с гексафтортиоацетоном. Предполагают, что триалкилфосфит отнимает серу от гексафтортиоацетона, генерируя карбен. Затем карбен реагирует со второй молекулой фосфита, превращаясь в триалкоксифосфоний гексафторизопропилид (XLI). Аналогично реагирует с триалкилфосфитами димер гексафторацетона (XL). Илиды (XLI) представляют собой устойчивые, перегоняющиеся в вакууме жидкости:



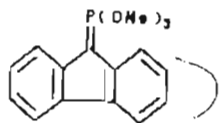
Триметоксифосфоний бис (трифторметил) метилд. Прибавляют по каплям при перемешивании 12,1 г (0,033 моль) димера гексафтортиоацетона к 24,8 г (0,2 моль) триэтилфосфита при охлаждении льдом. В процессе прибавления температура реакционной смеси повышается до 30 °С. Реакционную смесь фракционируют под уменьшенным давлением. Выход 14,4 г, т. кип. 61–62 °С (0,35 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,3664.

Окиси перфторированных алкенов при взаимодействии с триалкилфосфитами также дают илиды (XLII) [41]:

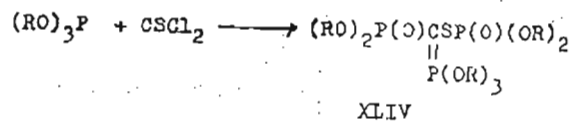
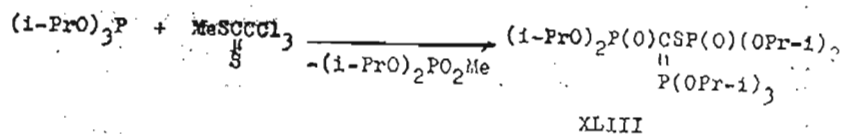


Сообщалось, что реакция флуорентиокетона с триметилфосфитом приводит к образованию флуоренилида — бесцветного устойчивого кристалли-

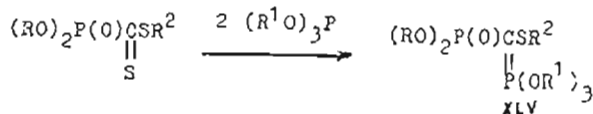
ческого вещества. Однако строение илида подробно не исследовалось [42]:



Триалкилфосфиты реагируют с метиловым эфиром трихлордифосфорной кислоты, а также тиофосгеном с образованием триалкоксифосфониевых илидов (XLIII, XLIV), содержащих у илидного атома углерода фосфон- и тиофосфорильную группы [43]. Впоследствии изучены и другие примеры синтеза триалкоксифосфониевых илидов реакцией триалкилфосфитов с тиокетонами [44]:



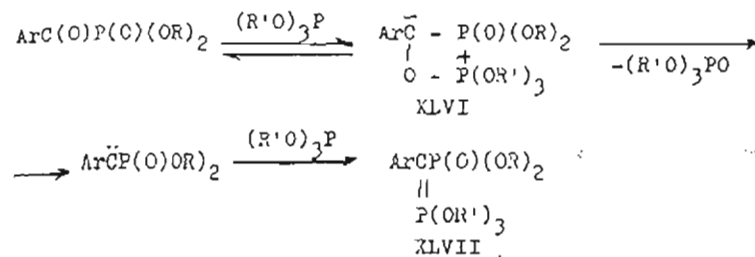
Аналогично протекает реакция триалкилфосфитов с эфирами фосфондифтормуравьиной кислоты [45]:



Гриффитс и Тебби [46] недавно сообщили об удобном методе синтеза триалкоксифосфониевых илидов реакцией триалкилфосфитов с ароилфосфонатами. Найдено, что реакция протекает с образованием анионных интермедиатов (XLVI), которые в отсутствие электрофилов при нагревании до 80 °C расщепляются с образованием карбенов. В присутствии избытка триалкилфосфита карбены вступают в интрамолекулярную карбеновую реакцию с соединением трехвалентного фосфора с образованием триалкоксифосфониевых илидов (XLVII). Выходы илидов (XLVII) приближаются к количественным (схема 9) [46]:

434

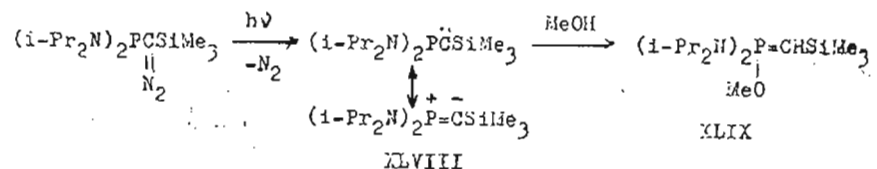
Схема 9



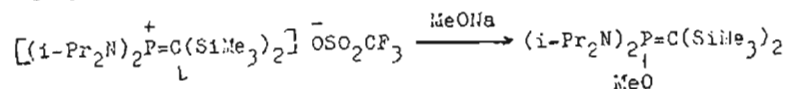
Рассмотренные примеры синтезов позволяют заключать, что реакция эфиров кислот трехвалентного фосфора с соединениями, способными генерировать карбен, является одним из основных методов синтеза алкоксифосфониевых илидов.

6.1.1.5. ДРУГИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ Р-О-ИЛИДОВ

Известно еще несколько интересных методов синтеза алкоксифосфониевых илидов, которые осуществлены на ограниченном количестве примеров. Эти методы интересны в теоретическом аспекте, хотя и имеют ограниченное практическое значение. Так Басейредо и Бертран фотолизом бис(диизопропил)фосфин(триметилсилил)дiazометана в присутствии спирта получили алкоксифосфониевый илид (XLIX). Реакция протекает через образование фосфин-карбена (XLVIII) [47]:



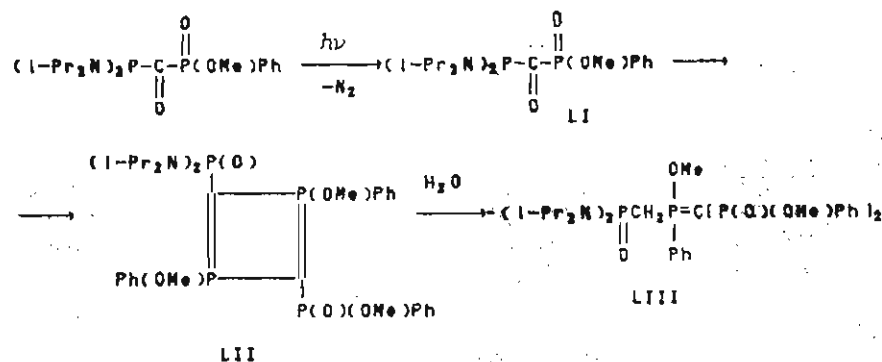
В другой работе те же авторы использовали фосфиниевый катион (L), который в присутствии краун-эфира присоединяет метилат натрия с образованием бис(диизопропиламино)метоксифосфоний бис(триметилсилил)метиллида [48]:



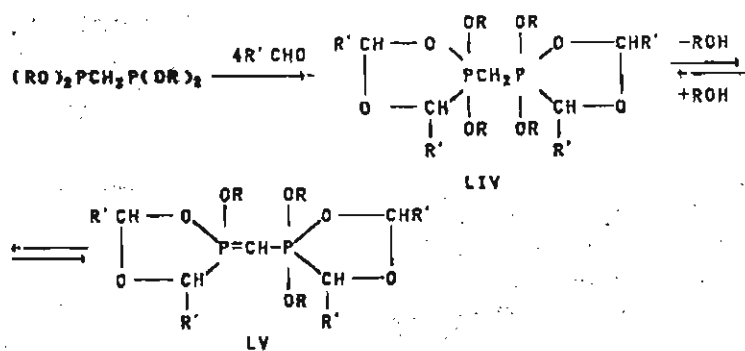
Региз и сотр. [49] подвергли фотолизу фосфин-фосфоновый diazometан и получили четырехчленный циклический дифосфетан (LI). Образование этого соединения (LI) вероятно протекает через карбеновый интерме-

диат, который димеризуясь дает дифосфетан (LII). Гидролиз дифосфетана ведет к образованию алкоксифосфониевого илида (LIII) (схема 10) [49]:

Схема 10



Реакция тетраалкил (метиленбис(фосфонитов)) с алифатическими альдегидами при молярном соотношении реагентов от 1:1 до 1:4 и комнатной температуре приводит к образованию метилен [бис (2,2-диалкокси-1,4,2-диоксифосфоланов)] (LIV), которые способны отщеплять молекулу спирта за счет подвижного протона метиленовой группы с образованием илидов (LV). Легкость образования илидов (LV) из фосфоранов зависит от объема радикалов у атома фосфора [50]:

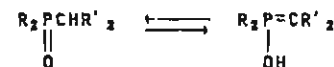


Таким образом, методы синтеза Р-О-илидов достаточно хорошо разработаны и в настоящее время эти соединения, прежде трудно доступные, могут быть легко получены.

6.1.2. СВОЙСТВА Р-О-ИЛИДОВ

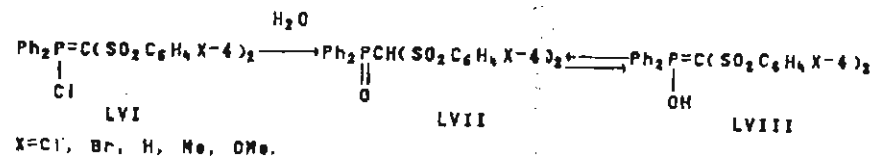
6.1.2.1. ФОСФИНОКСИД-ИЛИДНАЯ ТАУТОМЕРИЯ

Фосфиноксидная группа по своим химическим свойствам очень часто напоминает карбонильную группу. Существуют многочисленные примеры реакций, в которых фосфорильные соединения ведут себя подобно карбонильным соединениям. Одним из фундаментальных свойств карбонильных соединений является keto-енольная таутомерия, аналогом которой в химии фосфорорганических соединений служит фосфиноксид-илидная таутомерия, впервые показанная на примере дифенилбис(фенилсульфонил) метилфосфиноксида. Фосфиноксид-илидная прототропия является истинным таутомерным процессом и заключается в обратимой изомеризации фосфиноксидной и ОН-илидной форм, которые совместно присутствуют в таутомерной смеси и могут быть обнаружены спектральными методами [51, 52]:



Обычно алкилфосфиноксиды существуют в СН-форме (А) вследствие высокой основности илидного атома углерода. Однако таутомерное равновесие (А) \rightleftharpoons (Б) смещается в сторону ОН-формы (Б) в случае дифенилбис(арилсульфонил) метилфосфиноксидов, содержащих заместители, обладающие сильными электроакцепторными свойствами [51–53].

Фосфиноксиды (LVII) получают гидролизом Р-хлорилов (LVI), которые, в свою очередь, могут быть синтезированы при взаимодействии бис(арилсульфонил)метанов с дифенилтрихлорфосфораном в присутствии триэтиламина. В кристаллическом состоянии фосфиноксиды (LVII) существуют в чистой СН-фосфиноксидной форме, а в растворах представляют собой таутомерную смесь ОН-илидной и СН-фосфиноксидной форм (LVII) \rightleftharpoons (LVIII):



Дифенил бис(фенилсульфонил) метилфосфиноксид (LVII, X = H) [52]. К охлажденному до 0 °С раствору 0,1 моль дифенилтрихлорфосфорана в 100 мл тетрагидрофурана по каплям и перемешивании прибавляют 0,1 моль бис(арилсульфонил)метана и 0,15 моль триэтиламина в 100 мл ТГФ. После прибавления повышают температуру до +20 °С и перемешивают 15 мин, затем кипятят в колбе с обратным холодильником, фильтруют солянокислый триэтиламин, растворитель упаривают, остаток кристаллизуют из бензола. Получают дифенил-хорфосфоний бис(фенилсульфонил) метилид в виде бесцветных призм. Выход 70 %, т. пл. 191 °С.

0,05 Моль дифенилхлорфосфоний бис(фенилсульфонил) метилица растворяют в 100 мл ацетона, прибавляют 10 мл воды и оставляют на 12 ч. Затем растворитель упаривают, остаток кристаллизуют из бензола. Выход 95 %, т. пл. 209 °С.

ОН- и СН-формы легко регистрируются спектральными методами (ИК, ПМР и ЯМР ^{31}P -спектроскопия). Изучение процесса с помощью динамического ЯМР указывают на высокую скорость взаимопревращения таутомерных форм. В спектрах протонного магнитного резонанса соединений сигналы СН и ОН протонов таутомерных форм (А) и (Б) при обычной температуре не обнаруживаются. Эти сигналы уширены и распространяются на широкую область спектров. Однако при охлаждении, вследствие уменьшения скорости взаимопревращения таутомерных форм сигналы суживаются и их удается четко регистрировать: $\delta_{\text{ОН}}$ 10–11 м.д., $\delta_{\text{СН}}$ 6–7 м.д., дублет с константой $^2J_{\text{НР}}$ 13 Гц. Добавление в раствор тяжелой воды ведет к быстрому дейтерообмену и исчезновению сигналов СН- и ОН-групп из спектра. В спектре ЯМР ^{31}P сигналы илидной формы $\delta_{\text{р}}$ + 49,5 м.д. и фосфиноксидной формы, $\delta_{\text{р}}$ 21 м.д. сливаются в один сигнал при нагревании растворов в хлорбензоле до + 100 °С.

Таутомерное равновесие (А) \rightleftharpoons (Б) зависит от температуры, растворителей и заместителей. Содержание илидной формы увеличивается с понижением температуры, вследствие того, что эта форма энергетически более выгодна. Электроноакцепторные заместители в *пара*-положении арилсульфонильных группы увеличивают содержание илидной формы, так как усиливают делокализацию отрицательного заряда илидного атома углерода (табл. 1).

Таблица 1. Таутомерный состав дифенил бис(арилсульфонил) метилфосфиноксидов [52]

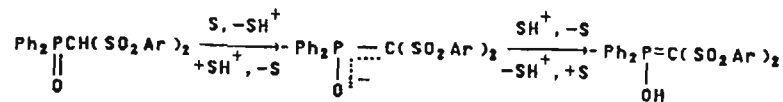
X	А			Б		
	А, %	Б, %	K_T	Растворитель	Температура, °С	pK_a в 50 %-м* MeOH
Cl	43	57	1,32	ТГФ	20	3,55
	48	52	1,08	"	30	—
	51	49	0,96	"	40	—
	53	47	0,89	"	55	—
	80	20	0,25	CCl_4	25	—
	86	16	0,16	CHCl_3	25	—
H	90	10	0,11	CH_2Cl_2	25	—
	80	20	0,25	ТГФ	25	3,60
	96,5	35	0,036	CHCl_3	25	—
Me	90	10	0,11	ТГФ	25	3,62
MeO**	96–98	2–4	—	ТГФ	25	3,68

* Константы определены потенциометрическим титрованием.

** Соединение малорастворимо в ТГФ.

Изучение прототронного равновесия в водно-спиртовых растворах показало, что в этих, обладающих высокой диссоциирующей способностью,

растворителях осуществляется двухстадийный механизм таутомерного превращения с образованием общего аниона:

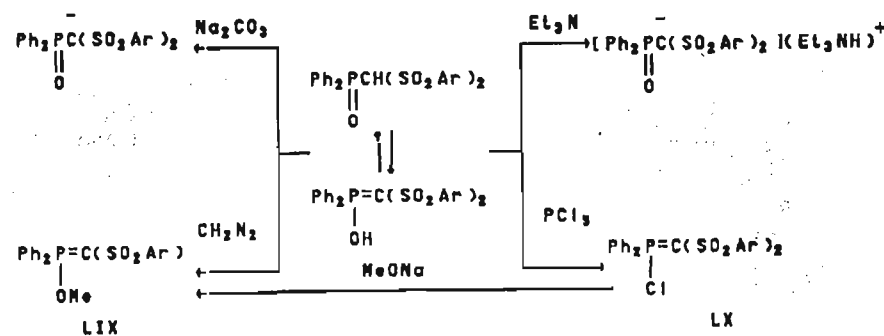


S — растворитель.

Увеличение диэлектрической проницаемости среды за счет введения воды приводит к увеличению скорости взаимопревращения таутомеров и к сливанию сигналов в ЯМР-спектре.

Дифенил-бис(арилсульфонил) метилфосфиноксиды обладают интересными свойствами, напоминающими свойства ОН-кислот тетракоординированного фосфора. Эти устойчивые соединения являются сравнительно сильными кислотами (pK_a 3,55–3,68 в 50 %-м спирте). Они легко растворяются в водном растворе соды, откуда количественно выделяются при подкислении раствора кислотой, с триэтиламином дают устойчивые триэтиламмонийные соли. Реакция фосфиноксидов с диазометаном приводит к образованию О-метилированного продукта — илида (LIX). С образованием продукта замещения по кислороду протекает и взаимодействие натриевой соли с иодистым метилом. Реакция соединений с пятихлористым фосфором также протекает по фосфорильной группе и приводит к образованию Р-хлорилидов (LX) (схема 11):

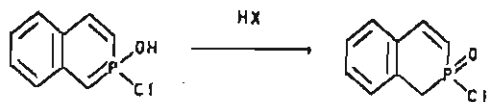
Схема 11



Метоксифосфоний-бис(фенилсульфонил) метилид (LIX, Ar = Ph) [52, 53]. К раствору 0,01 моль дифенил-бис(фенилсульфонил) метилфосфиноксидов в 50 мл тетрагидрофурана при 0 °С прибавляют 0,012 моль раствора диазометана в эфире. Затем перемешивают 15–20 мин при 20 °С. Когда выделение пузырьков азота завершится, растворитель упаривают и остаток кристаллизуют из смеси бензола с гексаном. Выход 75 %, т. пл. 191 °С.

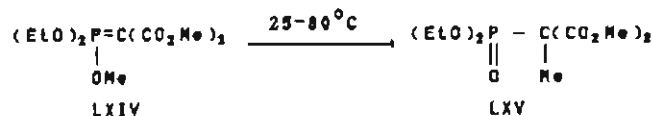
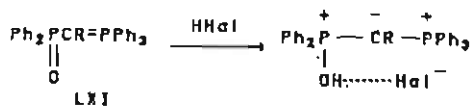
Впервые фосфиноксид-илидная таутомерия обнаружена и изучена на примере дифенил-бис(арилсульфонил) метилфосфиноксидов. Впоследствии были описаны и другие ОН-илиды. Синтезирован устойчивый в кристалличес-

6.1.2.2. ФОСФОРИЛИД-ФОСФОНАТНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

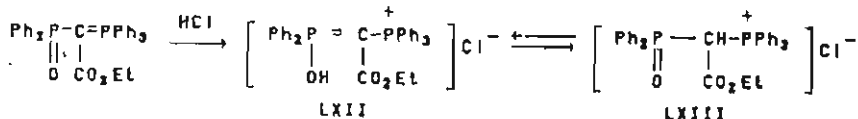


Характерной особенностью илидов, содержащих при атоме фосфора алкоксильные группы, является их склонность легко дезалкилироваться с образованием фосфонатов. Алкоксифосфониевые илиды при нагревании перегруппировываются в фосфонаты с миграцией алкила к илидному атому углерода или другому нуклеофильному центру в молекуле. По своей сути данная реакция представляет собой илидный вариант реакции Пичимики.

Так, перегруппировка илида (LXIV) протекает уже при 20 °С и полностью завершается в течение нескольких дней, а при 80–100 °С илид превращается в фосфонат (LXV) очень быстро [4]:

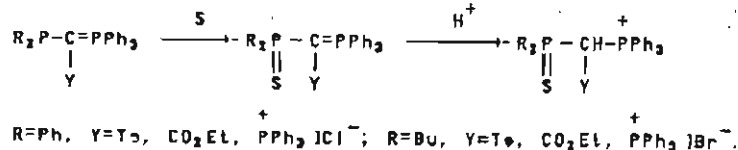


Илиды с этоксильными или изопропоксильными группами более устойчивы, чем соответствующие илиды с метоксильными группами. Они превращаются в фосфонаты лишь при нагревании до 150–180 °С. Механизм перегруппировки не исследовался, однако по-видимому, реакция протекает через межмолекулярное алкилирование илидного атома углерода метоксифосфоновой группировкой. Однако не исключено, что реакция протекает через образование карбкатиона, вследствие расщепления связи O–C. Так, перегруппировка триэтоксифосфонных илидов сопровождается образованием этилена, вследствие чего образуется смесь алкилированного (LXVII) и неалкилированного (LXVIII) по α-углероду фосфонатов. Предшественником этилена может быть этил-катион (LXVI) [4]:

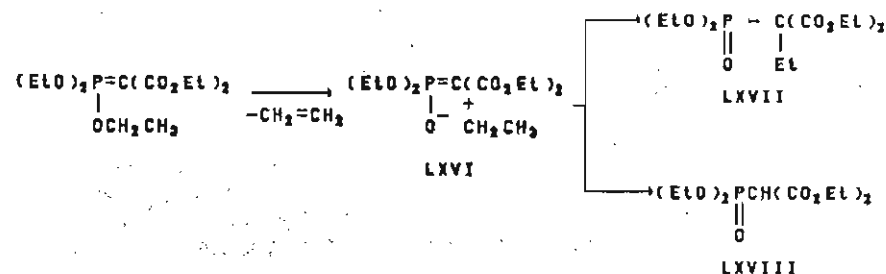


В то же время протонирование галогеноводородами тиофосфорилзамещенных фосфинометиленов при эквимолекулярном соотношении реагентов или избытке кислот приводит только к фосфинсульфидам.

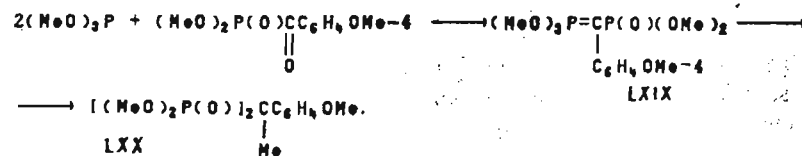
При протонировании трифторуксусной кислоты протон присоединяется также только к центральному атому углерода [56]:



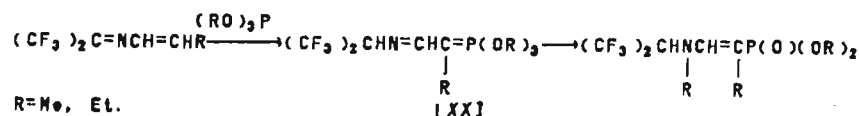
Иная картина наблюдается при протонировании соединений с трифенилсульфониевыми заместителями. Протонирование осуществляется при пониженных температурах ($-70 \div -85^\circ \text{C}$) в хлористом метиле при действии избытка гелогеноводорода и только по атому серы с образованием меркаптолидов. Подобрать условия или заместители, при которых реализовалось бы подвижное равновесие, пока не удалось.



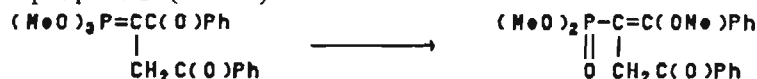
В ряде случаев илид-фосфонатная перегруппировка протекает настолько легко, что препятствует выделению илидов в индивидуальном состоянии. Илиды (LXIX) уже в процессе получения количественно перегруппировываются в дифосфонаты (LXX). Перегруппировка сопровождается миграцией алкила к α -атому углерода [46]:



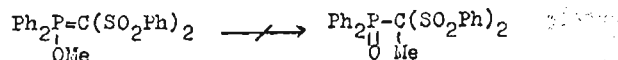
В процессе илид-фосфонатной перегруппировки алкил может мигрировать не только к α -атому углерода, но и к другим нуклеофильным центрам в молекуле. Илиды (LXXI), содержащие иминогруппу при илидном атоме углерода, перегруппировываются в фосфонаты в результате миграции алкила к атому азота [58]:



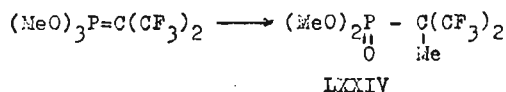
Метоксифосфониевые илиды (LXXII), содержащие фенацильные группы у α -атома углерода, при комнатной температуре в результате перемещения метильной группы к атому кислорода фенацильной группы превращаются в винилфосфонаты (LXXIII):



Электроноакцепторные заместители, уменьшающие нуклеофильность илидного атома углерода, затрудняют перегруппировку. Илиды, содержащие у α -атома углерода сильные электроноакцепторные фенилсульфонильные группы, отличаются высокой термической стабильностью и не изменяются при нагревании до 200 °C [46]:



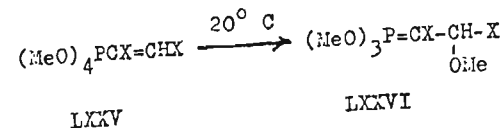
Алкилгалогениды катализируют илид-фосфонатную перегруппировку. Например, перегруппировка триметоксифосфоний гексафторизопропилида в фосфонат (LXXIV) протекает только при нагревании до 180 °C, однако в присутствии иодистого метила температура реакции существенно понижается [40, 41]:



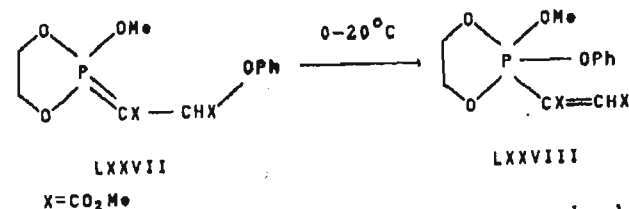
Механизм катализируемой перегруппировки вероятно включает присоединение иодистого метила по связи C=P.

Значительный интерес представляет таутомерное равновесие между илидной и фосфорановой структурами.

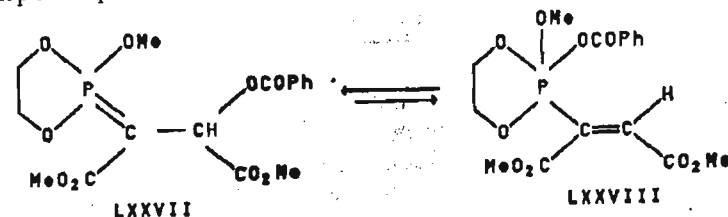
С помощью ЯМР спектроскопии наблюдали переходы между илидной и фосфорановой структурами, направление которых зависит от заместителей R при фосфоре и от природы протонодонорного реагента. Перегруппировку илида в фосфоран обнаружили при взаимодействии триметилфосфита с эфиром ацетилендикарбоновой кислоты в хлористом метиле в присутствии "улавливающего реагента" — метанола. При -40 °C в реакционной смеси регистрируют фосфоран (LXXV), химический сдвиг которого δ_P — 56,9 м.д. соответствует структуре с пентакоординированным атомом фосфора. При повышении температуры до +20 °C фосфоран (LXXV) превращается в илид (LXXVI), δ_P которого 57,5 м.д. [28, 31]:



Наоборот реакции ацетилендикарбоксилата с циклическими фосфитами и фенолом при низкой температуре дает илид (LXXVII), δ_P 70,5 м.д., который выше 0 °C перегруппировывается в фосфоран (LXXVIII), δ_P -52 м.д. [31]:

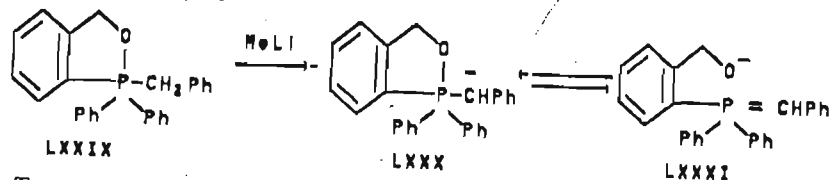


И, наконец, наблюдали равновесие между илидом и фосфораном. В процессе илид-фосфоранового таутомерного равновесия анион бензойной кислоты мигрирует между атомами фосфора и углерода в триаде P—C—C, вследствие чего изменяется координационное число атома фосфора. Положение таутомерного равновесия (LXXVII) \rightleftharpoons (LXXVIII) зависит от растворителя:



Растворитель	(LXXVII)	(LXXVIII)
CCl ₄	18 %	82 %
CH ₂ Cl ₂	37 %	63 %

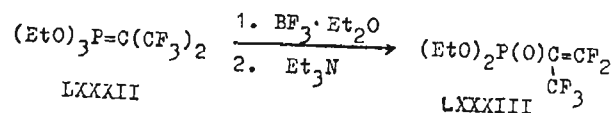
Другой пример илид-фосфоранового таутомерного равновесия обнаружен при металлизации фосфорана, содержащего бензильную группу при фосфоре (LXXIX). Действием метиллития на фосфоран обнаружен оксифосфоран-карбанион (LXXX), существующий в таутомерном равновесии с илидом (LXXXI) [59]:



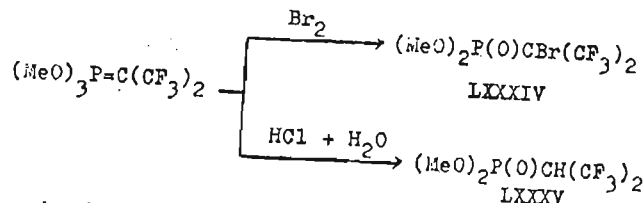
Таутомерное равновесие фосфорана и илида (LXXX) \rightleftharpoons (LXXXI) зависит от температуры.

6.1.2.4. ДРУГИЕ СВОЙСТВА

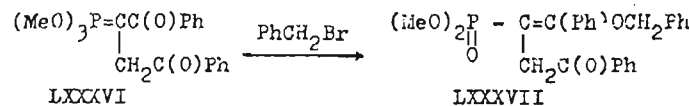
Алкоксифосфониевые илиды легко дезалкилируются при взаимодействии с хлористым водородом, бромом, алкилгалогенидами [4]. При действии на илид (LXXXII) эфира трифторида бора, в результате одновременного дезалкилирования и отщепления атома фтора, получен фосфорный аналог перформетакриловой кислоты (LXXXIII) [40]:



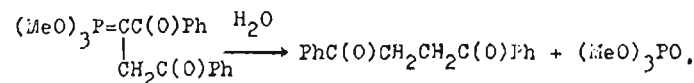
Алкоксифосфониевые илиды с бромом дают α -бромалкилфосфонаты (LXXXIV), а с разбавленной соляной кислотой – фосфонаты (LXXXV) [41, 60]:



Алкоксифосфониевые илиды алкилируются галоидными алкилами по α -атому углерода с дезалкилированием атома фосфора и образованием фосфонатов. В то же время илид (LXXXVI) алкилируется бромистым бензилом по кислороду фенацильной группы, превращаясь с высоким выходом в фосфонат (LXXXVII):



Гидролиз илидов, содержащих алкоксильные группы у фосфора, протекает как с отщеплением одной из алкильных групп, так и с разрывом связи P=C:



Алкоксифосфониевые илиды нормально вступают в реакцию Виттига и по активности, вероятно, сравнимы с трифенилфосфониевыми илидами [61].

6.2. ИЛИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СВЯЗЬ P-N

Илиды фосфора, имеющие связи P-N, в сравнении с другими типами P-гетерозамещенных илидов фосфора, по своим свойствам с наибольшей степени приближаются к трифенилфосфониевым илидам. Связь P-N илидов фосфора, так же как и связь P-C, отличается высокой прочностью. Например, диалкиламинофосфониевые илиды, в отличие от алкоксифосфониевых илидов, не дезалкилируются. Поэтому P-N-илиды могут использоваться в тех же химических реакциях, что и трифенилфосфониевые илиды. P-N-Илиды являются ценными реагентами для olefinирования карбонильных соединений по методу Виттига. Однако P-N-илиды проявляют и некоторые специфические особенности. Прежде всего они значительно более основны и нуклеофильны, что определено электронодонорным характером аминогрупп. Кроме того, многие P-N-илиды более устойчивы к гидролизу, чем трифенилфосфониевые илиды, так как электрофильность фосфониевого катиона понижена из-за влияния электронодонорных диалкиламиногрупп.

Илиды с P-N-связью хорошо изучены. Синтезированы различные их представители и изучены основные химические свойства. Однако не все имеющиеся данные полные. В частности, мало известно о стереохимии реакции Виттига P-N-илидов с карбонильными соединениями.

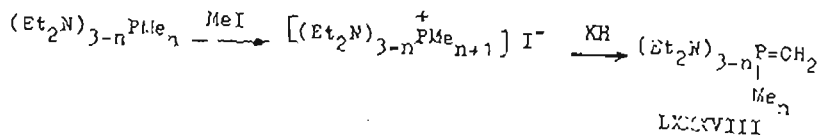
6.2.1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

P-N-илиды доступны, их можно получать всеми способами, которые разработаны для получения трифенилфосфониевых илидов. Некоторые методы синтеза являются строго специфичными для получения P-N-илидов.

Однако основные методы синтеза (солевой метод, реакция соединения трехвалентного фосфора с алкенами и алкинами) имеют много общего.

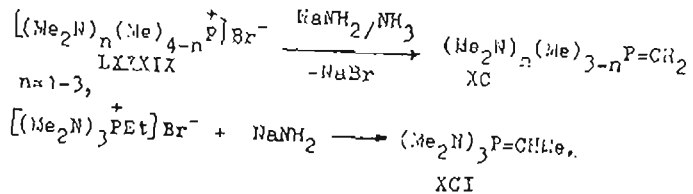
6.2.1.1. СИНТЕЗ ИЛИДОВ ИЗ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Лучшим способом получения фосфорилидов с Р—N-связью является солевой метод. Он широко применяется при получении диалкиламинофосфониевых илидов. Доступные диалкиламинофосфониевые соли легко удается дегидрогалогенировать различными основаниями: гидридами калия и натрия, амидом лития, бутиллитием, а в некоторых случаях даже этилатом натрия или водными растворами щелочей. Шмидбаур синтезировал диалкиламинофосфониевые илиды (LXXXVIII) действием гидрида калия на соответствующие фосфониевые соли [62]:



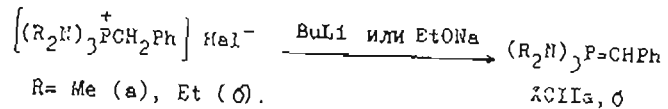
Трис(диэтиламино) фосфоний метилрид [62]. 50 ммоль (19,47 г) метил-трис(диэтиламино) фосфоний подида суспендируют в 150 мл тетрагидрофурана и смешивают с 55 ммоль (2,21 г) гидрида калия. Наблюдают выделение газообразного водорода. Кипятят реакционную смесь 10 ч с обратным холодильником, затем фильтруют. Фильтрат упаривают, остаток перегоняют в вакууме. Выход 10,74 г (82 %), т. кип. 83°С (0,1 гПа), $d_{40}^{20} = 0,951$ г/см³.

Аналогичные илidy получены К.Иссляйбом [63]. Фосфониевые соли (LXXXIX) дегидробромировали амидом натрия в жидком аммиаке с образованием илидов (XC), содержащих незамещенную метиленовую группу [63, 64]:



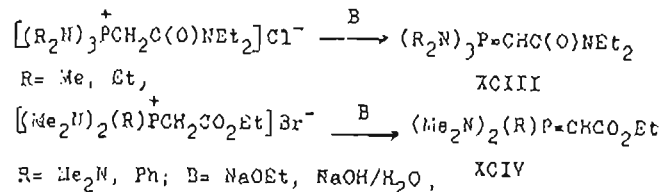
Илиды (ХС, ХС1) представляют собой бесцветные сравнительно устойчивые, перегоняющиеся в вакууме жидкости. Они очень активны и используются для различных химических превращений.

Бензилиды (ХСII) получали обработкой соответствующих фосфониевых солей бутиллитием или этилатом натрия [65–68]:



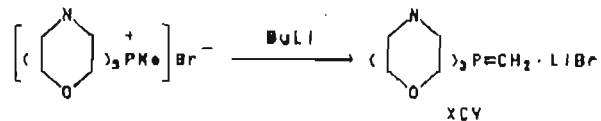
Стабильные илidy (XCIII, XCIV), содержащие алкоксикарбонильные или диалкиламидокарбонильные группы при илидном атоме углерода и диалкиламиногруппы у атома фосфора, получали обработкой фосфониевых

солей водным раствором щелочи, этилатом натрия, трет-бутилатом калия [65, 68]:

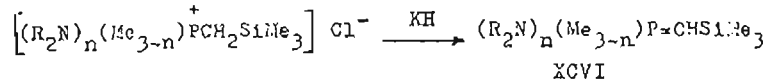


Обращает на себя внимание чрезвычайно высокая устойчивость илида (ХСII) к гидролизу. Ирид (ХСII) выдерживает четырехчасовое нагревание с 50%-м водным гидроксидом калия при 140 °С [68].

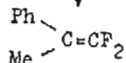
Очень часто, начиная с работ Г. Виттига, Р-*N*-илиды получали обработкой диалкиламинофосфониевых солей бутилитием, без выделения из реакционных растворов. Образующиеся в результате такой процедуры аминоксифосфониевые илиды представляют собой комплексы с хлоридом лития. Илиды (XCV) использовали для олефинирования различных илидов и кетонов [69]:



С-Кремнийзамещенные Р-N-илиды получены с высокими выходами. Шмидбауром и сотр. дегидрохлорированием соответствующих фосфониевых солей гидридом калия в ТГФ. Илиды (XCVI) представляют собой бесцветные устойчивые перегоняющиеся в вакууме жидкости [70]:


$$R = \text{He, Dt}; n = 2, 3.$$

Аналогично получен ирид (XCVII), стабилизированный ди-*трет*-бутилхлорсилильной группой, который пытались превратить в иридосиластилен обработкой *трет*-бутиллитием в присутствии ТМЭДА. Осуществить, однако, дегидрохлорирование ирида (XCVII) и получить силастилен не удалось, а дегидрохлорирование ирида (XCVIII) в тех же условиях привело к образованию с выходом 96 % циклического 3,3-ди-*трет*-бутил-1,1-бис(диметиламино)-1λ³-фосфора-3-сила-1-циклобутена (C). Предполагают, что *трет*-бутиллитий металлирует метил при атоме фосфора, после чего литийпроизводное (XCIX) в результате внутримолекулярного нуклеофильного замещения, превращается в четырехчленный циклический ирид. Структурные исследования ирида (C) позволяют сделать вывод, что отрицательный заряд иридного атома углерода делокализован в триаде P—C—Si, вследствие чего связи P=C и Si—C укорочены — 1,700(4) и 1,336(4) Å соответственно. Длина связи P—C(H₂) равна 1,836(4) Å [70]:


$$\begin{aligned} & (\text{Me}_2\text{N})_3\text{P} + \text{CFCI}_3 \longrightarrow \underset{\text{CVIII}}{[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCFCI}_2\text{ICl}]^+} \xrightarrow[60^\circ\text{C}, -2\text{NCl}_2]{\text{Zn(Cu)}} \underset{\text{CIX}}{(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{CFCI}} \xrightarrow{\text{R}_2\text{C}=\text{O}} \\ & \longrightarrow \text{R}_2\text{C}=\text{CFCI} + (\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}. \end{aligned}$$

(E + Z)- β -Хлор- β -фторстирол. Прибавляют 3,63 г шпик-медной пары к 1,04 г (9,8 ммоль) бензальдегида в 50 мл ТГФ в инертной атмосфере при перемешивании и 45 °С. Затем в течение 10 мин прибавляют 3,94 г (10,0 ммоль) фосфоневой соли (CVIII). Реакционная смесь приобретает темнокоричневую окраску. Смесь нагревают 1 ч при 60 °С. Получают смесь E- и Z-изомеров β -хлор- β -фторстирола (ГЖХ). Выход 9,8 ммоль (100 %).

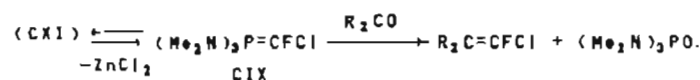
$$[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCFCI}_2] \text{Cl}^- \xrightarrow{\text{M}} [(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCFCI}(\text{MCl})] \text{Cl}^- \xrightleftharpoons[\text{Cl}^-]{\text{Cl}^-} (\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}=\text{CFCl}$$

450

$$[(M\phi_2N)_3PCFCl_2]Cl^- + Zn \xrightarrow{60^\circ C} [(M\phi_2N)_3P \begin{array}{c} F \\ | \\ -C-Cl \\ | \\ ZnCl \end{array}]Cl^-$$

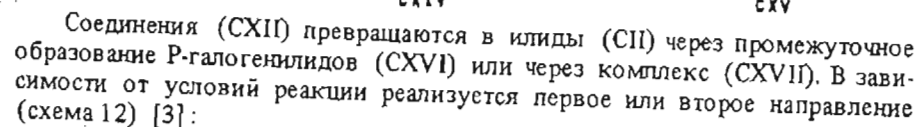
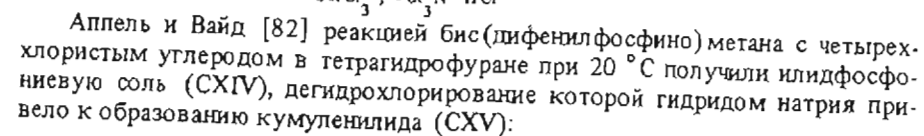
CXI

Квазикомплексные соли вступают в реакцию Виттига с карбонильными соединениями вследствие диссоциации на ирид и соль металла:

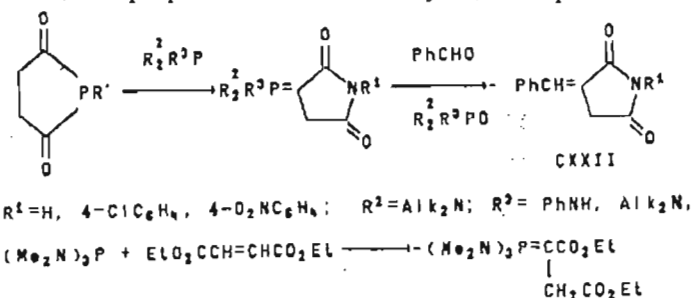


6.2.1.2. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ИЛИДИРОВАНИЕ ТРЕТИЧНЫХ АМИДОАЛКИЛФОСФИНОВ

451


$$\begin{array}{c}
 \text{R}_2\text{PCHR}_2 \xrightarrow{\text{CCl}_4} \begin{cases} \text{R}_2\text{P}(\text{Cl})=\text{CR}_2^1 \xrightarrow{\text{R}_2^2\text{NH}} \text{R}_2\text{P}(\text{NR}_2^2)=\text{CR}_2^1 \\ \text{CXVI} \hspace{10em} \text{CXIII} \\ \text{R}_2\text{PCHR}_2^1 \xrightarrow{\text{R}_2^2\text{NH}} \text{R}_2\text{PCHR}_2^1 \cdots \text{CCl}_3 \cdots \text{HNR}_2^2 \xrightarrow{+} \left[\text{R}_2\text{PCHR}_2^1 \right] \text{Cl}^- \\ \hspace{10em} \text{NR}_2^2 \end{cases}
 \end{array}$$
$$\begin{array}{c}
 R_2PCHR'_2 \xrightarrow[-N_2]{ArN_2} \begin{array}{c} R_2PCHR'_2 \\ || \\ ArN \end{array} \xrightarrow{\quad} \begin{array}{c} R_2P=CR'_2 \\ | \\ ArNH \end{array} \\
 R = Alk, AlkO; \qquad \qquad \qquad CXVIII \qquad \qquad \qquad CXIX \\
 R' = Ph, CO_2Me.
 \end{array}$$
$$\begin{array}{c}
 \text{Ar} \\
 | \\
 (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{P}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Me}_3)_2 \\
 \xrightarrow{\text{CCl}_4} \text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{P}(\text{Ar})-\text{NSi}(\text{Me}_3)_2 \\
 | \\
 \text{Me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{P}(\text{Ar})=\text{CHSi}(\text{Me}_3)_2 \\
 | \\
 \text{CXX}
 \end{array}
 \xrightleftharpoons[25^\circ\text{C}]{140^\circ\text{C}}
 \begin{array}{c}
 \text{CHSi}(\text{Me}_3)_2 \\
 // \\
 \text{Ar}-\text{P} \\
 // \\
 \text{NSi}(\text{Me}_3)_2 \\
 \text{CXXI}
 \end{array}
 \xrightarrow{\text{MeOH}}
 \begin{array}{c}
 \text{OH} \\
 | \\
 \text{Ar}-\text{P}=\text{NSi}(\text{Me}_3)_2 \\
 | \\
 \text{CH}_2\text{Si}(\text{Me}_3)_2
 \end{array}$$

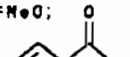
Производные трехвалентного фосфора легко присоединяются к различным малеинидами, а также к эфиру фумаровой кислоты. А.Н.Пудовкиным [23–24] получены илidy (СХХII), которые при взаимодействии с бензальдегидом гладко превращались в соответствующие олефины:


$$\begin{array}{ccc} (M_{22}N)_3P \xrightarrow{XC\equiv CX} \left[(M_{22}N)_3P^+ \begin{array}{c} \diagup \\ X \end{array} C \begin{array}{c} \diagdown \\ X \end{array} \right] & \xrightarrow{R'OH} & (M_{22}N)_3P=CCH(OR)X \\ \text{CXXIII} & & \text{CXXIV} \end{array}$$

$$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P} + \text{RC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{R}' \xrightarrow{\text{HX}} (\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{C} \begin{array}{c} \text{C}(\text{O})\text{R}' \\ | \\ \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \\ | \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{O} \quad \text{X} \end{array}$$

$\text{R}=\text{Ph}, \text{MeO}; \text{R}'=\text{MeO};$

$\text{X}=\text{MeO}, \text{PhO},$



CXXV

6.2.1.4. ДРУГИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА

$$(Me_2N)_2PPh + [Me_2NCH_2CO_2Et]Cl^- \xrightarrow{-Me_2N \cdot HCl} (Me_2N)_2P=CHCO_2Et$$

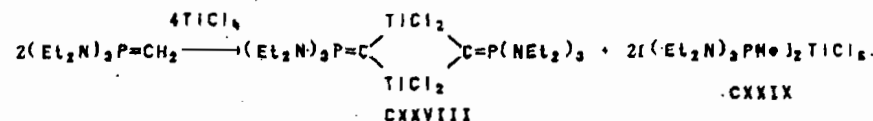
|
Ph
CXXVI

$$(C_5H_9N)_2PR + R'C \equiv NNHPh \xrightarrow[-Et_3N \cdot HCl]{Et_3N} (C_5H_9N)_2P \equiv C(R') \equiv NNHPh$$

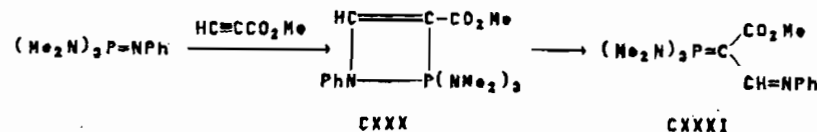
Cl R CXXVII

Трис(диалкиламмино)фосфоний метилиды вступают в реакцию переилидирования с хлоридами IV группы элементов с образованием С-элемент-замещенных илидов [70]:

При взаимодействии тетрахлорида титана с 2 экв. (диэтиламино)фосфоний метирида получен С-титанзамещенный бис-илид (СХХVII), строение которого доказали рентгеноструктурным анализом. Центральный фрагмент бис-илида, включая четырехчленный цикл, практически плоский, сумма углов в цикле соответствует 360° . Углы $\text{Ti}-\text{C}-\text{Ti}$ и $\text{C}-\text{Ti}-\text{C}$ соответственно равны $92,73$ и $87,27^\circ$. Длины связей $\text{P}=\text{C}$ $1,729(2)$ Å, связей $\text{Ti}-\text{C}$ $1,957(2)$ [87]:



Р.Вольф и сотр. [88] обнаружили, что трис(диметиламино) фенилфаминофосфоран реагирует с эфирами ацетиленкарбоновой кислоты с образованием стабильных илидов (СХХХI). Реакция, вероятно, протекает через образование промежуточного продукта [2+2]-присоединения [88]:

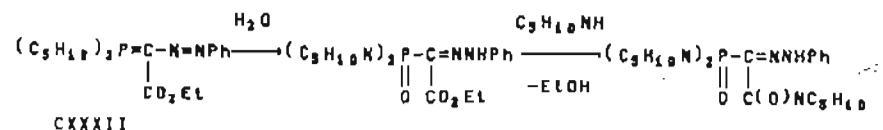


6.2.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

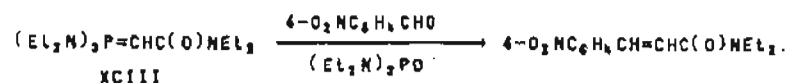
6.2.2.1. РЕАКЦИИ С ЭЛЕКТРОФИЛАМИ

Илиды с диалкиламиногруппами у атома фосфора доступны и очень реакционноспособны, что привлекло большое к ним внимание исследователей. Активность и устойчивость диалкиламинофосфониевых илидов зависят от заместителей у илидного атома углерода. Стабилизированные электроноакцепторными заместителями диалкиламинофосфониевые илиды очень устойчивы. Азаметиленифосфониевый илид (CXXXII) гидролизуетс^я лишь при длительном кипячении в водно-спиртовом растворе. При этом разрываетс^я не

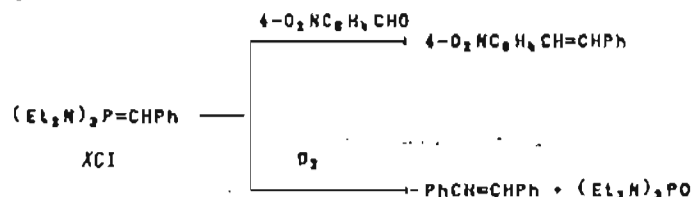
$R=C$, а $R-N$ -связь и образующийся амин амидирует этоксикарбонильную группу [86]:



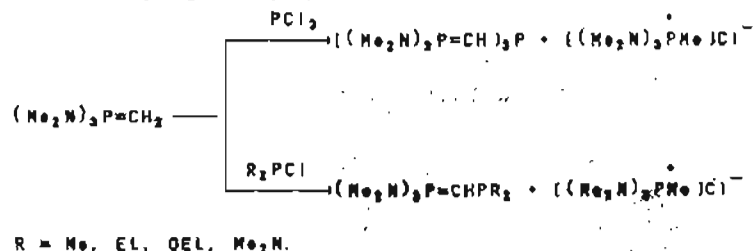
Илид (XCIII) не изменяется даже при четырехчасовом нагревании до 140°C в 50 %-м растворе КОН. В то же время он активен в реакции Виттига [66]:



Нестабилизированные или стабилизированные слабыми электроакцепторными заместителями диалкиламинофосфониевые илиды, напротив, очень легко гидролизуются и окисляются кислородом воздуха. Бензилид (XCI) настолько легко взаимодействует с кислородом воздуха, превращаясь с высоким выходом в стильбен, что это даже мешает его выделению в чистом виде [66]:

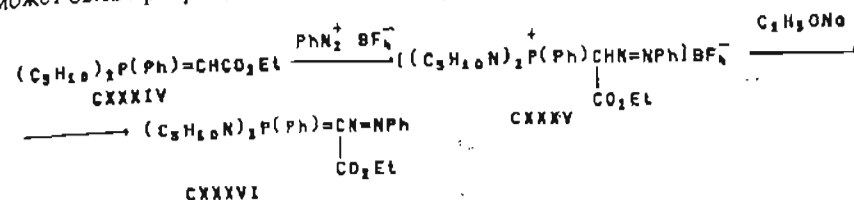


Илид с метиленовой группой реагирует с хлорсодержащими электрофилами, превращаясь с высокими выходами в новые типы диалкиламинофосфониевых илидов. Реакцию проводят при соотношении реагентов 2:1, так как одна молекула илида идет на дегидрохлорирование промежуточно образующейся соли фосфония [63]:

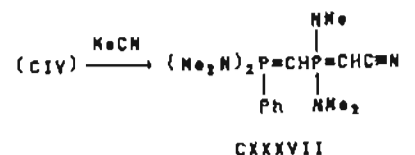


Соли диазония непосредственно сочетаются с диалкиламинофосфониевыми илидами. Борфторид фенилдиазония реагирует с илидом (CXXXIV),

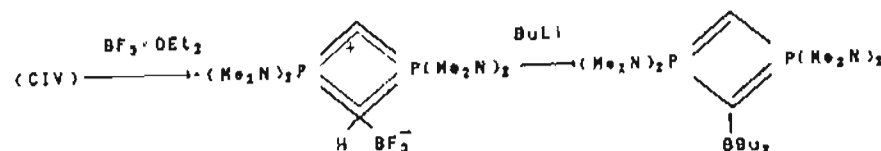
образуя фосфониевую соль (CXXXV), которая действием этилата натрия может быть превращена в новый илид (CXXXVI) [86]:



Реакция тетра(диметиламино)дифосфетана (CIV) с ацетонитрилом в диметоксиэтаноле при 30°C в течение 40 мин приводит к образованию илида (CXXXVII) с умеренным выходом [89]:



Тетра(диметиламино)дифосфетан (CIV) присоединяет эфират трифторида бора с образованием бетина, который при обработке бутиллитием превращается в с-борзамещенный циклический илид [90]:



Реакции присоединения к дифосфетану (CIV) описаны в работах [89, 91, 92].

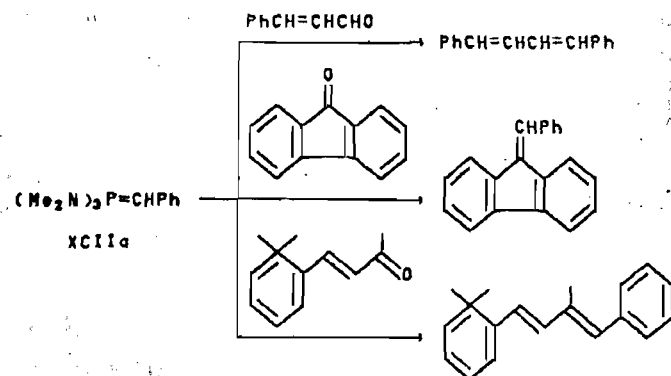
6.2.2.2. $R-N$ -илиды в реакции Виттига

Как реагенты в реакции Виттига, диалкиламинофосфониевые илиды более активны, чем трифенилфосфониевые илиды. Электронодонорные диалкиламиногруппы уменьшают электроакцепторные свойства фосфониевой группировки, вследствие чего возрастает отрицательный заряд на илидном атоме углерода. Под действием сильных нуклеофильных диалкиламинофосфониевых илидов "олефинируются" даже активные кетоны, а при реакциях с активными карбонильными соединениями существенно увеличиваются выходы олефинов.

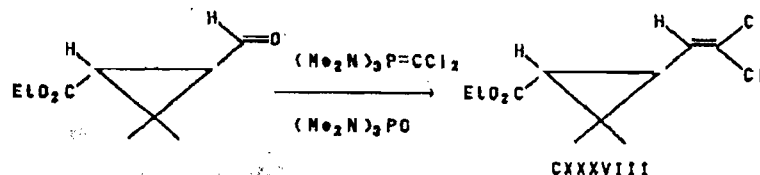
Нередко использование диалкиламинофосфониевых илидов дает хорошие результаты, когда трифенилфосфониевые илиды непригодны. В ряде случаев диалкиламинофосфониевые илиды бывают более удобными реагентами.

тами для превращения карбонильных соединений в олефины, чем трифенилфосфониевые илиды (схема 13) [85]:

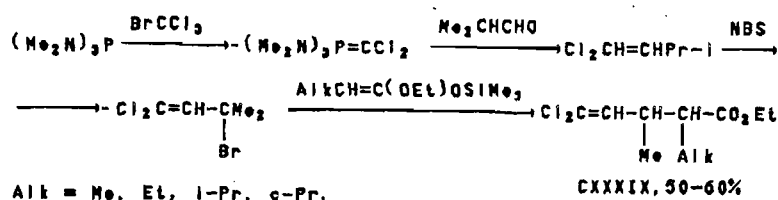
Схема 13



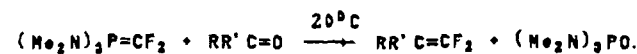
Высокую активность при реакции с активными кетонами проявляет $(Me_2N)_3P=CCl_2$, генерируемый *in situ* из $(Me_2N)_3P$ и бромтрихлорметана. Олефинирование этил-*цис-транс*-карональдегида с помощью этого илида позволило получить с высоким выходом производное хризантемовой кислоты (CXXXVIII) — аналог природных инсектицидов пиретрума [86]:



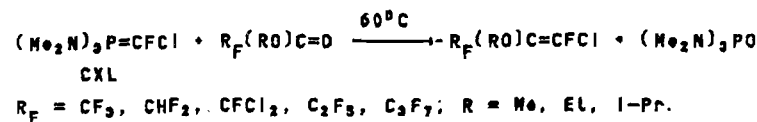
В аналогичных условиях трифенилфосфоний дихлорметирид дает очень низкий выход сильно загрязненного продукта [80]. Реакция трис(диметиламино)фосфоний дихлорметирида с изомасляным альдегидом дает дихлоризопентен-1, который действием N-бромсукцинимид превратили в 1,1-дихлораллилбромид. Последний гладко реагирует с O-силилированными кетонацетатами с образованием эфиров 5,5-дихлор-2-(1-метилэтид)-4-пентиновой кислоты (CXXXIX), обладающих свойствами инсектицидов-пиретроидов [81]:



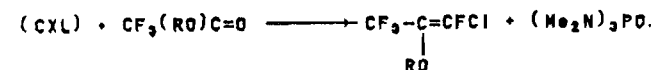
Удобным источником дифторметиленовой группы в реакции Виттига с неактивированными кетонами является дифторметирид-трис(диметиламино)фосфоний, генерируемый из дибромдифторметана. Повышенная нуклеофильность илида, из-за электронодонорного влияния диметиламиногрупп, обеспечивает хорошие выходы дифторолефинов из циклогексанона, диэтилкетона, ацетофенона и пролиофенона [76]:



Реакция может осуществляться *in situ* или с предварительным генерированием "олефинирующего раствора" [77, 78]:

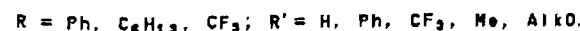
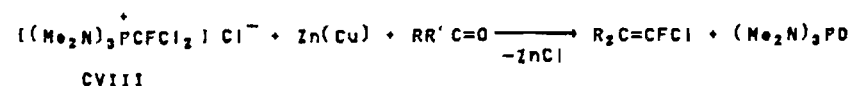


Взаимодействие фторхлорметирид-трис(диметиламино)фосфония (CXL) с эфирами фторалкилкарбоновых кислот является стереоселективным. При этом получают в основном *Z*-изомеры алкилполифторалкенильных эфиров:

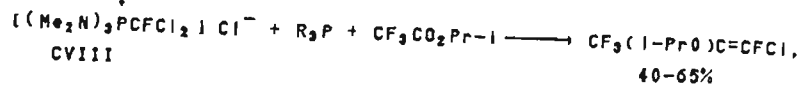


В то же время в реакциях монофтор-, фторхлор- и бромфторметиленфосфоранов с альдегидами и несимметричными кетонами, как правило образуются *Z*- и *E*-олефины приблизительно в равных количествах.

Цинк-медная пара экзотермично дехлорирует фосфониевые соли (CVIII) в присутствии карбонильных соединений с образованием 1-хлор-1-фторалкенов. Реакцию проводят в эфирных растворителях типа ТГФ или триглица, в которых выходы олефинов выше, чем в таких полярных апротонных растворителях, как ДМФА или бензонитрил. С альдегидами и активированными кетонами выходы олефинов приблизительно количественные, с кетонами типа ацетофенона — около 70 %. В триглице при нагревании до 60 °C удаётся олефинировать эфиры перфторалкилкарбоновых кислот с выходами 21–95 % [77]:



Хороший выход 1-хлор-2-пропокси перфторпропена получен при дехлорировании соли (CVIII) трифенилфосфином или трис(диметиламино)фосфином в присутствии изопропилтрифторацетона. Реакция протекает стереоселективно с преимущественным образованием *Z*-олефинов [77, 78]:

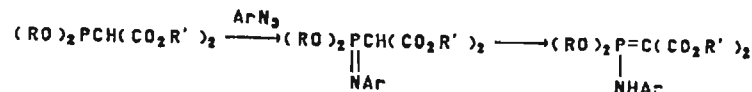


$\text{R}=\text{Ph}, \text{Me}_2\text{N}.$

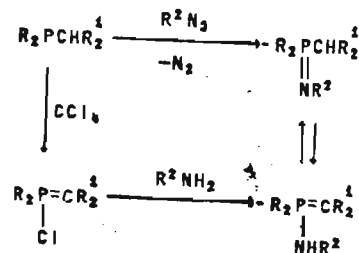
Отмечается, что применение диметиламинофосфониевых илидов увеличивает стереоспецифичность реакции Виттига. Например, использование $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{CFCl}$ вместо $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CFCl}$ значительно увеличивает выходы изомеров полифторалкениловых эфиров в реакции Виттига [76]. Существенно, особенно при работе с природными соединениями, что под действием этих илидов не затрагиваются оптически активные центры в молекуле и не происходит рацемизации соединений.

6.2.2.3. ФОСFAЗО-ИЛИДНАЯ ТАУТОМЕРИЯ

Иминофосфораны, образующиеся при взаимодействии соединений трехвалентного фосфора с азидами по реакции Штаудингера, в результате миграции подвижного α -протона к атому азота могут перегруппировываться в илиды. Перегруппировка протекает в направлении той прототропной формы, которая наиболее прочно удерживает протон [53, 93]:

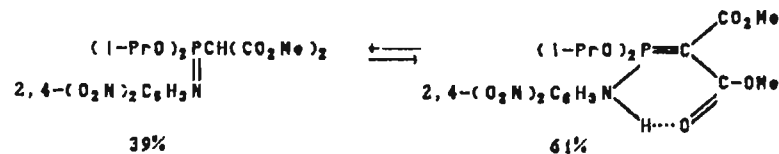


Углерод-азотная прототропия подчиняется закономерностям кислотно-основных прототропных равновесий и смещается в сторону той формы, которая в данных условиях является более слабой кислотой. Введение более электроакцепторных заместителей к атому азота триады $\text{N}-\text{P}-\text{C}$ увеличивает содержание иминофосфорановой формы и, наоборот, акцепторные заместители у атома углерода благоприятствуют образованию илидной формы. В зависимости от природы заместителей R^1 и R^2 могут протекать перегруппировки иминофосфорана в илид, илида в иминофосфоран или реализоваться обратимая изомеризация илидов и иминофосфоранов (триадная углерод-азотная прототропия):

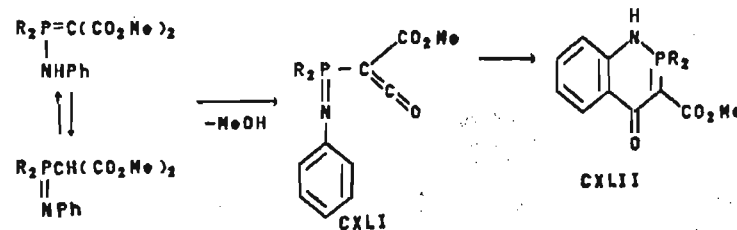


Исследования ряда соединений методами ИК- и ЯМР-спектроскопии показало, что они находятся в состоянии таутомерного равновесия, и позволило установить содержание изомеров в таутомерных смесях. Соединения в кристаллическом состоянии обычно находятся в одной из таутомерных форм, чаще в илидной. Напротив, в растворах соединения находятся в виде смеси таутомеров. Исследование соединений с помощью ИК- и ПМР-спектров показало, что они содержат внутримолекулярную водородную связь, которая, по-видимому, дополнительно стабилизирует илидную форму. Положение таутомерного равновесия зависит от температуры и растворителей. При повышении температуры содержание фосфазоформы увеличивается, а илидной формы уменьшается. При понижении температуры наблюдается обратная зависимость. Содержание илидной таутомерной формы увеличивается в ряду растворителей $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2 < \text{CCl}_4 < \text{MeOH} < \text{MeCN} < \text{CHCl}_3$.

Изучение термодинамики фосфазо-илидной таутомерии показало, что таутомерное равновесие испытывает влияние двух противоположно действующих факторов. С одной стороны превращение иминофосфорановой формы в обладающую цепью сопряжения илидную форму дает выигрыш в энергии $\Delta H = -25 \pm 2,5$ кДж/моль. С другой стороны при этом возрастает жесткость молекулы (так как илидная форма закреплена прочной внутримолекулярной водородной связью) и уменьшается энтропия ($\Delta S = -21 \pm 2$ э.е.). Равенство величин ΔH и $T\Delta S$ согласно уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ определяет положение равновесия. Влияние сильной внутримолекулярной водородной связи подтверждено ИК- и ПМР-спектрами. Миграция протона между атомами азота и углерода в триаде $-\text{N} \cdots \text{P} \cdots \text{C} <$ осуществляется легко и взаимопревращение таутомеров происходит сравнительно быстро:

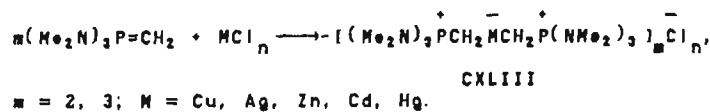


Анилинфосфоний-бис(алкоксикарбонил)метилиды устойчивые в обычных условиях вещества, при нагревании до $150-180^\circ\text{C}$ выделяют спирт и превращаются в 2-фосфахинолоны-4. В результате отщепления спирта образуется кетен (CXLI), циклизация которого в орто-положение бензольного кольца дает 2-фосфахинолон-4 (CXLI) [94]:

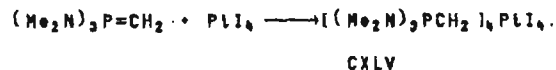
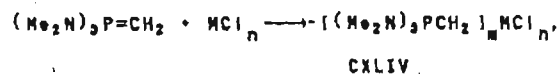


P-N-илиды, отличающиеся высокой нуклеофильностью и основностью, образуют комплексы с галогенидами переходных металлов.

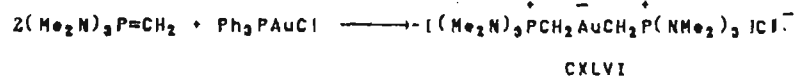
Ямамото и сотр. [95] синтезировали комплексы *трис*(диметиламино)фосфоний метилица с различными металлами (галогенидами меди, серебра, золота, кадмия и др.). С галогенидами переходных элементов I и II групп получены простые солеобразные 2:1 или 3:1 продукты присоединения (CXLIII), содержащие моноденатные илидные лиганды [95]:



Трис(диметиламино)фосфоний метилид присоединяет галогениды металлов IV группы (германий, олово, свинец), а также галогениды палладия и платины с образованием комплексов (CXLIV, CXLV), содержащих во внутренней сфере моноденатные илидные лиганды, а во внешней сфере аденды галогенов:



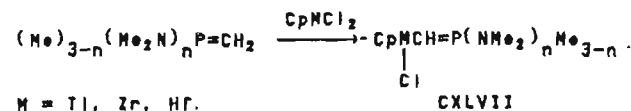
По своим свойствам, в частности спектроскопическим характеристикам, эти комплексы напоминают комплексы металлов с метилентрифенилфосфораном. Так, илид связан с металлом через карбанионный электронодонорный атом. Комплексы отличаются гидролитической устойчивостью. Особенно устойчивы комплексы с золотом (CXLVI), которые растворимы в воде и органических растворителях, устойчивы на воздухе и растворах [95]:



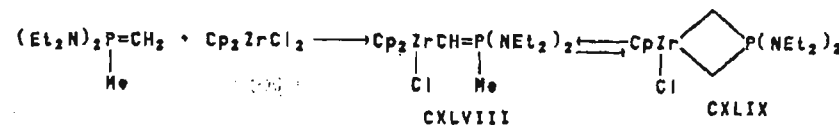
Хлорид бис[метилена трис(диметиламино)фосфоний] золота (CXLVI). 0,36 г (0,727 ммоль) хлорида трифенилфосфинзолота и 0,39 г (2,2 ммоль) илида прибавили к 20 мл сухого бензола в атмосфере азота. Смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Отфильтровали белый осадок комплекса, промыли сухим бензолом и высушили в вакууме. Выход 0,33 г. (77,3 %).

Реакцией переилидирования между (диметиламино)метилфосфоний метилидом и бис(циклопентадиенил)металлдихлоридами Шмидбауром и сотр.

[96] получены бис-металлоценовые илиды титана, циркония, гафния, чем была продемонстрирована возможность использовать P-N-илиды как лиганды в комплексах переходных металлов [96]:

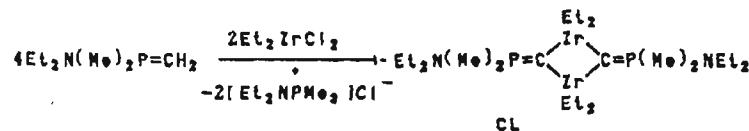


В случае цирконоценового илида (CXLVIII) обнаружено кольчато-цепное таутомерное равновесие с хелатным фосфорилидным комплексом циркония (CXLIX), которое возможно благодаря прототропному обмену между метильной группой и илидным атомом углерода. Соотношение таутомеров зависит от растворителя [87]:



В кристаллической структуре хелатного комплекса (CXLVIII) фосфорилидные лиганды образуют плоские четырехчленные циклы с атомом циркония. Атомы хлора находятся в той же плоскости, что и фосфорилидный лиганд. Длины связей P-C и Zr-C в цикле составляют 1,737(2) и 2,419(2) Å соответственно, что указывает на частичный карбанионный характер атомов углерода, вызывающий укорочение этих связей. Углы C-P-C, C-Zr-C и Zr-C-P соответственно равны 104,1(1), 68,2(1) и 92,5-95,2(1)°. Изучение комплекса с помощью ЯМР позволило обнаружить при повышенной температуре обменные процессы между протонами CH₂-групп, что также соответствует ретро-илидному характеру хелатного лиганда.

Реакцией переилидирования диэтилцирконий дихлорида с бис(диэтиламино)метилфосфоний метилидом получены устойчивые, стабилизированные атомами циркония бис-илиды (CL) [97]:



Аналогичные илиды, содержащие у α-атомов углерода атомы титана получены реакцией трис(диэтиламино)фосфоний метилида с тетрахлоридом титана [87].

6.3. Р-ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫЕ ИЛИДЫ ФОСФОРА

Одним из наиболее важных типов Р-гетерозамещенных илидов фосфора, получивший интенсивное развитие в последние годы, являются илиды, содержащие атомы галогенов у фосфора, или, как их еще называют, Р-галогенилиды [98–100]. Наличие подвижных атомов галогенов определяет интересные в теоретическом и препаративном отношении свойства этих соединений. С помощью Р-галогенилидов получены многие ценные для органического синтеза вещества: фосфорсодержащие кетены, тиокетены, винилфосфонаты, аллилфосфонаты и др. Р-Галогенилиды вступают в разнообразные реакции циклоприсоединения и гетероциклизации. Значительный препаративный интерес представляет их высокая фосфорилирующая способность.

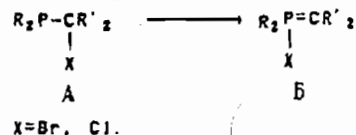
Р-Галогенилиды являются также удобными объектами для изучения теоретических проблем фосфорорганической химии: фосфор-углеродных галогенотропных перегруппировок, превращений с изменением координационного числа атома фосфора, замещения у тетраэдрического атома фосфора, электронных взаимодействий с участием атома фосфора.

6.3.1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Детальные исследования Р-галогенилидов позволили создать удобные методы их синтеза, позволяющие получать Р-галогенилиды практически любого строения с помощью простых операций, используя доступные в лабораторной практике исходные вещества.

6.3.1.1. ПЕРЕГРУППИРОВКА α -ГАЛОГЕНАЛКИЛФОСФИНОВ В Р-ГАЛОГЕНИЛИДЫ

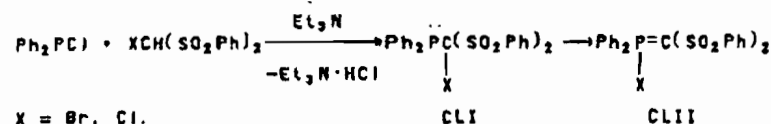
Атом галогена у α -атома углерода третичных алкилфосфинов отличается высокой подвижностью, вследствие чего возможна его миграция к атому фосфора [1,2 (C \rightarrow P) галогенотропный сдвиг]. В результате миграции атома галогена повышается валентность атома фосфора, образуется связь P=C и α -галогеналкилфосфины (А) превращаются в Р-галогенилиды (Б):



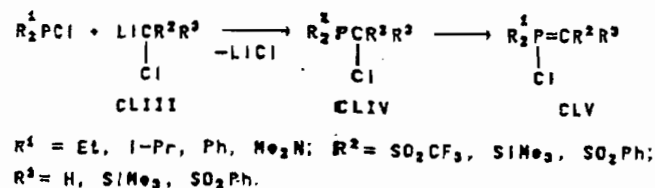
Галогенотропия в диаде Р–С зависит от заместителей R и R' у атомов фосфора и углерода, влияющих на термодинамическую устойчивость галогенотропных изомеров (А) и (Б). Поэтому при определенном подборе заместителей возможна не только 1,2 (C \rightarrow P)-, но и 1,2 (C \rightarrow P)-галогенотропная перегруппировка (см. раздел 3.1). Однако α -галогеноалкилфосфины

содержащие у α -атома углерода электроноакцепторные заместители, стабилизирующие илидную функцию, как правило, очень легко превращаются в Р-галогенилиды. В этом случае 1,2 (C \rightarrow P)-галогенотропная перегруппировка является надежным и удобным способом их получения. Примеры перегруппировок α -галогеноалкилфосфинов, не содержащих электроноакцепторных заместителей, в Р-галогенилиды встречаются очень редко.

Галоген-бис(фенилсульфонил)метаны, являющиеся сравнительно сильными СН-кислотами, реагируют с дифенилхлорфосфином в присутствии триэтиламина в тетрагидрофуране при 0 °С с образованием третичных галогенметилфосфинов (CLI). Соединения (CLI) гладко перегруппировываются в Р-галогенилиды (CLII), которые выделяли с хорошими выходами в виде устойчивых кристаллических соединений и использовали как реагенты в разнообразных химических превращениях [101]:

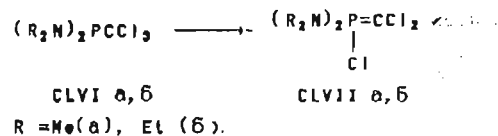


Легко протекает реакция диорганилхлорфосфинов с металл-хлорметанами (CLIII), стабилизированными сульфониальными или триметилсилильными группами [3, 101–103]. Образующиеся при этом α -хлоралкилфосфины (CLIV) очень неустойчивы и перегруппировываются в Р-хлорилиды при низкой температуре. Например, α -хлоралкилфосфонит (CLIV, R=Me₂N, R²=H, R³=SiMe₃), который регистрировали методом ЯМР ³¹P (сигнал δ_P 86,1 м.д.), существует при –110 °С в толуоле и при –90 °С количественно превращается в илид (CLV) (δ_P 65,5 м.д.) [103]:



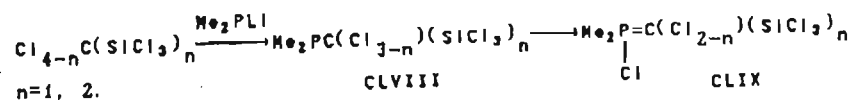
Ди-изопропил-хлорфосфоний-трифторметилсульфонилметилд. К раствору 0,05 моль диизопропилхлорфосфина и 0,1–0,15 моль триэтиламина в 10 мл ТГФ прибавляют при охлаждении 0,06 моль трифторметилсульфонилхлорметана. Оставляют на 48 ч. Фильтруют солянокислый триэтиламин, растворитель упаривают, остаток перегоняют. Выход 60 %, т. кип. 140 °С (8 Па), n_D^{20} 1,4850.

Сравнительно устойчивы соединения трехвалентного фосфора, содержащие трихлорметильную группу, И.Ф.Луценко и сотр. [104] обменной реакцией трихлорметилдихлорфосфина с диэтиламином получили устойчивый при комнатной температуре бис(диметиламидо)трихлорметилфосфонит (CLVIa), который очищен перегонкой в вакууме, а затем кипячением в хлористом метиле превращен в Р-хлорилид (CLVIb):

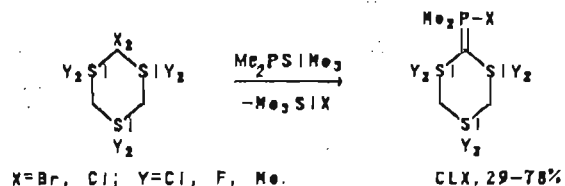


Линчук и сотр. [105, 106] осуществили аналогичную перегруппировку бис(диэтиламино)трихлорметилфосфонита (CLVIb) в ирид (CLVIIb). Фосфонит (CLVIb) получили реакцией бис(диэтиламино)хлорфосфина с гексаметилтриамидофосфитом и четыреххлористым углеродом. При этом, как ранее показал Ризель [107], образуется ионная пара, содержащая анион CCl_3^- , способный реагировать с хлорсодержащими электрофилами. В данном случае ионная пара взаимодействовала с бис(диэтиламино)хлорфосфином с образованием фосфонита (CLVI).

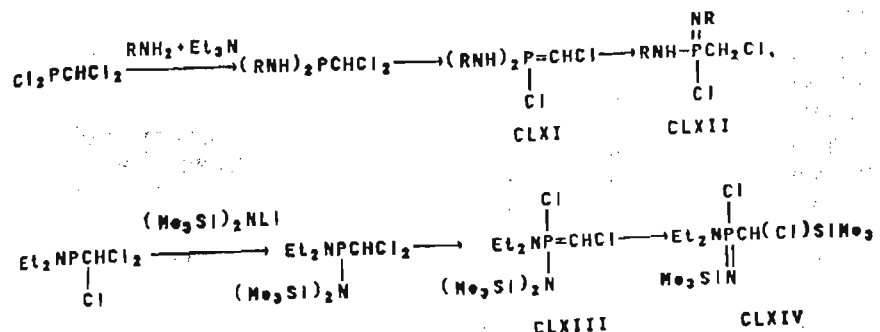
Реакцией полихлорированных карбосиланов с литий-или силилфосфинами получены С-кремнийзамещенные Р-хлоририды (CLIX). В связи с тем, что α-галогеналкилфосфины (CLVIII) перегруппировывались в Р-хлоририды чрезвычайно легко, их не удалось зарегистрировать спектроскопическими методами. Однако образование α-галогеналкилфосфинов сомнения не вызывает, так как вытекает из схемы реакции [108, 109]



Реакция С-дигалоген-1,3,5-трисилашклогексанов с силилфосфинами при кипячении в диметоксигане с разрывом связи Si-P дает Р-галогенилиды (CLX), представляющие собой устойчивые кристаллические вещества или перегоняющиеся в вакууме жидкости [109]. Строение Р-хлориридов показано рентгеноструктурным анализом [110]. Характерным для соединений (CLX) является планарная структура молекулы и укороченные длины связей P=C и Si-C вследствие делокализации отрицательного заряда иридного атома углерода по кольцу [110]:

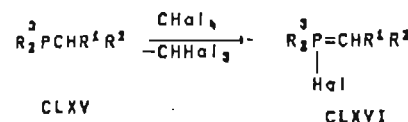


В некоторых случаях Р-хлоририды (CLXI, CLXIII), образующиеся в результате 1,2(C → P) хлоротропной перегруппировки, затем вступали в прототропную или силилотропную перегруппировку, превращаясь в имидофосфонаты (CLXII, CLXIV) [111-116]:



6.3.1.2. РЕАКЦИЯ ТРЕТИЧНЫХ АЛКИЛФОСФИНОВ С ТЕТРАГАЛОГЕНИДАМИ МЕТАНА

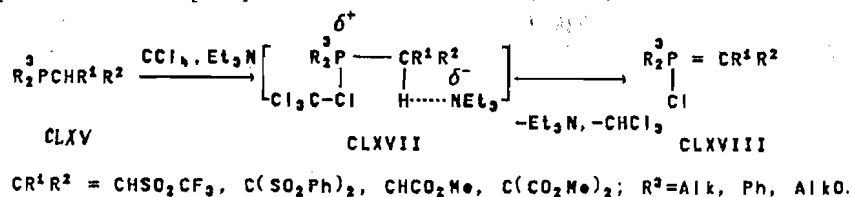
Реакцию третичных алкилфосфинов с тетрагалогенидами метана начали изучать еще в прошлом веке [117, 118]. Однако получить с ее помощью Р-галогенилиды длительное время не удавалось [119-122]. Очень чувствительная к условиям проведения реакция приводила лишь к образованию трудноидентифицируемых смесей соединений [122]. Только в 1975-1977 гг. установлено, что при соблюдении соответствующего температурного режима и подборе растворителей, третичные алкилфосфины (CLXV) реагируют с четыреххлористым или четырехбромистым углеродом с образованием Р-галогенидов (CLXVI) [123, 124]:



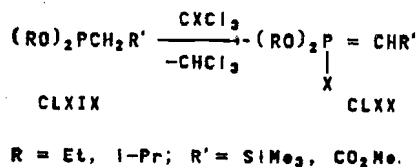
Взаимодействие соединений (CLXV) с тетрагалогенидами метана (CCl_4 [123, 124], $CBrCl_3$, CBr_4 [124-127], CCl_3Br) обычно проводят в пентане, диэтиловом эфире [123-127] или хлористом метиле [129] ниже $0^\circ C$. Реакция с четыреххлористым углеродом протекает ниже $0^\circ C$, а с CBr_4 , $CBrCl_3$ и CCl_3Br при $-70^\circ C$. Выходы Р-галогенилидов, как правило, очень высокие. Причем для препаративных работ Р-галогенилиды не обязательно выделять из реакционной смеси, что существенно упрощает работу с ними. В этом случае достаточно к третичному алкилфосфину в эфире прибавить четыреххлористый углерод, чтобы получить раствор очень активного, готового к употреблению реактива [13]. Однако при необходимости (например для спектроскопических исследований) Р-галогенилиды можно очищать перегонкой в вакууме или кристаллизацией из инертных растворителей [130-133].

Заместители R^1 , R^2 соединений (CLXV) могут быть разнообразными: акцепторами электронов, повышающими СН-кислотность соединений [125,

127, 129–131], электронейтральными или электронодонорными группами [123, 124, 127, 128]. Наиболее активно взаимодействуют с тетрагалогенидами метана соединения трехвалентного фосфора, содержащие у α -атома углерода алкильные группы, атомы водорода, а также триметилсилильные или фенильные группы, стабилизирующие илидную функцию. Выходы образующихся при этом илидов очень высокие [124, 123–125, 128]. Сильные электроноакцепторные группы у α -атома углерода могут понизить нуклеофильность трехвалентного атома фосфора в связи с чем активность его взаимодействия с тетрагалогенидами метана уменьшится. Например, введение одного, двух, трех атомов хлора или брома к α -углеродному атому третичных алкилфосфинов последовательно замедляет реакцию с четыреххлористым углеродом вплоть до полной ее остановки [147]. Электроотрицательные алкоксикарбонильные или арилсульфонильные группы у α -углеродного атома третичных алкилфосфинов также понижают скорость взаимодействия трехвалентного атома фосфора с четыреххлористым углеродом [125, 130]. Однако скорость реакции в этом случае можно повысить добавлением в реакционную среду третичных аминов, катализирующее действие которых объясняется участием в образовании промежуточного реакционного комплекса (CLXVII) [125, 134]. Например, соединения (CLXV) легко реагируют с четыреххлористым углеродом в присутствии триэтиламина в эфире ниже 0 °C, с высокими выходами превращаясь в Р-хлорилиды (CLXVIII), тогда как в отсутствие триэтиламина при 20 °C взаимодействие осуществляется крайне медленно [125]:

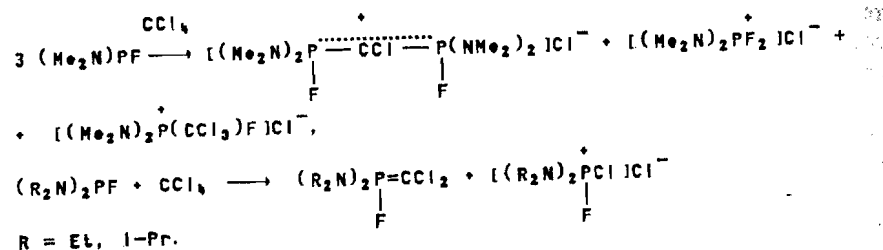


Среди третичных алкилфосфинов наиболее легко реагируют с тетрагалогенидами метана соединения типа (CLXV), содержащие у трехвалентного атома фосфора алкильные, фенильные или диалкиламиногруппы [6, 128, 129, 133–135]. Эфиры алкилфосфонистых кислот (CLXIX) даже с избытком четыреххлористого углерода при 20 °C реагируют медленно ($\text{R}' = \text{SiMe}_3$, 20 °C, 14 ч), тогда как с CBr_4 или CBrCl_3 они взаимодействуют в эфире при –70 °C и дают с высокими выходами Р-бромиллиды (CLXX) [125–127, 130, 134]:

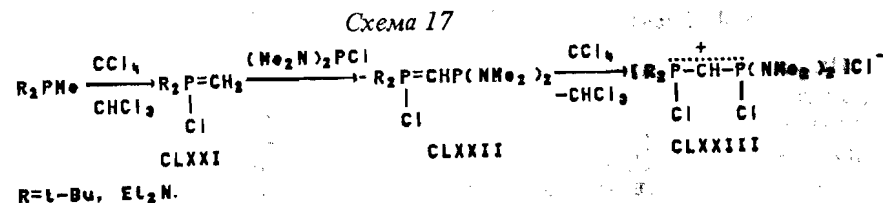


Диизопропоксифосфоний триметилсилилметилдид. К 7,1 г диизопропил триметилсилилметилфосфонита при 0 °C прибавляют 7–8 четыреххлористого углерода. Доводят температуру до комнатной и оставляют реакционную смесь на 1 ч. Затем упаривают летучие продукты в вакууме, остаток перегоняют в высоком вакууме. Выход 86 %, т. кип. 65 °C (0,1 гПа).

Хлор- и бромангидриды кислот трехвалентного фосфора в реакцию с тетрагалогенидами метана непосредственно не вступают. В то же время фторангидриды этих кислот взаимодействуют с тетрагалогенидами метана, хотя и по иной реакционной схеме, чем третичные алкилфосфины (CLXV). Тетраалкилдиаминфосфины медленно реагируют с четыреххлористым углеродом в соотношении 1:3 ($\text{R} = \text{Me}$) или 2:1 ($\text{R} = \text{Et}, \text{n-Pr}$), давая смеси Р-фторилидов и фосфониевых солей [136, 137]:

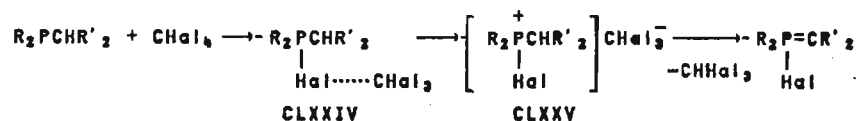


Третичные алкилфосфины с избытком четыреххлористого углерода в присутствии бис(диметиламино)хлорфосфина с высоким выходом дают Р-хлорилиды (CLXXII). Как показано на схеме 17, образующиеся сначала илиды (CLXXI) при взаимодействии с хлорфосфином превращаются в илиды (CLXXII), содержащие трехвалентный атом фосфора. Реакция последних с CCl_4 дает Р-хлорилид (CLXXIII) [124]:



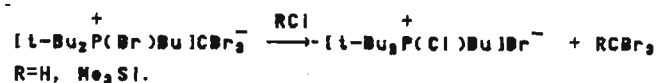
В настоящее время считают, что механизм реакции соединений трехвалентного фосфора с тетрагалогенидами метана, за редкими исключениями [138, 139], имеет ионный характер [140, 141]. В этом отношении механизм реакции третичных алкилфосфинов с CHAl_4 не является исключением, хотя наличие подвижного атома водорода у α -атома углерода определяет некоторые его особенности (схема 18) [124]:

Схема 18



Нуклеофильная атака трехвалентного атома фосфора на атом галогена тетрагалогенида метана, через образование промежуточного комплекса (CLXXIV) ведет к гетеролитическому разрыву легко поляризуемой связи $CHal$ и образованию ионной пары (CLXXV), содержащей трихлорметильный анион (схема 18). Высокоосновный анион $CHal_3^-$ депротонирует с α -атом углерода интермедиата, CH -кислотность которого из-за сильного положительного индуктивного эффекта фосфониевой группировки достаточно высока, вследствие чего элиминируется галогеноформ и образуется R -галогенилид [124, 142].

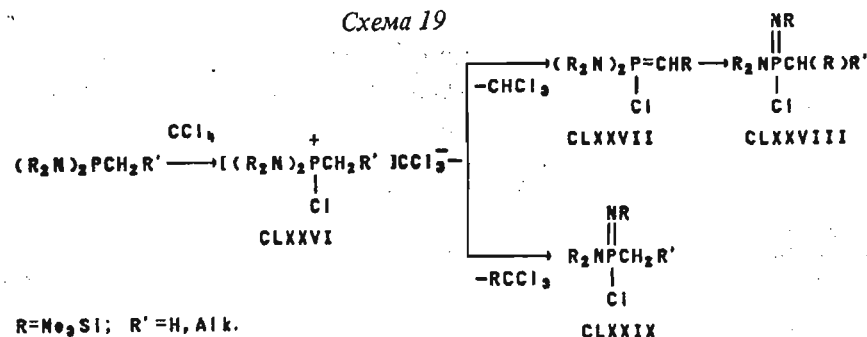
Схему 18 доказали реакцией стерически затрудненных триалкилфосфинов с четырехбромистым углеродом, в результате которой образуются устойчивые при низкой температуре ($-120^\circ C$ в пентане) фосфониевые соли, содержащие трибромметильный анион. Устойчивость фосфониевых солей объясняется пространственными препятствиями нуклеофильной атаке трибромметильного аниона на фосфониевый катион или α -протон. При повышении температуры до $-60^\circ C$ фосфониевые соли с отщеплением хлороформа превращались в соответствующие P -бромилиты. Строение фосфониевых солей, в частности наличие в их составе аниона CBr_3^- доказали химическими реакциями. При взаимодействии соли с хлоридом дейтерия получили дейтеробромформ, а с триметилхлорсиланом — триметилсилилтрибромметан [124]:



Направление реакции соединений трехвалентного фосфора (CLXV) с тетрагалогенидами метана и характер образующихся при этом продуктов зависит от растворителя [143]. Нельсон и сотр. [144] показали, что при взаимодействии бис(триметилсилил)амид алкилфосфонитов с четыреххлористым углеродом в неполярных растворителях отщепляется хлороформ и образуются P -хлорилиты (CLXXVII), перегруппировывающиеся затем в имидофосфораны (CLXXVIII). В то же время при проведении реакции в хлористом метиле отщепляется триметилсилилтрихлорметан и образуются имидофосфораны (CLXXIX) (схема 19). Зависимость направления реакции от природы растворителя определена воздействием полярности среды на ионную пару (CLXXVI). В полярном растворителе ионная пара разрыхлена и поэтому анион CCl_3^- атакует удаленную триметилсилильную группу. В неполярном растворителе, напротив, существует более тесная ионная пара

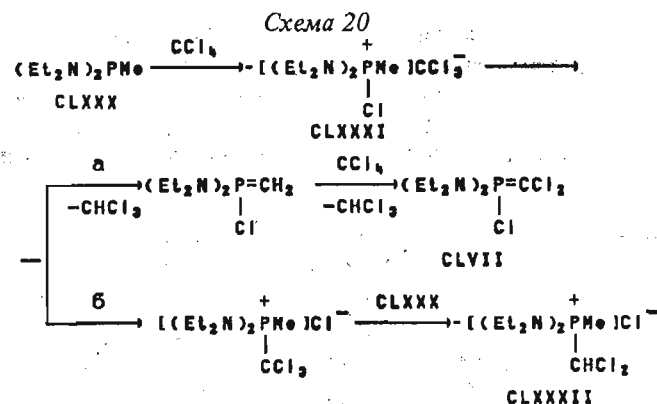
(CLXXVI) и поэтому легче осуществляется взаимодействие аниона CCl_3^- с ближайшим атомом водорода у α -атома углерода и элиминирование хлороформа [144]:

Схема 19



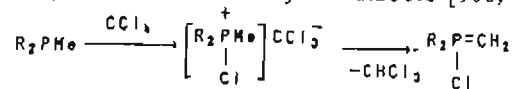
Реакция соединений трехвалентного фосфора с четыреххлористым углеродом в некоторых случаях может происходить не с элиминированием галогеноформа и образованием P -галогенилидов, а с атакой трихлорметильного аниона на фосфониевый катион и образованием трихлорметилфосфониевых солей [145–147]. Чаще реализуется первое направление реакции и значительно реже второе. Как показано на схеме 20, реакция бис(диэтиламино)метилфосфонита (CLXXX) с избытком четыреххлористого углерода протекает одновременно в двух направлениях а и б вследствие чего кроме илита (CLVXI) образуется некоторое количество фосфониевой соли (CLXXXII) [147]:

Схема 20



Разветвленные группировки у атома фосфора, создающие пространственные препятствия затрудняют атаку аниона $CHal_3^-$ на фосфониевый катион ионной пары (CLXXXI). Поэтому в отличие от соединения (CLXXX) реакция бис(диизопропиламино)метилфосфонита с четыреххлористым углеродом

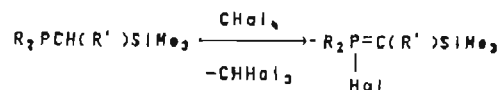
дом в эфире при 0 °С и соотношении реагентов 1:1 с количественным выходом дает Р-хлоририд (CLXXXIIIb) [148]. Гладко превращаются в Р-хлоририды третичные алкилфосфины, содержащие у атома фосфора объемные трет-бутильные или изопропильные группы, которые не только облегчают образование иридов, но и повышают их устойчивость [100, 123, 124]:



CLXXXIIIa-b
R = i-Pr (a), t-Bu (b), i-Pr₂N (b).

Ди-трет-бутилхлорфосфоний метилрид (CLXXXIIIb). К раствору 3,2 г (0,02 моль) метил-ди-трет-бутилфосфина в 10 мл пентана при -80 °С прибавляют 3,4-4 г (0,022-0,026 моль) четыреххлористого углерода. Повышают температуру до комнатной, упаривают растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход 70 %, т. кип. 55 °С (0,08 мм рт. ст.), т. пл. 4 °С.

Третичные алкилфосфины, содержащие у α-атома углерода триметилсилильные группы очень часто вводились в реакцию с тетрагалогенидами метана и обычно с высокими выходами превращались в ириды (CLXXXIV) [110, 124, 127-130, 135]:



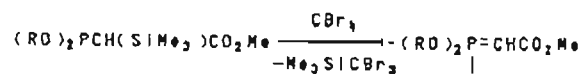
Hal = Br, Cl;

R = Me, i-Pr, t-Bu, Ph, Me₂N, Et₂N, EtO, i-Pr;

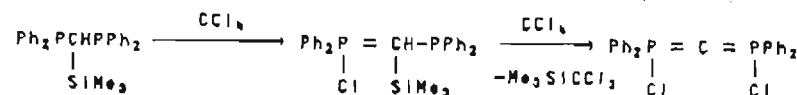
R' = SiMe₃, Ph.

CLXXXIV

В некоторых случаях соединения трехвалентного фосфора, содержащие у α-атома углерода триметилсилильную группу, реагируют с тетрагалогенидами метана с отщеплением триметилсилилтригалогенметана, а не галогеноформа. Особенно легко десилилируются соединения трехвалентного фосфора, содержащие триметилсилильную группу при sp²-гибридизованном атоме углерода [149, 150]:

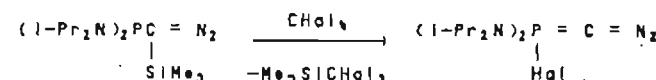


R = Et, i-Pr.



Бис(хлордифенилфосфоний)метандирид [150]. К 4,6 г (10 ммоль) триметилсиллил бис(дифенилфосфин)метана в 15 мл дихлорметана прибавляют 4,6 г (30 ммоль) четыреххлористого углерода. Раствор вскоре приобретает желтый цвет. Через 50 мин коричневый раствор упаривают, выделяется твердый продукт. Прибавляют 40 мл пентана, фильтруют и продукт на фильтре промывают 10 мл пентана. Выход 4,1 г (90 %), т. разл. 150 °С.

Соединения (CLXXXV) при взаимодействии с тетрагалогенидами метана элиминируют триметилсилилтригалогенметан, превращаясь в Р-галогенилиды (CLXXXVI), содержащие диазогруппу у иридного атома углерода [151, 152]. Ириды (CLXXXVI), представляющие собой гигроскопичные красного цвета маслянистые жидкости, содержат в ИК-спектре полосу поглощения 2035 см⁻¹. Они устойчивы в растворе в течение нескольких дней и очень реакционноспособны (разд. 6.3.3.2.6):

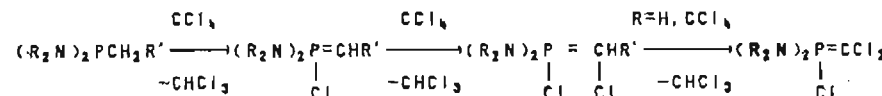


CLXXXV

Hal = Br, Cl.

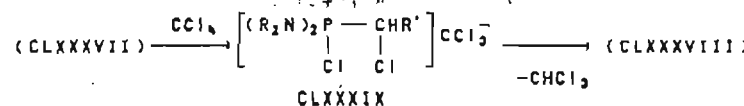
CLXXXVI

Р-Хлоририды, образующиеся при взаимодействии соединений трехвалентного фосфора с четыреххлористым углеродом, могут реагировать со второй молекулой CCl₄, обменивая атомы водорода у α-атома углерода на атомы хлора. Поэтому реакция бис(диалкиламидо)алкилфосфонитов с избытком четыреххлористого углерода дает С-хлорзамещенные Р-хлоририды с выходами 70-80 % [147, 153]. Предполагается нуклеофильный отрыв иридным атомом углерода атома хлора от четыреххлористого углерода и образование ионной пары (CLXXXIX), которая в результате отщепления хлороформа превращается в ирид (CLXXXVIII):



CLXXXVII

CLXXXVIII

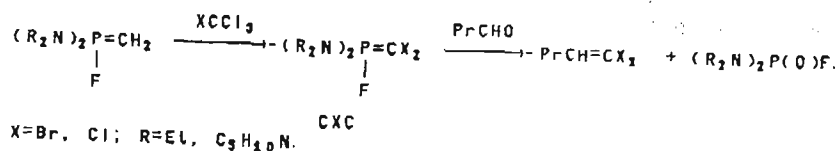


CLXXXIX

R₂N = Et₂N, C₃H₇N; R' = H, Me, Pr, i-Pr, Cl.

Бис(диэтиламино) хлорфосфоний 1-хлор-2-метилпропилид [147]. К раствору 0,02 моль бис(диэтиламино)изобутилфосфонитовой кислоты в 25 мл пентана прибавляют при -20 °С 0,06 моль четыреххлористого углерода. Повышают температуру до 20 °С и через 15 мин упаривают растворитель на водоструйном насосе. Остаток после упаривания перегоняют в вакууме. Получают желтую легко гидролизуюмую влагой воздуха жидкость, выход 70 %, т. кип. 105 °С (0,01 гПа).

Обмен атомов водорода у иридного атома углерода на атомы хлора или брома протекает при взаимодействии Р-фториридов с четыреххлористым или четырехбромистым углеродом в эфире при -10 ÷ +20 °С. С-Галогензамещенные ириды (СХС) использовались в синтезе 1,1-дигалогенолефинов [147]:

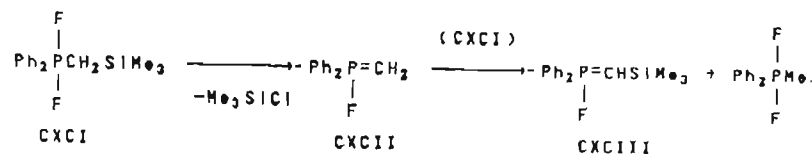


Способность Р-галогенилидов вступать в реакцию с четыреххлористым углеродом существенно понижается при введении к илидному атому углерода электроноакцепторных групп, уменьшающих его нуклеофильность [147].

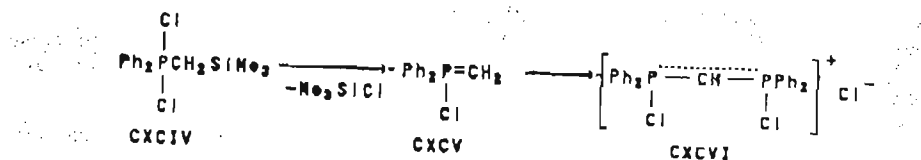
6.3.1.3. СИНТЕЗ Р-ГАЛОГЕНИЛИДОВ ИЗ ГАЛОГЕНФОСФОРАНОВ

Сравнительно простым способом получения Р-галогенилидов является элиминирование молекулы Х-Нal (Х=Н, Hal, Me₃Si) от галогенфосфоранов или галогенфосфониевых солей [6, 134, 135].

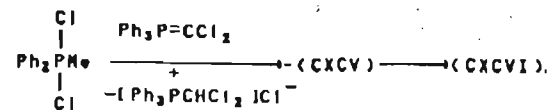
Дифтор-триметилсиллилфосфоран (СХСI) при комнатной температуре отщепляет триметилфторсилан с образованием Р-фторида (СХСII), который вступает в реакцию "переилидирования" с дифторфосфораном (СХСI), превращаясь в С-кремнийзамещенный Р-фторилид (СХСIII) [154]:



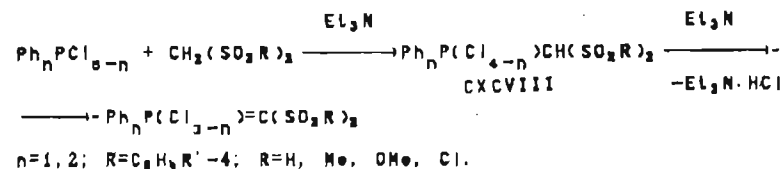
В то же время дихлорфосфоран (СХСIV), образующийся при взаимодействии дифенил-триметилсиллилметилфосфорана с гексахлорэтаном, превращается в илидфосфониевую соль (СХСVI). Предполагают, что элиминирование триметилхлорсилана от дихлорфосфорана (СХСIV) дает Р-хлоририд (СХСV), который димеризуясь образует соль (СХСVI). Разница в поведении Р-хлор- и Р-фторилидов (СХСII, СХСV), по-видимому, объясняется неустойчивостью Р-хлоририда [155]:



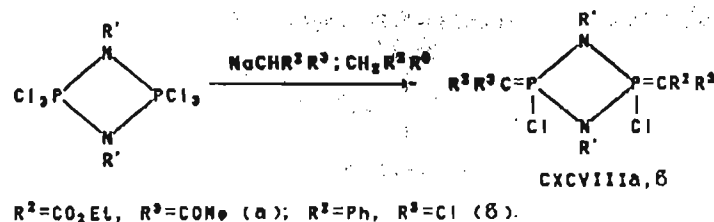
Аналогично протекает димеризация илида (СХСV), образующегося при дегидрохлорировании дифенил-метил-дихлорфосфорана трифенилфосфоний-дихлорметилидом [156]:



Полихлорфосфораны при взаимодействии с бис(арилсульфонил)метанами в присутствии триэтиламина через образование фосфониевой соли (СХСVII) дают Р-хлоририды с одним или двумя атомами хлора при фосфоре [157, 158]:



Реакция димеров трихлорфосфазосоединений с натрияацетуксусным эфиром в кипящем бензоле, как сообщили Салман и сотр., [159] протекает с выделением хлористого водорода и образованием илидов с экзоциклической Р=С связью (СХСVIIIa). Точно так же при длительном кипячении в бензоле димеров трихлорфосфазосоединений с избытком хлористого бензила выделяется хлористый водород и с выходом 12–48 % образуются Р-хлоририды (СХСVIIIб) [159]:

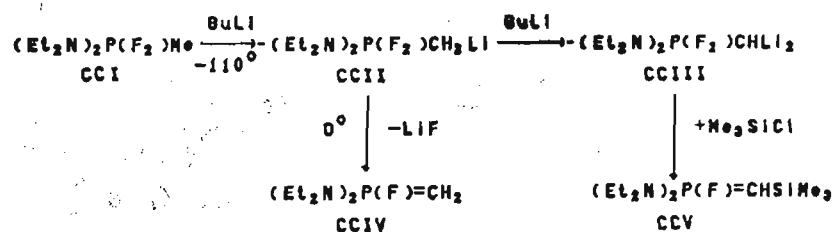


В ряде случаев дигалогенфосфораны удается превращать в Р-галогенилиды, обрабатывая их металлоорганическими соединениями. Основным препятствием успешному получению Р-галогенилидов при этом является конкурирующая реакция замещения атома галогена у фосфора на алкильную группу. Тем не менее дегидрогалогенирование дифторфосфоранов (СХСIX) при помощи бутиллития протекает вполне гладко, что позволило получить Р-фторилиды (СХС), содержащие различные заместители R¹, R², R³ у атомов фосфора и углерода связи Р=С. Установлено, что для достижения высоких выходов Р-фторилидов (СХС) реакцию необходимо проводить в эфире при 0 °С, так как понижение температуры до -60+–80 °С сильно уменьшает выходы и чистоту соединений [154, 160]:



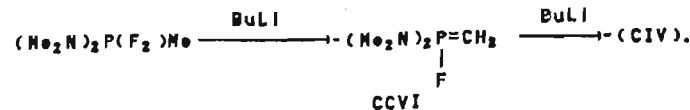
Бис(диэтиламино) фторфосфоний метилд. К 0,03 моль бис(диэтиламино) метил дифторфосфорана в 20 мл пентана при $0 \div -5^\circ \text{C}$ по каплям прибавляют 0,04 моль 0,2 н. раствора бутиллития в гексан. Доводят температуру до комнатной и оставляют реакционную смесь на 1 ч. Затем отделяют выделившийся осадок. Растворитель упаривают, остаток перегоняют в высоком вакууме. Выход 70 %, т. кип 35°C (10,664 Па).

При взаимодействии дифторфосфорана (CCF) с бутиллитием образуется С-литийзамещенный дифторфосфоран (CCIF), элиминирующий фторид лития при $-20 \div 0^\circ\text{C}$ и устойчивый при более низкой температуре. При -60°C и ниже соединение (CCIF) легко металлируется второй молекулой бутиллития с образованием литийзамещенного дифторфосфорана (CCFIF). Поэтому при взаимодействии дифторфосфорана с 1 экв. бутиллития образуется смесь моно- и дилитийзамещенных дифторфосфоранов (CCIF, CCFIF) и кроме того остается часть невступившего в реакцию дифторфосфорана (CCF), что ведет после элиминирования фторида лития к сложному составу конечных продуктов реакции. При взаимодействии дифторфосфорана (CCF) с 2 экв. бутиллития и 1 экв. триметилхлорсилана с высоким выходом получают С-силилированный Р-фторилд (CCFV) [154]:



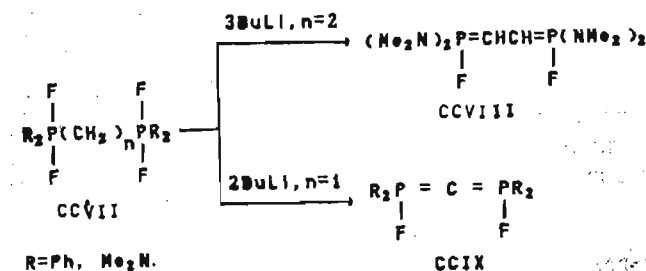
Бис (диэтилмино) фторфосфоний триметилсилилметилд (CCV). К раствору 0,05 моль бис (диэтилмино) -метилдифторфосфорана в 50 мл тетрагидрофурана прибавляют при -100°C 0,12 моль 0,2 н. раствора бутиллития в гексане. Оставляют реакционную смесь при $-100 \div -80^{\circ}\text{C}$ на 2 ч, затем прибавляют 0,125 моль триметилхлорсилана и постепенно повышают температуру до $+20^{\circ}\text{C}$. Отделяют осадок фторида лития, растворитель улавливают, остаток перегоняют в вакууме. Выход 85 %, т. кип. 70°C (0,06 мм рт. ст.). Бесцветная подвижная жидкость.

Бутиллитий дегидрофторирует бис(диметиламино)метилдифторфосфоран в пентане при -80°C и соотношении реагентов 1:1, давая с выходом 61,2 % Р-фторилд (CCVI) [161, 162], тогда как при взаимодействии дифторфосфорана с 2 экв. бутиллития в пентане при -95°C образуется дифосфетан (CIV) [72-74]:

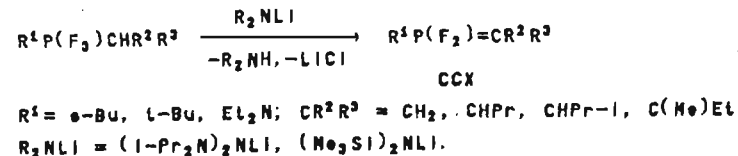


Предполагают, что бутиллитий металлирует илидный атом углерода р-фторилида с образованием С-литиязамещенного илида, который элиминирует фторид лития превращаясь в дифосфетан (CIV) [72].

Реакция бис(дифторфосфорано)этана с бутиллитием протекает с дегидрофторированием одной дифторфосфорановой группы и замещением атома фтора на бутильную группу у другой, вследствие чего с хорошим выходом образуется бис-илид (CCVIII) [164]. В то же время при взаимодействии бис(дифторфосфорано)метана с бутиллитием получены карбодифосфораны (CCIX), строение которых доказано рентгеноструктурным анализом [165, 166]:



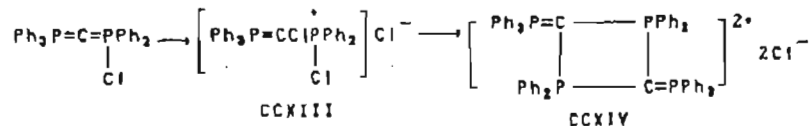
Дегидрофторирование диалкилтрифторфосфоранов или диалкилами-
но-алкил-трифторфосфоранов бутиллитием или амидами лития получены
илиды, содержащие два атома фтора у фосфора (CCX) [167, 168]:



Илиды (ССХ) представляют собой устойчивые, перегоняющиеся в вакууме, бесцветные жидкости. Они легко гидролизуются, дымят на воздухе, но хорошо сохраняются в инертной атмосфере. В спектрах ЯМР ^{31}P соединений обнаруживаются триплеты с константой $^1J_{\text{PF}}$ 1025–1058 Гц, в спектрах ЯМР ^{19}F — дублеты с такой же по величине константой.

Диэтиламинодифторфосфоний бутилид [168]. К раствору 0,02 моль диэтиламинобутилтрифторфосфорана в 10 мл ТГФ при перемешивании и охлаждении до 0°С добавляют 0,022 моль диизопропиламида лития в 10 мл ТГФ при -20°С. Затем доводят температуру реакционной смеси до комнатной, фильтруют выделившийся осадок хлорида лития. Растворитель упаривают, остаток перегоняют. Выход 80%, т. кип. 60°С (16 гПа).

На исход реакции влияют условия ее проведения. Р.Аппель установил, что дехлорирование соли (ССХIII) трис(диметиламидо)фосфитом в толуоле при -78°C дает хлорпентафенилкарбодифосфоран [170], тогда как в хлористом метиле при комнатной температуре образуется продукт его димеризации — дифосфациклобутadiен (ССХIV) [171]. Строение димера (ССХIV) установили с помощью рентгеноструктурного анализа. Соединение (ССХIV) содержит centrosymmetricheskii kation с выравненными эндоциклическими и экзоциклическими связями Р—С, потому что все четыре атома фосфора участвуют в дальнокализации отрицательного заряда илдиного атома углерода [172]:


$$\left[\begin{array}{c} (R_2N)_2P - \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{C}} - P(NR_2)_2 \\ | \quad \quad | \quad | \\ X \quad Cl \quad X \end{array} \right]^+ Cl^- \xrightarrow{(Me_2N)_2P} (R_2N)_2P = C = P(NR_2)_2$$

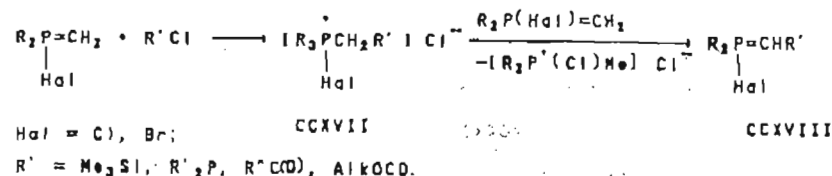
X X X

CCXV

R = Me, X = F; R = Me, Et, Pr, X = Cl.

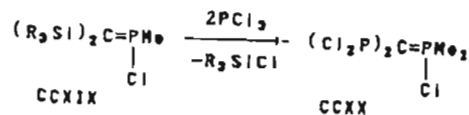
$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \cdot \\ (M\phi_2N)_2PCCl_2 \\ | \\ F \end{array} & \xrightarrow[\begin{array}{c} -(M\phi_2N)_2PCl_2 \end{array}]{\begin{array}{c} (M\phi_2N)_2P \end{array}} & \begin{array}{c} (M\phi_2N)_2P-CCl_2 \\ | \\ F \end{array} \\ CCXVI & & \end{array}$$

Очень легко протекает реакция Р-хлор- и Р-фториридов с триметилхлорсиланом, хлорангидридами карбоновых, угольной, фосфорных кислот. При этом образуются промежуточные замещенные у α -углерода фосфониевые соли (ССХVII), дегидрохлорирование которых второй молекулой исходного иллада дает новые Р-галогенилиды (ССХVIII) [3, 100]. Дегидрохлорирование фосфониевой соли (ССХVIII) происходит тем легче, чем более электроноакцепторной является группа R^2 . Выходы Р-галогенилидов (ССХVIII), содержащих у α -атома углерода триметилсилильную, ацильную, алкоксикарбонильную или фосфиногруппу составляют 50–85 % [103, 124, 161, 176]:

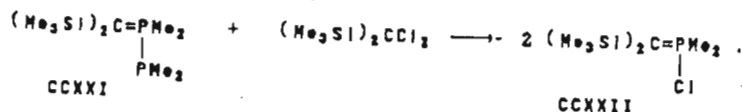


Ди-трет-бутил-хлорфосфоний трифторацетилметилид. К раствору 0,02 моль ди-трет-бутилхлорфосфоний метилида в 25 мл ТГФ прибавляют 0,01 моль хлорангидрида трифторуксусной кислоты при -60°C . Затем повышают температуру реакционной смеси до комнатной и оставляют на 15–20 мин. Фильтруют осадок фосфоневой соли. Раствор упаривают, илید экстрагируют теплым эфиром из остатка. Затем дважды кристаллизуют. Первый раз из охлажденного эфира, второй раз из пентана. Выход 60 %, т. пл. $83-85^{\circ}\text{C}$. Бесцветные, гидролизующиеся влагой воздуха илгы.

При взаимодействии илидов (ССХIX) с треххлористым фосфором в бензоле при комнатной температуре легко рвется связь Si—C и с хорошим выходом образуется Р-хлоририд с двумя дихлорфосфиногруппами у атома фосфора (ССХХ) [177]:

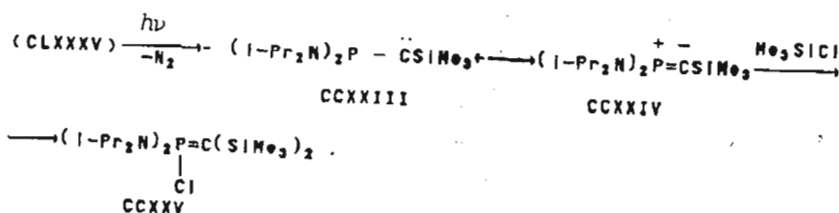


Илид (ССХХХ), содержащий очень лабильную связь Р—Р, при взаимодействии с бис(триметилсилил)дихлорметаном с хорошим выходом превращается в Р-хлоририд (ССХХХII) [109]:



Илиды с ОН-группой у фосфора (LVIII), являющиеся прототропными изомерами бис(арилсульфонил)метилфосфиноксидов (LVII), при кипячении с пентахлоридом фосфора в бензоле образуют Р-хлоририды (LX) (см. раздел 6.1.2.1.).

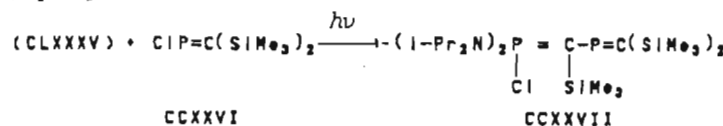
Сообщалось, что фотолиз фосфиндiazометана (CLXXXV) в бензольном растворе при комнатной температуре в присутствии избытка триметилхлорсилана почти с количественным выходом дает Р-хлоририд (ССХХХV) [178—181]:



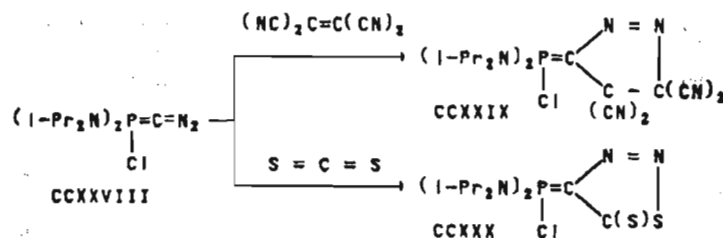
При фотолизе фосфиндiazометана образуется карбен (ССХХХIII), который вследствие вклада резонансных структур в основное состояние молекулы имеет в некоторой степени характер фосфаацетилена. Присутствие богатого электронами трехвалентного атома фосфора у электронодефицитного атома углерода определяет смещение несвязывающей пары электронов атома фосфора к атому углерода с дополнением его электронов до октета и образованием дипольной структуры (ССХХХVIIIб), что делает возможным 1,2-присоединение триметилхлорсилана. Недавно Бертрану [181] флеш-пиролизом фосфиндiazометана (CLXXXV) при 250 °С в вакууме удалось получить фосфинокарбен (ССХХХIII) в устойчивой форме и очистить его перегонкой в вакууме (т. кип. 75—85 °С, 0,01 мм рт. ст.). Согласно спектру ЯМР фосфинокарбен (ССХХХIII) частично обладает структурой фосфорвинильного илида и поэтому легко вступает в различные реакции присоединения и циклоприсоединения, типичные для кратной связи. Для него характерен сильнополюсный химический сдвиг ^{13}C , δ_C 142,75 м.д., дублет с констан-

той $^1J_{CP}$ 159,3 м.д., принадлежащий двухкоординированному атому углерода.

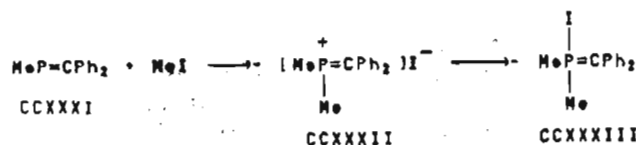
Фотолизом бензольного раствора триметилсилил-фосфин-дiazометана (CLXXXV) в присутствии стехиометрического количества хлорфосфаалкена (ССХХХVI) получен почти с количественным выходом Р-хлоририд (ССХХХVII), содержащий двухкоординированный атом фосфора у α -атома углерода [182]:



Фосфакумуленилид (ССХХХVIII) при взаимодействии с тетрацианэтиленом, а также сероуглеродом с количественными выходами образует Р-хлоририды (ССХХХIX, ССХХХХ), представляющие собой продукты [2+2]-циклоприсоединения по diaзогруппе [151, 102]:



Биккельгаупт и соотр. [183] показали, что фосфаэтилен (ССХХХХI) при нагревании с избытком иодистого метила в темноте с выходом 80 % превращается в Р-иодирид (ССХХХХII). Реакция протекает по типу 1,1-присоединения иодистого метила к атому фосфора. Предполагают, что в результате нуклеофильной атаки иодистого метила на двухкоординированный атом фосфора образуется фосфинийалкен (ССХХХХII), превращающийся затем в илид (ССХХХХIII) [183]:



6.3.2. ФИЗИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Р-Галогенилиды представляют собой кристаллические вещества или жидкости. Большинство Р-галогенилидов бесцветны и только некоторые из них

окрашены. Например, флуоренилиды окрашены в интенсивно красный, а дифенилметилиды в оранжевый цвет [124].

Устойчивость Р-галогенилидов к нагреванию зависит от их строения. Наиболее стабильны Р-фторилиды, хорошо сохраняющиеся в инертной атмосфере и без разложения перегоняющиеся в вакууме. Менее устойчивы Р-хлорилиды, которые, тем не менее, во многих случаях перегоняются в вакууме и хорошо сохраняются в инертной атмосфере при 0 °С. Еще менее устойчивы Р-бромилы, которые удается выделять и очищать только в тех случаях, когда они содержат электрооакцепторные заместители у α -углерода. Р-Иодилиды в основном являются малоустойчивыми соединениями. По этой причине известны лишь отдельные представители этих соединений. На устойчивость Р-галогенилидов влияет подвижность атома галогена у фосфора, которая повышается от фтора к иоду.

Устойчивость Р-галогенилидов увеличивается с ростом электроотрицательности заместителей у α -атома углерода, уменьшающих электроотрицательный заряд, сосредоточенный на этом атоме, а также с введением объемных, создающих пространственные затруднения заместителей к атомам фосфора и углерода (например, *трет*-бутильных, изопропильных, диизопропиламиногрупп и др.). Такие заместители экранируют связь Р=С и затрудняют нуклеофильную атаку илیدного атома углерода на положительный атом фосфора.

Строение Р-галогенилидов детально исследовалось различными спектроскопическими методами: ИК, УФ, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F , а также рентгеноструктурным анализом [108, 109, 162, 165, 172].

Химические сдвиги ^{31}P Р-галогенилидов очень близки к значениям δ_{P} соответствующих фосфониевых солей и зависят от заместителей у атомов фосфора (в большей степени) и углерода (в меньшей степени): $\delta_{\text{P}} 50\text{--}70$ (R = Alk_2N), 40–60 (R=Me), 90–100 (R=*изо*-Pr), 95–110 (R=*трет*-Bu), 55 (R=Ph), 60 м.д. (R=AlkO). Сигналы ядер фосфора Р-фторилидов являются дублетами ($^1J_{\text{PF}}$ 1000–1100 Гц).

Химические сдвиги ^{13}C атома углерода группы Р=С находятся в области значений δ_{C} 20–80 м.д. и представляют собой дублеты с большими значениями констант $^1J_{\text{CP}}$ 150–200 Гц, что согласуется с карбанионным характером илیدного атома углерода.

На эффективную делокализацию отрицательного заряда илیدного атома углерода Р-галогенилидов, присоединенными к нему атомами и группами атомов указывает рентгеноструктурный анализ. Илідная часть большинства изученных молекул имеет планарную структуру. Например, в молекуле (ССХII) в одной плоскости расположена система связей N–P–C–P–N, а угол C–P–C равен 134,8 ° [155]. Длины кратных фосфор-углеродных связей Р-галогенилидов укорочены.

6.3.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

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

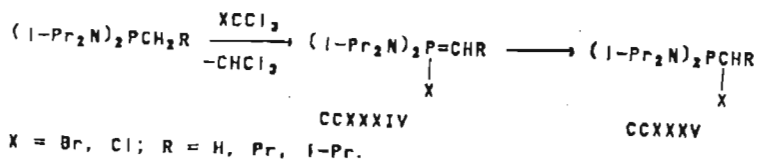
6.3.3.1. ПРЕВРАЩЕНИЯ Р-ГАЛОГЕНИЛИДОВ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С УМЕНЬШЕНИЕМ КООРДИНАЦИОННОГО ЧИСЛА АТОМА ФОСФОРА

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

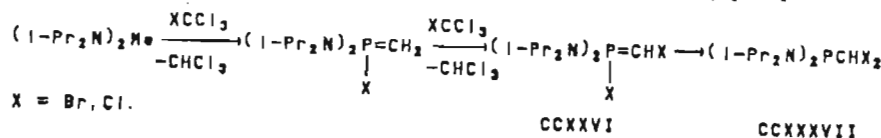
а) Галогенотропия в диаде Р–С. Атомы галогена в диаде Р–С способны мигрировать между атомами фосфора и углерода, вследствие чего могут осуществляться взаимопревращения Р-галогенилидов и α -галогеналкилфосфинов. В разделе 6.3.2.1 показаны примеры превращений α -галогеналкилфосфинов в Р-галогенилиды, сопровождающиеся переходом трехкоординированного атома фосфора в тетракоординированный, что, как известно, дает значительный выигрыш энергии. Следует иметь в виду, что при этом электронейтральный тетракоординированный α -атом углерода превращается в отрицательно заряженный трехкоординированный илідный атом углерода. Такой переход энергетически невыгоден. Следовательно, изменения энергий координационных переходов атомов фосфора и углерода взаимно уравновешивают друг друга. Поэтому, варьируя заместители у атомов фосфора и углерода диады Р–С, можно влиять на термодинамическую устойчивость галогенотропных изомеров и создавать условия для 1,2(C \rightarrow Р)· и 1,2(Р \rightarrow С)·миграций атома галогена.

Хлоротропная перегруппировка 1,2(Р \rightarrow С) обнаружена в случае Р-хлорилидов, содержащих диизопропиламиногруппы у атома фосфора. Бис(диизопропиламидо)алкилфосфонистых кислот реагируют с четыреххлористым углеродом с образованием устойчивых в растворе ниже 0 °С Р-хлорилидов (ССXXXIV), которые регистрировали с помощью спектров ЯМР ^{13}C и ^{31}P . Выше 0 °С иліды (ССXXXIV) количественно превращались в α -хлоралкилфосфониты (ССXXXV) [147, 184]. Аналогично протекает реакция бис(диизопропиламидо)алкилфосфонитов с бромтрихлорметаном. Образующиеся при этом Р-бромилы (ССXXXIV) превращались в α -бромалкилфосфониты (ССXXXV) значительно быстрее, чем соответствующие Р-хлорилиды. Тем не

менее они были зарегистрированы методом ЯМР³¹P. α -Галогеналкилфосфониты (ССХХХV) выделены с хорошими выходами в виде кристаллических веществ:

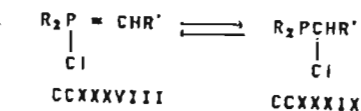


Бис(диизопропилами́до)метилфосфониты с избытком CCl_4 или CBrCl_3 в эфире при 0°C дают Р-галогенилиды (CCXXXVI), которые легко перегруппировываются с дигалогенметилфосфониты (CCXXXVII) [147]:



Бис (диизопропиламид) дихлорфосфонистой кислоты. К раствору 0,03 моль бис (диизопропиламида) метилфосфонистой кислоты в 30 мл диэтилового эфира при -70°C прибавляют 0,15 моль четыреххлористого углерода. Повышают температуру до 20°C и оставляют на 30 мин. Реакционная смесь приобретает оранжевую окраску. Упаривают растворитель в вакууме, остаток растворяют в 60 мл пентана, центрифугируют, отделяют пентановый раствор от небольшого количества смолы. Концентрируют раствор до 30 мл, охлаждают до -60°C и через несколько часов отделяют кристаллический продукт. После повторной кристаллизации из гексана выход 70 %, т. пл. $98,5-99,5^{\circ}\text{C}$.

Хлоротропные миграции зависят от заместителей у атома углерода диады Р-С таким образом, что электроноакцепторные заместители благоприятствуют смещению хлоротропного равновесия в сторону Р-хлорилидов, а электронодонорные соответственно в сторону хлоралкилфосфонитов (185, 187]:

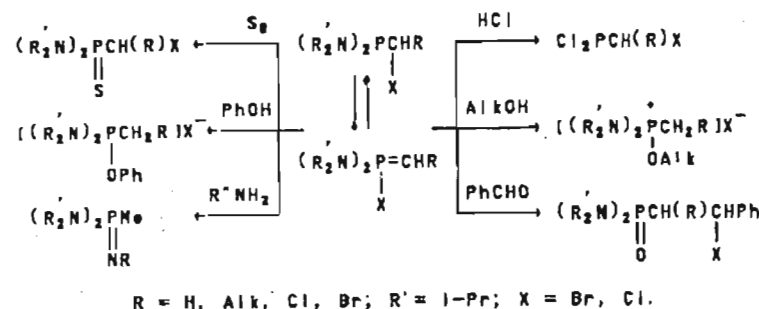


$R = 1-Pr_2N$; $R' = H, Me, Pr, 1-Pr, Cl, Br, Ph, SiMe_3$.

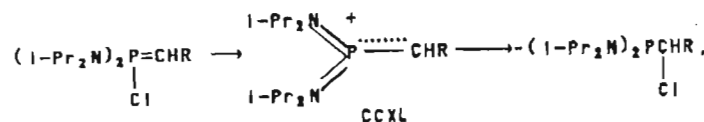
а-Хлоралкилфосфониты (ССХХХХХ) проявляют химические свойства, характерные как для соединений трехвалентного фосфора, так и Р-галогенилидов, вследствие чего их рассматривают как "замаскированные" Р-хлорилиды [148, 185]. Химические свойства а-хлоралкилфосфонитов (ССХХХХХ) отвечают существованию обратимой фосфор-углеродной диадной хлоротропии. Как показано на схеме 21, являясь соединениями трехвалентного фосфора, а-галогеналкилфосфониты (ССХХХХХ) присоединяют серу с образованием производных а-галогеналкилтиофосфоновой кислоты, расщепляясь по связи Р-Н хлористым водородом, давая хлорангидриды фосфоновых кислот [148]. Подобно Р-галогенилидам, а-галогеналкилфосфо-

ниты (ССХХХIX) присоединяют спирты и фенолы с образованием солей R-оксифосфония, реагируют с первичными алкиламинами и анилином, превращаясь в имидофосфонаты. При взаимодействии с карбонильными соединениями дают 2-хлоралкилфосфонаты [148, 185, 187]:

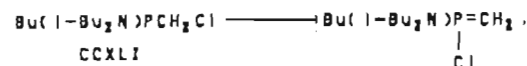
Схема 21



Кинетические измерения, выполненные с помощью ЯМР³¹P, показали, что хлоротропная перегруппировка 1,2(P → C) строго подчиняется уравнению скорости реакций первого порядка при различных концентрациях Р-хлорилида и различных температурах. Константа скорости перегруппировки возрастает пропорционально росту диссоциирующей способности растворителя: CH₃CN > Cl₂CHCNCl₂ > CHCl₃ > CH₂Cl₂ > C₆H₆ > C₆H₁₄. На основании анализа кинетических характеристик, а также активационных параметров установлено, что 1,2(P → C) хлоротропная перегруппировка протекает через образование фосфониевого катиона (CCXL), возникающего в результате диссоциации иллада по связи Р-Cl. Стабилизация фосфониевого катиона достигается в результате эффективной делокализации положительного заряда разветвленными диизопропиламиногруппами [148, 186]:



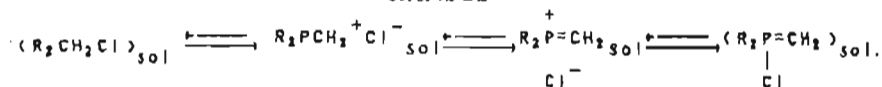
На примере хлорметилфосфонита (ССХЛ) выполнены кинетические исследования обратной 1,2 (C → P) хлоротропной перегруппировки



Соединение (ССХLI) устойчиво в неполярных растворителях (диэтиловый эфир, гексан), однако легко превращается в ирид в диссоциирующих растворителях типа ацетонитрил > тетрагидроэтан > хлороформ > хлористый метилен. Кинетические исследования показали, что $1,2 (C \rightarrow P)$ хлоротропная перегруппировка, так же как и $1,2 (P \rightarrow C)$, подчиняется уравнению скорости

реакций первого порядка. Анализ активационных параметров перегруппировки ($E_a = 77$ кДж/моль и $\Delta S = -67$ кДж/К·моль, при 30°C в среде бензол + 15 % хлороформа), а также зависимость констант скоростей от диссоциирующей способности растворителя позволили сделать вывод об определяющем влиянии сольволиза на перегруппировку, под воздействием которого осуществляется гетеролитический разрыв связи C—Cl хлорметилфосфонита (схема 22):

Схема 22

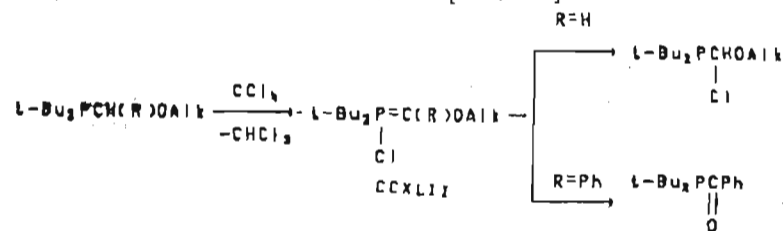


Значения основных кинетических характеристик и активационных параметров 1,2 (P → C)- и 1,2 (C → P)-хлоротропных перегруппировок, протекающих через один и тот же фосфониевый интермедиат и имеющих обратимый характер, очень близки.

Диссоциация хлорметилфосфинов по связи C—Cl с образованием фосфоний хлоридов, напоминает поведение хлорметиламинов, существующих в ионизированном состоянии в виде иминий хлоридов [185], с той лишь разницей, что хлорметилфосфины ионизированы не так сильно, как хлорметиламины:

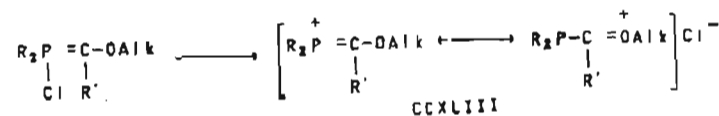


Образование фосфониевых солей из P-галогенилидов подтверждается различными экспериментальными данными. P-Хлорилиды (CVI), содержащие у α-атома углерода алкоксильную группу, в результате 1,2 (P → C)-миграции атома хлора перегруппировываются в α-хлоралкилфосфины или с потерей хлористого алкила превращаются в ацилфосфины. Строение илидов (CCXLI), существующих в растворе ниже 0°C , доказали с помощью спектров ЯМР, а также химическими методами [100, 189]:

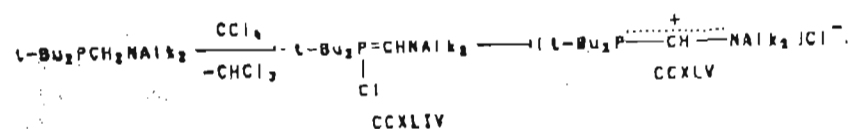


Сопряжение свободных электронных пар атома кислорода с кратной связью P=C стимулирует отрыв хлор-иона и благоприятствует образованию промежуточного фосфониевого катиона (CCXLIII), который в зависимости от атаки хлор-иона на α-углерод или на алкоксильную группу превращается в α-хлоралкилфосфин или элиминирует алкилхлорид с образованием ацил-

фосфина. Образование катиона облегчается эффективной делокализацией положительного заряда в триаде P—C—O [100]:

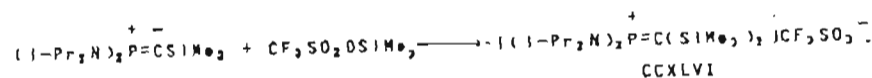


б) Превращение в соединения трехкоординированного пятивалентного фосфора и двухкоординированного фосфора. Так же, как и илиды с алкоксильной группой (CCXLIII), P-хлорилиды (CCXLIV), содержащие диалкиламиногруппу у α-углерода, ионизируются с расщеплением связи P—Cl. Однако в этом случае, вследствие еще более эффективной делокализации положительного заряда в триаде P—C—N, образуются устойчивые фосфониевые катионы (CCXLV), которые выделяли в виде солеобразных кристаллических соединений [190]:



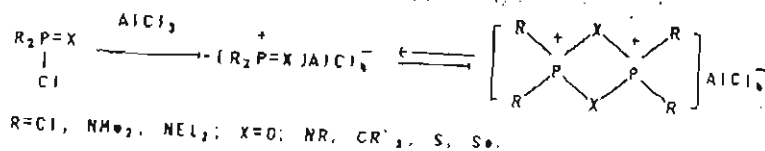
Соединения (CCXLV) хорошо растворимы в полярных и с трудом — в неполярных растворителях. Они легко обменивают хлор-анион на перхлорат-анион при взаимодействии с перхлоратом натрия в водном растворе. Структура фосфониевых катионов (CCXLV) подтверждена спектрами ЯМР, а также рентгеноструктурным анализом.

О синтезе другого фосфониевого катиона (CCXLVI) сообщил недавно Бертран [189]:

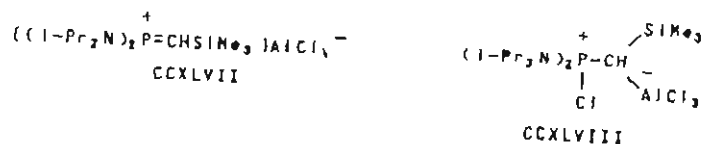


Соединение (CCXLVI) выделили в виде маслообразной жидкости. Химический сдвиг ^{31}P , δ_P 130 м.д., а также значение δ_C 76,5 м.д., дублет с константой $^1J_{\text{CP}}$ 87,6 Гц согласуется с предложенной структурой.

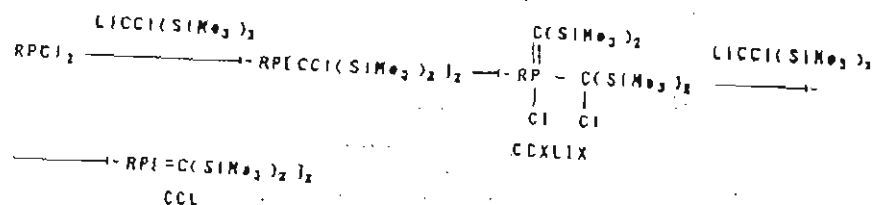
Различные типы катионов трехкоординированного пятивалентного фосфора получали действием хлорида алюминия на хлорангидриды оксо-, тио-, селено-, имидофосфорных кислот. Некоторые из них в кристаллическом состоянии существуют в виде димеров, как свидетельствуют результаты рентгеноструктурного анализа [191]:



Р.Ашелем [192] осуществлена попытка расщепить связь P—Cl в Р-хлоридах при помощи кислот Льюиса, в частности хлорида алюминия, с тем чтобы генерировать фосфиниевый катион (CCXLVII). Однако в результате получен не фосфиниевый катион (CCXLVII), а, вероятно, солсобразный, координированный по α-атому углерода комплекс алюминия (CCXLVIII) [192]. Об этом свидетельствует сравнение спектральных характеристик соединения (CCXLVIII) с фосфиниевым катионом (CCXLVI), строение которого строго доказано:

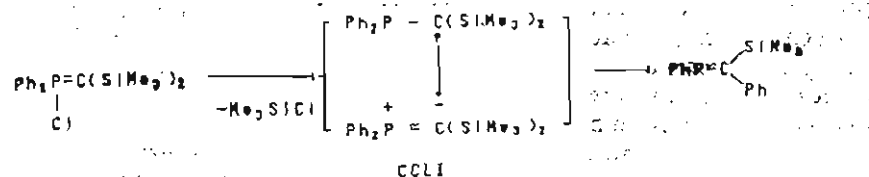


Дегалогенированием Р-хлорида (CCXLIX) при помощи литийорганического соединения Р.Аппель получил бис(метилден)фосфораны — соединения трехкоординированного пятивалентного фосфора, содержащие две кратные связи P=C. Бис(метилден)фосфораны (CCL) являются устойчивыми соединениями, что позволяет очищать их кристаллизацией из инертных растворителей или перегонкой в вакууме [193, 194]:



$R=AlEt, Ph, AlKO, AlKS, AlEt_2N.$

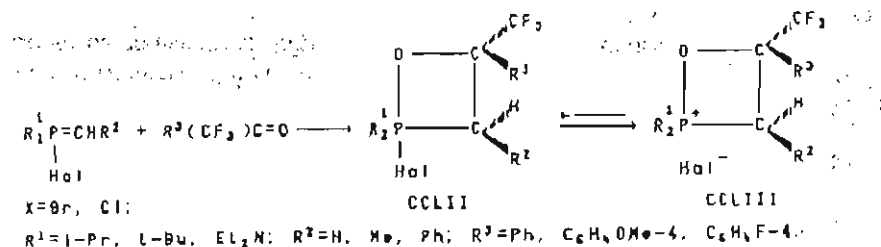
Известны также превращения Р-хлорилов, протекающие с понижением координационного числа атома фосфора до двух. Термолиз Р-хлорида, содержащего две триметилсилильные группы у α-углерода, привел к образованию фосфаалкена (CXIV). Авторы [195] полагают, что элиминирование триметилхлорсилана от Р-хлорида сначала дает соединение трехкоординированного пятивалентного фосфора — фосфаэтилен (CCLI), который в результате миграции фенильной группы к α-атому углерода (по типу перегруппировки Куриуса) превращается в соединение двухкоординированного фосфора [195]:



6.3.3.2. РЕАКЦИИ Р-ГАЛОГЕНИЛИДОВ С КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

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

а) Реакция [2+2]-циклоприсоединения. Р-Хлор- и Р-бромиды реагируют с кетонами, содержащими трифторметильную группу с образованием устойчивых продуктов [2+2]-циклоприсоединения, 2-хлор- или 2-бром-1,2λ⁵-оксафосфетанов (CCLII), которые выделяли с выходами близкими к количественным в виде кристаллических веществ или перегоняющихся в вакууме жидкостей [195, 132, 196, 197]:



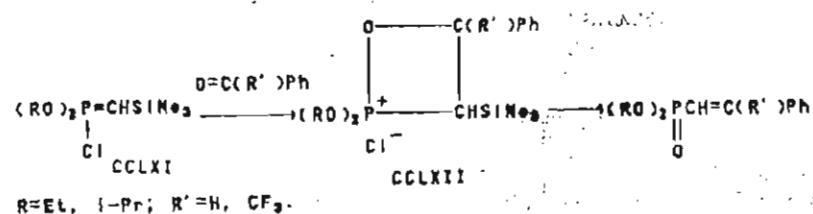
2-Хлор-2,2-ди-*трет*-бутил-4-фенил-4-трифторметил-1,2λ⁵-оксафосфетан. К раствору 0,02 моль-ди-*трет*-бутилхлорфосфоний метилен в 15 мл эфира при $-10 \div -5^\circ C$ прибавляют 0,02 моля фенилтрифторметилкетона. Повышают температуру до комнатной, через 10–15 мин отделяют незначительное количество осадка. Раствор упаривают, остаток после упаривания растворителя кристаллизуют из гексана. Выход 80 %, т. пл. 82–84 °C (бесцветные призмы).

[2+2]-Циклоприсоединение Р-галогенилидов к кетонам протекает стереоселективно и приводит преимущественно к образованию одного из возможных диастереомеров 2-галогеноксафосфетанов (CCLII). Методом ЯМР установили, что соотношение диастереомеров 2-галогеноксафосфетанов, содержащих асимметрические атомы C-3 и C-4, находятся в пределах 95:5 – 90:10. Если же один из асимметрических атомов в молекуле фосфор, то сте-

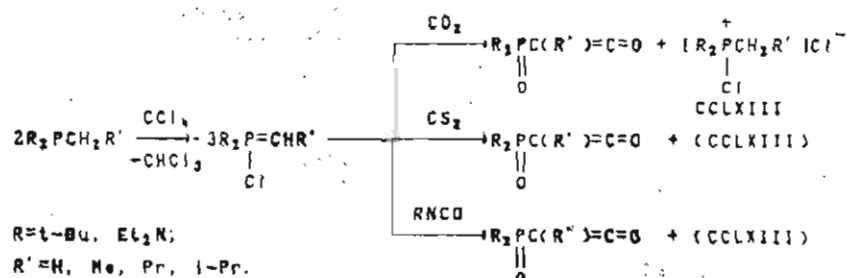
Бис(диэтиламид)стирилфосфоновой кислоты [199]. Смешивают при 0°С 0,01 моль диэтиламино-хлорфосфоний триметилсилилметилда и 0,011 моль бензальдегида. Оставляют смесь на 14 ч при комнатной температуре. Затем смесь выдерживают в течение 15 мин при 100° в вакууме (0,06 гПа) для удаления избытка бензальдегида. Остаток кристаллизуют из гексана. Выход 80 %, т. пл. 103,5°С.

В реакцию с Р-хлорилидами (CCLIX) вводили различные представители альдегидов и кетонов, а также диальдегиды. При взаимодействии Р-хлорилидов (CCLIX) с диальдегидами, в зависимости от соотношения исходных реагентов, удается "олефинировать" одну или две карбонильные группы. Во всех случаях с высокой степенью стереоселективности получали олефины конфигурации *E* [100, 199].

При взаимодействии Р-хлорилидов (CCLXI) с альдегидами и кетонами получают циклические фосфониевые соли (CCLXII), которые при нагревании превращаются в *E*-винилфосфиноксиды [130]:



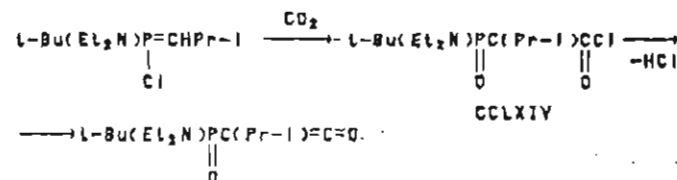
Значительный препаративный интерес представляют реакции Р-хлорилидов с диоксидом углерода, сероуглеродом, изоцианатами, ведущие к образованию фосфорсодержащих кетенов, тиокетенов, кетениминов [122, 131]. Реакция Р-хлоридов с CO_2 , CS_2 , RNCO протекает при соотношении исходных реагентов 2:1 и приводит к образованию фосфорсодержащих гетерокумуленов и хлорфосфоний хлоридов (CCLXIII). Фосфорсодержащие гетерокумулены препаративно удобно получать "однореакторным" способом без выделения Р-хлорилидов, последовательно обрабатывая третичные алкилфосфиноксиды сначала CCl_4 , а затем CO_2 , CS_2 или RNCO [128, 122, 131, 200]:



Ди-*трет*-бутилфосфиноксид-метилкетен. К раствору 0,025 моль ди-*трет*-бутилфосфина в 20 мл петролейного эфира при -60°С прибавляют 3 мл четыреххлористого углерода и повышают температуру до комнатной. Вновь охлаждают реакционную смесь до -20 ÷ -60°С и вводят 0,02-0,04 моль диоксида углерода. Постепенно повышают температуру реакционной смеси до комнатной, доводят осадок соли, растворитель упаривают, остаток перегоняют. Выход 70 %, т. кип. 98°С (0,06 мм рт. ст.).

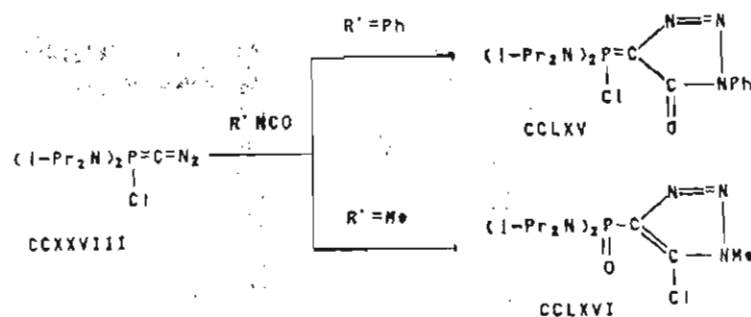
Ди-*трет*-бутилфосфенил-пропилтиокетен. Прибавляют 0,055 моль CCl_4 к раствору 0,05 моль ди-*трет*-бутилфосфина в 50 мл пентана при -30°С, а затем нагревают смесь до 0°С и прибавляют 0,025 моль сероуглерода и доводят температуру до комнатной в течение 0,5 ч. Фильтруют соль фосфония, упаривают растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход 80 %, красная жидкость, т. кип. 115°С (0,08 мм рт. ст.).

Установлено, что реакция Р-хлорилидов с CO_2 протекает с образованием хлорангидридов карбоновых кислот (CCLXIV), которые выделены в индивидуальном состоянии и затем действием триэтиламина превращены в фосфорсодержащие кетены [128]:

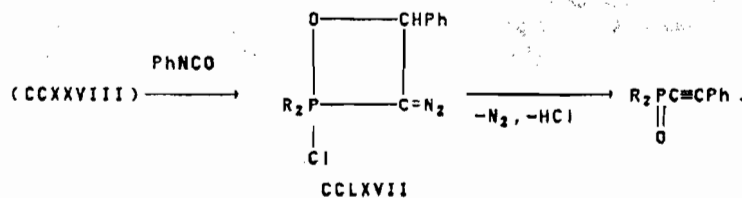


Фосфорсодержащие кетены и тиокетены очень реакционноспособны, вступают в разнообразные реакции присоединения и циклоприсоединения [113].

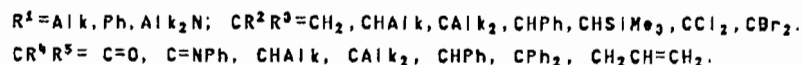
Фосфаккумулятиды (CCXXVIII) с изоцианатами дают продукты присоединения по диазгруппе, причем с фенилизотианом образуется Р-хлоририд (CCLXV), а с метилизоцианатом—триазинофосфонат (CCLXVI) [151]:



Бензальдегид дает с илидом (CLXXXVI) 2-хлорксафосетан (CCLXVII), который легко элиминирует хлористый водород и молекулярный азот, превращаясь в ацетиленфосфонат. Данная реакция представляет собой первый пример непосредственного образования тройной углерод-углеродной связи в условиях реакции Виттига [151]:

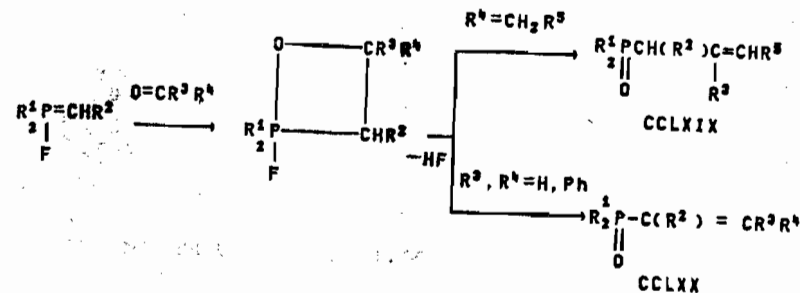


в) Реакция Р-фторилидов с карбонильными соединениями. Р-Фторилиды присоединяют карбонильные соединения с образованием 2-фтор-1,2λ⁵-оксафосфетанов (СХХХVIII) отличающихся более высокой устойчивостью по сравнению с 2-хлороксафосфетанами. Обычно 2-фтороксафосфетаны удается без труда выделять и очищать перегонкой в вакууме. Устойчивость 2-фтороксафосфетанов объясняется более высокой электроотрицательностью атомов фтора, по сравнению с электроотрицательностями атомов хлора или брома. Поэтому связь Р-Ф 2-фтороксафосфетанов прочная и они не диссоциируют с образованием циклических фосфониевых солей, как 2-хлороксафосфетаны [160]. Синтезированы и охарактеризованы разнообразные устойчивые продукты [2+2]-циклоприсоединения Р-фторилидов к алкил- и арилизоцианатам, алкил- и арилкетонам, диоксиду углерода, изоцианатам [160, 201]:



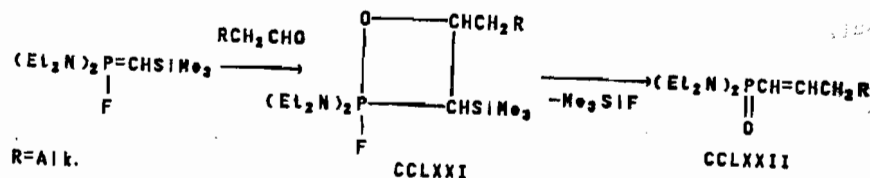
2-Фтор-2,2-бис(диэтиламино)-1,2λ⁵-оксафосфетан-4-спироциклогексан. К раствору 0,02 моль бис(диэтиламино)фторфосфоний метида в 5 мл эфира при 0 °С прибавляют 0,022 моль циклогексана. Оставляют реакционную смесь при +20 °С на 3–4 ч. Упаривают растворитель, остаток перегоняют в вакууме (0,03 гПа). Бесцветная жидкость. Выход 90 %, т. кип. 110 °С (0,08 гПа).

При нагревании 2-фтороксафосфетаны выделяют фтористый водород и, в зависимости от строения, превращаются в аллил- или винилфосфонаты [154, 160, 201, 202]. Аллилфосфонаты (CCLXIX) образуются в том случае, если у атома углерода, находящегося рядом с С-4, имеются атомы водорода и может осуществиться 1,4-элиминирование HF. Если 1,2-элиминирование HF в связи со структурными особенностями молекулы осуществиться не может, то происходит 1,2-элиминирование HF и образуются винилфосфонаты (CCLXX):



Бис(диэтиламин)-1-циклогексенметилфосфоновой кислоты. Осторожно нагревают до 120–140 °С 0,015 моль 2-фтороксафосфетана. Наблюдается бурное выделение фтористого водорода. Реакционную смесь перегоняют в вакууме. Выход 85 %, т. кип. 145 °С (10,664 Па).

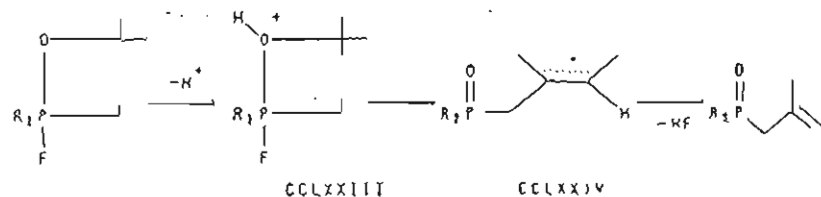
Реакция обычно приводит к образованию изомеров аллилфосфонатов, содержащих у кратной связи С=С максимальное число алкильных групп. Реакцию можно направить в сторону образования винилфосфонатов (CCLXXII), являющихся изомерами аллилфосфонатов (CCLXIX), если в положение С-3 оксафосфетанового цикла ввести триметилсилильную группу. Кремнийсодержащие 2-фтороксафосфетаны (СХХХI) получают при взаимодействии С-силанзамещенных Р-фторилидов с альдегидами. 1,2-Элиминирование Me₃Si от 2-фтороксафосфетанов (СХХХI) протекает с образованием стереохимически чистых E-винилфосфонатов (CCLXXII) [154, 201]:



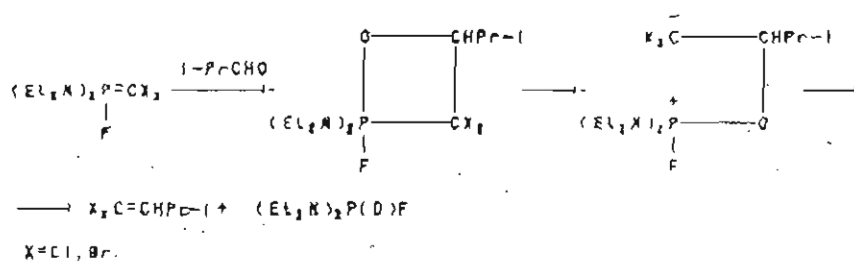
Реакция Р-фторилидов с альдегидами и кетонами стереоселективна и преимущественно дает *трео*-диастереомеры 2-фтороксафосфетанов (CCLXVII) [154, 160], строение которых доказали спектроскопическими методами. Содержание *эритро*-диастереомеров невелико и не превышает 5–10 %.

Кислоты Льюиса и Бренстеда активно катализируют превращение 2-фтороксафосфетанов в аллилфосфонаты. Кроме того реакция является автокаталитической, так как выделяющийся фтористый водород катализирует переход 2-фтороксафосфетанов и аллилфосфонаты [201]. Кислоты протонируют атом кислорода 2-фтороксафосфетанов с образованием солей оксония (CCLXXIII), легко превращающихся в карбениевые интермедиаты (CCLXXIV), депротонирование которых в условиях E_N 1-элиминирования дает аллилфосфонаты (схема 23). Образование карбениевых интермедиатов (CCLXXIV) доказали химическими методами [154, 202]:

Схема 23



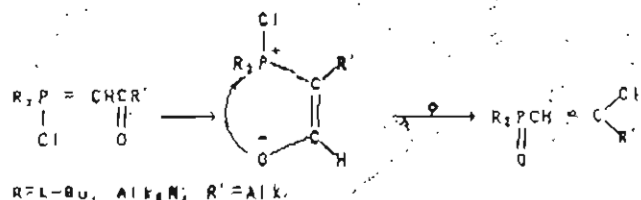
Р-Галогенилиды реагируют с карбонильными соединениями, как правило, с образованием фосфорсодержащих алкенов. Имеется единственное исключение: 2-Фтороксафосфетаны, содержащие у С-3 атомы хлора или брома, при нагревании с разрывом связи Р-С образуют 1,1-дигалогеналкены и фторфосфонаты. Предполагают, что электроотрицательные атомы галогенов благоприятствуют переходу группы CX_2 в аксиальное положение, вследствие чего рвется связь фосфор-углерод [153, 154]:



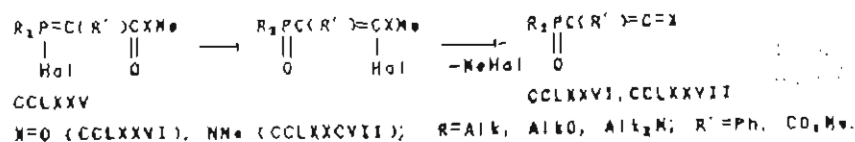
6.3.3.3. ПРЕВРАЩЕНИЯ Р-ГАЛОГЕНИЛИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ С=О-ГРУППУ ПРИ α -УГЛЕРОДЕ

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

Р-Хлориды (CCLXXV), у которых при α -углероде имеется ацильная группа, перегруппировываются при нагревании в β -хлорвинилфосфиноксиды. Перегруппировка осуществляется внутримолекулярно в результате атаки отрицательно заряженного атома кислорода группы $\text{C}=\text{O}$ на положительно заряженный атом фосфора [203]:



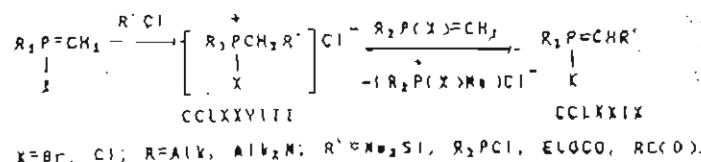
По аналогичной реакционной схеме протекает превращение Р-галогенилидов (CCLXXV), содержащих алкоксикарбонильную группу у атома α -углерода, которые при комнатной температуре или слабом нагревании с выделением алкилгалогенида превращаются в фосфорилированные кетены [129, 131, 204]. Более устойчивы Р-бромиды (CCLXXV) с диметиламинокарбонильной группой у α -углерода. Однако и они при нагревании до 100°C отщепляют бромистый метил и с хорошим выходом образуют фосфорсодержащие кетенимины (CCLXXVII) [203]:



6.3.3.4. РЕАКЦИИ Р-ХЛОРИЛИДОВ С ЭЛЕКТРОФИЛАМИ

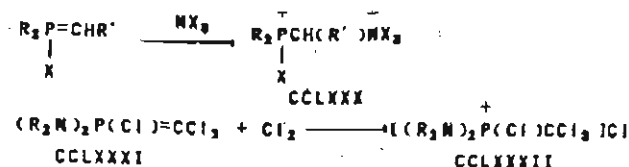
Связь $\text{P}=\text{C}$ Р-галогенилида сильно поляризована, вследствие чего на атоме углерода сосредоточен значительный отрицательный заряд. Поэтому Р-галогенилиды легко присоединяют различные электрофилы с образованием соответствующих фосфониевых солей или бетанов.

Фосфониевые соли (CCLXXVIII), образующиеся в результате реакции Р-галогенилидов с такими электрофилами, как триметилхлорсилан, хлорангидриды эфиров угольной, карбоновых или фосфорных кислот и имеющие электроноакцепторные заместители R' у α -углерода, легко дегидрохлорируются исходным Р-галогенилидом, превращаясь в С-замещенные Р-галогенилиды (CCLXXIX) [100, 123, 161]:



Фосфониевые соли, образующиеся при взаимодействии Р-галогенилидов с алкилгалогенидами, не дегидрогалогенируются исходным нлидом даже при его избытке, потому что алкильная группа уменьшает подвижность атомов водорода у α -атома углерода [90, 171, 205].

Р-Галогенилиды обычно присоединяют кислоты Льюиса (трифторид бора, хлорид алюминия) с образованием бетанов (CCLXXX) [123]. Сообщается, что при этом могут образовываться фосфиниевые катионы [186]. К образованию фосфониевых солей (CCLXXXII) приводит реакция хлорида (CCLXXXI) с газообразным хлором [175]:



6.3.3.5. РЕАКЦИИ Р-ГАЛОГЕНИЛИДОВ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

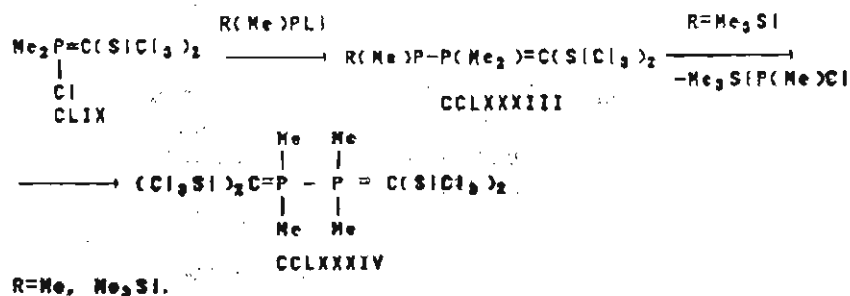
а) Нуклеофильное замещение атома галогена. Подвижный атом галогена Р-галогенилидов, находящийся у электрофильного положительно заряженного атома фосфора, способен легко замещаться на различные группы при взаимодействии с нуклеофилами. Препаративно эти реакции очень просты и открывают широкие возможности для синтеза илидов, содержащих практически любые заместители у атома фосфора.

Р-Хлор- и Р-бромиды гладко реагируют с литий- и магнийалкилами в органических растворителях при температуре ниже 0 °С и образуют с хорошими выходами Р-алкилзамещенные илиды фосфора [108, 125, 103]:



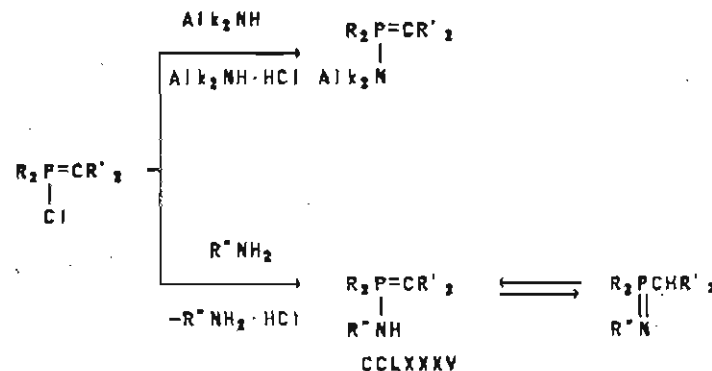
R=Ph, Me, t-Bu; CR₂=CHSiMe₃, C(SiCl₃)₂, C(SO₂Ph)₂; M=Li, MgBr.

Легко протекает реакция Р-хлорилидов с литийфосфидами. Р-Хлоририд (CLIX), содержащий трихлорсилильные группы у α-углерода, избирательно обменивает атомы хлора у фосфора на диметилфосфиногруппу при взаимодействии с диметилфосфидом лития. Трихлорсилильные группы при этом не затрагиваются. В то же время при взаимодействии илида (CLIX) с триметилсилил-метилфосфидом лития образуется Р-Р-илид (CCLXXXIII), легко вступающий во взаимодействие со второй молекулой Р-Cl-илида и превращающийся в двойной илид с Р-Р-связью (CCLXXXIV) [209]:

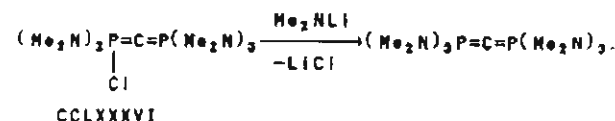


R=Me, Me₃Si.

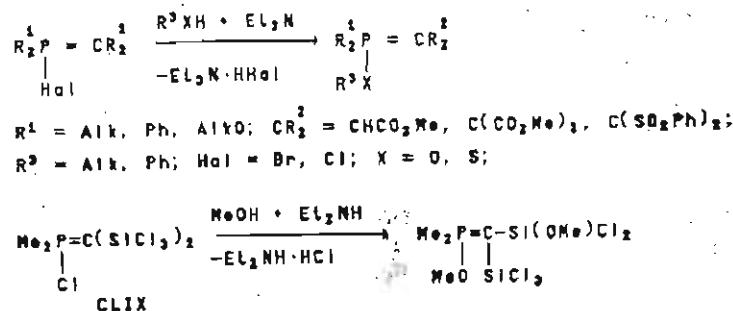
Р-хлорилиды обменивают атом хлора на аминогруппу при взаимодействии с первичными, вторичными алкиламинами, аммиаком, анилином. Илиды (CCLXXXV), содержащие атом водорода у азота, существуют в состоянии прототропного таутомерного равновесия с соответствующими иминофосфоранами [100, 133, 5, 13, 93]:



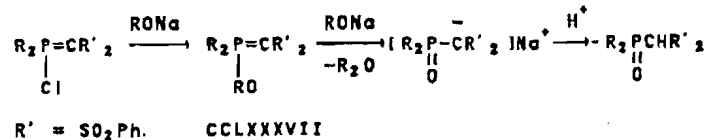
Реакцией Р-хлоркарбодифосфорана (CCLXXXVI) с диметиламином лития в толуоле при 20 °С с высоким выходом получен симметрично замещенный гекса(диметиламино)карбодифосфоран [171]:



Подвижный атом галогена Р-хлор- или Р-бромидов удается замещать на алкоксильные, феноксильные или тиоалкильные группы при действии на них спиртов, фенолов или меркаптанов в присутствии триэтиламина [5, 13, 101]. Илид (CLIX) обменивает атом хлора у фосфора и один атом хлора у кремния на метоксильную группу при взаимодействии с метанолом в присутствии диэтиламина [108]:

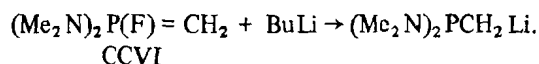


С высокими выходами образуются илidy (CCLXXXVII) при взаимодействии Р-хлорилидов с алкоголями или фенолятами натрия. Реакцию необходимо проводить при эквимолекулярном соотношении реагентов, так как избыток алкоглята или фенолята превращает илidy (CCLXXXVII) в фосфиноксиды [11]:

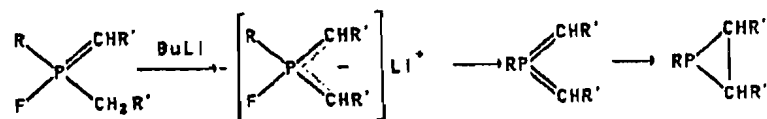


Легко протекает гидролиз Р-галогенилидов, которые даже при взаимодействии с влагой воздуха или рассчитанным количеством воды, как правило, практически с количественными выходами превращаются в соответствующие фосфиноксиды. Реакция гидролиза часто использовалась для доказательства структуры Р-галогенилидов [5, 101, 151, 155, 157, 183].

Не известно ни одного строго доказанного примера замещения атома фтора на алкильную группу при взаимодействии Р-фторилидов с литийалкилами [207]. Например, реакция Р-фторилида (CCVI) с бутиллитием дает только соединение трехвалентного фосфора [165]:

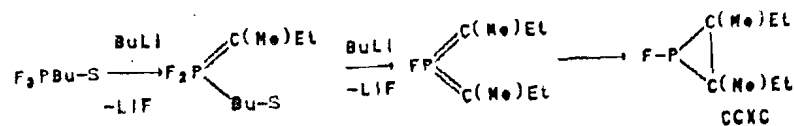


Р-Фторилиды, содержащие вторичные алкильные группы у атома фосфора, легко дегидрофторируются при взаимодействии с литийорганическими соединениями. По-видимому, литийорганические соединения металлируют α -углеродный атом, что ведет к отщеплению фторида лития и образованию бис(алкилиден)фосфорана (CCLXXXVIII). В отсутствие объемных заместителей, стабилизирующих кратную связь $P=C$, бис(алкилиден)фосфоран (CCLXXXIX) циклизуется с образованием фосфирана:



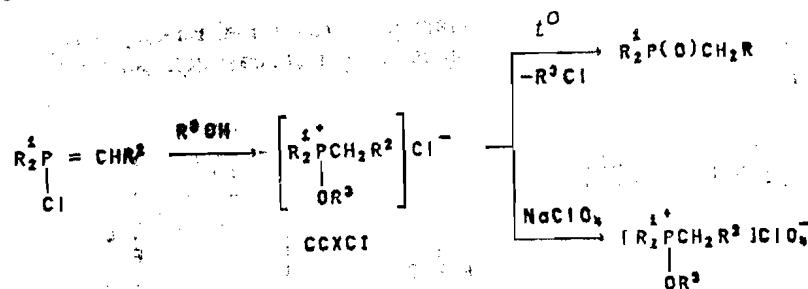
Гладко протекает дегидрофторирование Р,Р-дифторилидов под действием диизопропиламида лития. Образующиеся в результате реакции фторфосфираны (CCXC) представляют собой устойчивые перегоняющиеся в вакууме жидкости.

В спектре ЯМР³¹P этих соединений обнаруживаются в сильном поле сигналы δ_P с константой ¹J_{PF} 1100 Гц. Фторфосфираны (CCXC), имеющие неодинаковые заместители R и R', образуются в виде смеси *син*- и *анти*-изомеров:



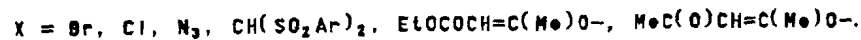
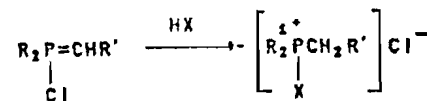
б) Реакции присоединения. В ряде случаев реакция Р-хлорилидов с нуклеофилами, содержащими подвижный атом водорода, приводит к образованию соответствующих продуктов присоединения по связи $P=C$.

Р-Хлорилиды присоединяют спирты в эфире или пентане при температуре ниже 0 °С, количественно превращаясь в неустойчивые соли алкоксифосфония (CCXCI), трудно доступные иными путями. Соли (CCXCI), выделяли в виде бесцветных кристаллических веществ или вязких, нерастворимых в неполярных растворителях жидкостей. При слабом нагревании соли алкоксифосфония (CCXCI) превращались в фосфиноксиды, а при действии водного раствора перхлората натрия давали устойчивые алкоксифосфоний перхлораты [148, 208]:



Этоксиметил-ди-*трет*-бутилфосфоний хлорид. К раствору 0,02 моль ди-*трет*-бутилхлорфосфоний метиляда в 15 мл эфира при -20 °С прибавляют 0,022 моль этилового спирта в 5 мл эфира. Отделяют бесцветный осадок, промывают эфиром, сушат в вакууме. Выход 90 %, т.пл. 70 °С.

Различные по строению фосфониевые соли получены при взаимодействии Р-хлорилидов с галогеноводородами, азотистоводородной кислотой, кетоенолами и СН-кислотами. Выходы фосфониевых солей во всех случаях очень высокие, вследствие чего данная реакция может служить препаративным способом их получения [123, 124, 208]:



Р-Хлорилиды присоединяют диалкиламины с образованием аминофосфониевых солей, которые могут быть превращены в Р-замещенные илidy фосфора действием бутиллития или гидрида натрия [9, 133, 171, 209]:

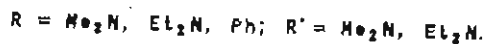
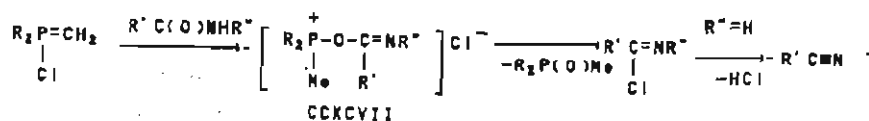

$$\begin{array}{c} R_2P=CH_2 \\ | \\ Cl \end{array} \xrightarrow{R'NH_2} \left[\begin{array}{c} R_2P^+H \\ | \\ R'NH \end{array} \right] Cl^- \xrightarrow[-[R_2P(Cl)H \cdots Cl]^-]{-R_2P(Cl)=CH_2} \begin{array}{c} R_2PH \\ || \\ R'N \end{array} \quad CCXCl$$

Схема 24

$$\begin{array}{ccccc}
 \begin{array}{c} \text{F} \\ | \\ \text{R}'\text{-P}-\text{OAlk} \\ | \\ \text{F} \\ | \\ \text{CHR}^2\text{R}^3 \\ | \\ \text{F} \end{array} & \begin{array}{c} \text{AlkOH} \\ \leftarrow \\ \text{---} \\ \leftarrow \\ \text{PhSH} \end{array} & \begin{array}{c} \text{F} \\ | \\ \text{R}'\text{-P}=\text{CR}^2\text{R}^3 \\ | \\ \text{F} \end{array} & \begin{array}{c} \text{PhOH} \\ \leftarrow \\ \text{---} \\ \leftarrow \\ \text{HN}_3 \end{array} & \begin{array}{c} \text{F} \\ | \\ \text{R}'\text{-P}-\text{OPh} \\ | \\ \text{F} \\ | \\ \text{CHR}^2\text{R}^3 \\ | \\ \text{F} \end{array} \\
 \text{CCXCIII} & & & & \text{CCXCIV} \\
 \\
 \begin{array}{c} \text{F} \\ | \\ \text{R}'\text{-P}-\text{SPh} \\ | \\ \text{F} \\ | \\ \text{CHR}^2\text{R}^3 \\ | \\ \text{F} \end{array} & & & & \begin{array}{c} \text{F} \\ | \\ \text{R}'\text{-P}-\text{N}_3 \\ | \\ \text{F} \\ | \\ \text{CHR}^2\text{R}^3 \\ | \\ \text{F} \end{array} \\
 \text{CCXCV} & & & & \text{CCXCVI}
 \end{array}$$

В то же время реакция Р-хлорилидов с амидами карбоновых кислот протекает через образование О-фосфорилированного интермедиата (ССХСХVII), вследствие чего получают имидоилхлориды, нитрилы, кетенимины. В этом случае Р-хлорилиды проявляют себя как дегидротизирующие реагенты [209]:


$$R_2PCHR'_2 \xrightarrow[\text{H}]{\text{O}_2} R_2P(O)H \quad R_2POH \xrightarrow[\text{H}]{\text{O}_2} R_2P(O)H$$
$$\text{RR}'\text{PCH}(\text{CO}_2\text{Me})_2 \xrightleftharpoons[\text{B}]{\text{A}} \text{RR}'\text{P}(\text{H})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})_2$$
$$\text{L-Bu(R)P}=\underset{\text{H}}{\text{C}}(\text{CO}_2\text{Me})_2$$
$$R = \text{1-Pr (CCKEVII)}, \text{1-Bu (CCXCIX)}, \text{Me}_2\text{SiCH}_2 \text{ (CCC)}.$$

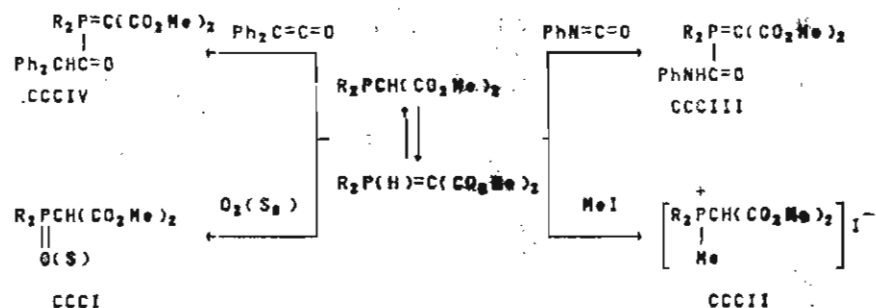
Таутомерное равновесие $(A) \rightleftharpoons (B)$ зависит от температуры и от природы растворителей и заместителей у атома фосфора. На основании изучения термодинамики таутомерного равновесия сделан вывод, что илндная форма имеет более высокую энергию образования, чем фосфиновая форма ($\Delta H = -10,0 \pm 1,0$ кДж/моль, $\Delta S = -7,4 \pm 0,7$ э. е. для соединений (ССХСVIII) в хлороформе) [7].

Таблица 2. Таутомерный состав диалкил-бис(метоксикарбонил)метилфосфинов (в хлороформе, при 20 °C) [7, 20]

R	R'	A, %	B, %
t-Bu	i-Pr	39	81
t-Bu	s-Bu	35	65
t-Bu	Me ₂ SiCH ₂	10	90
t-Bu	i-Bu	67	33
t-Bu	n-Bu	65	35
n-Bu	n-Bu	85	15
i-Bu	i-Pr	70	30
t-Bu	Me ₂ N	100	0
t-Bu	Et ₂ N	100	0

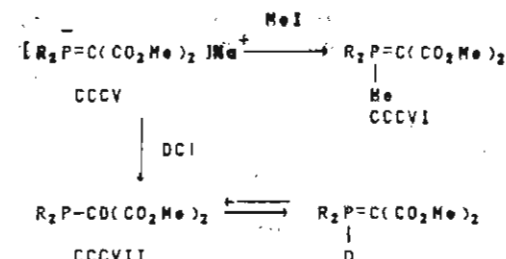
связано со стерическими, а не полярными эффектами. Согласно современным представлениям, алкильные группы (Me, Et, i-Pr, t-Bu и др.) электронейтральны и различаются между собой лишь пространственными характеристиками [211].

Химические свойства илидов с Р-Н-связью, вследствие участия трехкоординированной формы (А) в таутомерном равновесии, подобны свойствам других СН-кислот трехвалентного фосфора [3, 7, 20]. Они окисляются, присоединяют серу, алкилируются алкилгалогенидами с образованием фосфин-оксидов, фосфинсульфидов (СССІ) и фосфониевых солей (СССІІ). Вместе с тем диалкил-бис(метоксикарбонил)метилфосфины легко вступают в реакции окислительного илидирования. Взаимодействие с фенилизотиоцианатом и дифенилкетонотом дает Р-замещенные илиды (СССІІІ, СССІV):

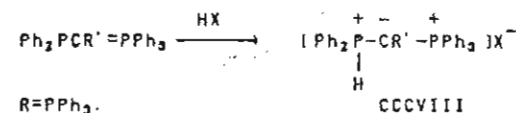


При взаимодействии с гидридом натрия РН-илиды превращаются в α-фосфинкарбанионы (СССV). Реакция α-фосфинкарбанионов с иодистым метилом протекает по атому фосфора с образованием илида (СССVI) ("илидный вариант" реакции Михаэлиса — Беккера), а с хлористым дейтерием α-фосфинкарбанионы образуют дейтерированные диалкил-бис(метоксикарбонил)метилфосфины (СССVII), представляющие собой таутомерную смесь CD- и PD-форм [3, 7, 20]:

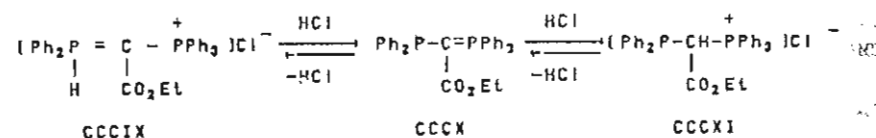
Как видно из результатов, приведенных в табл. 2, объемистые, разветвленные алкильные заместители стабилизируют РН-илидную форму и смещают таутомерное равновесие в ее сторону. Сделан вывод, что объемистые алкильные заместители являются более благоприятными для тетракоординированной РН-илидной формы, так как в пространственном отношении она меньше перегружена, чем трехкоординированная СН-форма [7, 20]. Очевидно, что влияние разветвленных алкильных заместителей на положение таутомерного равновесия



Фосфинфосфониевые илиды (LXXV), содержащие электроноакцепторные заместители у α-углерода, протонируются сильными кислотами по атому фосфора [212—216]. Рентгеноструктурный анализ соединения (СССVIII) не только подтвердил наличие связи Р-Н, но и показал, что протон сохраняется в определенной степени связь с галогеном [216]:



Детальные исследования протонирования фосфинфосфониевых илидов позволили установить, что соединение (СССХ) реагирует с избытком хлористого водорода в хлористом метиле при -80 °C с образованием РН- и СН-форм (СССIX), (СССXI), между которыми устанавливается равновесие [215, 216]:



Положение таутомерного равновесия (СССIX) ⇌ (СССXI) зависит от температуры и полярности растворителя. Соотношение СН- и РН-форм зависит также от концентрации хлористого водорода. Следовательно, взаимопревращение форм протекает в результате обратимого присоединения — отщепления HCl к фосфинофосфониевому илиду (СССХ). Большое значение имеет природа аниона. При замене хлористого водорода на трифторуксусную кислоту протонирование протекает только по атому фосфора фосфинофосфониевого илида (СССХ), образуется РН-форма, а СН-форма исчезает [217].

6.5. Р-ЭЛЕМЕНТЗАМЕЩЕННЫЕ ИЛИДЫ ФОСФОРА

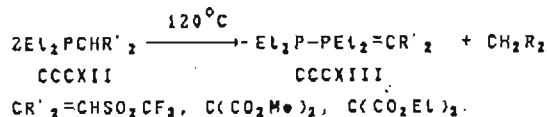
Илиды со связью фосфор — элемент (Р-Р, Р-С, Р-Si, Р-В и др.) представляют собой наименее изученный тип илидов фосфора, что по-видимому определено малой устойчивостью этих соединений. В связи с лабильностью

ды фосфора имеют лишь теоретическое значение.

6.5.1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

6.5.1.1. ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ С ПОДВИЖНЫМ АТОМОМ ВОДОРОДА У α -АТОМА УГЛЕРОДА

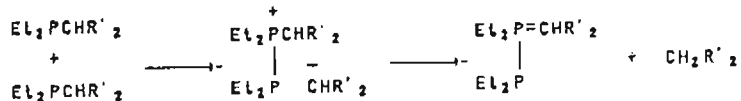
Соединения трехвалентного фосфора с подвижным атомом водорода у α -углерода сравнительно легко удается превращать в фосфорилиды. Так, диэтил-бис(алкококсикарбонил)метилфосфины и диэтил-триформетилсульфонилметилфосфин при нагревании диспропорционируются с образованием илидов (СССХП), содержащих связь фосфор-фосфор [4, 218]:



Диспропорционирование соединений (СССХII) — равновесный процесс. При нагревании с одновременным удалением из реакции образующегося нефосфорилированного компонента CH_2R_2 равновесие полностью смещается в сторону Р—Р-илидов (СССХIII). Без нагревания и удаления CH_2R_2 диспропорционирование соединений (СССХII) не происходит.

Образование Р-Р-илидов (СССХІІІ) объясняет схема 25, учитывающая высокую лабильность Р-С связи соединений (ССХІІ):

Схема 25

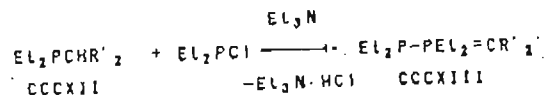


Лабильность соединений (СССХII) обусловлена эффективной стабилизацией электроноакцепторными заместителями R^2 , образующегося при разрыве Р-С-связи, карбаниона $\bar{C}HR_2$, который становится способным выполнять роль легко уходящей группы. Соединения (СССХII) расщепляются по Р-С-связи под действием спиртов, воды, кетоенолов, тиолов и др. [4].

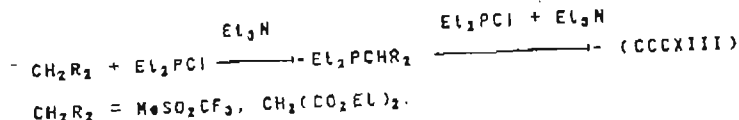
Строение Р-Р-илидов (СССХIII) подтверждено спектральными данными. В спектрах ЯМР³¹Р-илидов (СССХIII) присутствует двойной дублет сигналов, принадлежащих трех- и четырехкоординированным атомам фосфора. Величина константы $^1J_{\text{PP}} = 270-280$ Гц отвечает спин-спиновому взаимодействию ядер фосфора связи $\text{P}^{\text{IV}}-\text{P}^{\text{III}}$.

6.5.1.2. РЕАКЦИИ СН-КИСЛОТ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА И ИХ КАРБАНИОНОВ С ХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ ЭЛЕКТРОФИЛАМИ

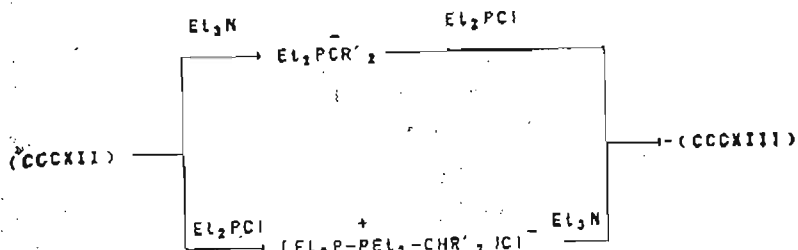
Соединения трехвалентного фосфора (СССХII), содержащие подвижный атом водорода у α -углерода, превращаются в Р-Р-илиды (СССХIII) при взаимодействии с диэтилхлорфосфином в присутствии триэтиламина [4, 13, 219]. Реакцию проводят в эфире при $0 \div -10^\circ \text{C}$:



Удобным способом получения Р-Р-илидов (СССХIII) является также реакция маленового эфира или трифторметилсульфонилметана с 2 экв. диэтилхлорфосфина в присутствии избытка триэтиламина [4, 218]. Третичные фосфины (СССХII), образующиеся на промежуточной стадии, могут быть выделены с хорошими выходами, если исходные реагенты брать в соотношении 1:1 [4, 7, 219]:



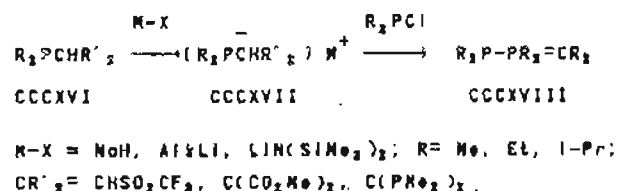
Р-Р-Илиды (СССХIII), по-видимому, образуются в результате Р-фосфорилирования α -фосфинкарбаниона (СССХIV). Однако не исключена и электрофильная атака диэтилхлорфосфина на трехвалентный атом фосфора третиного фосфина (СССХII) с последующим дегидрохлорированием образующейся соли фосфония (СССХV) триэтиламина:



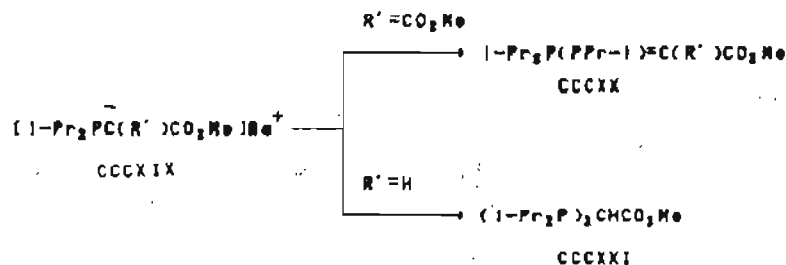
α -Фосфинкарбанионы (CCCXVII), которые получают депротонированием алкилфосфинов (CCCXVI) различными основаниями (литийалкилами [13, 220]), бис(триметилсилил)амидом натрия [221], гидридом натрия [222], даже алкаминами [223], могут быть превращены в Р-гетерозамещенные илнды фосфора. В принципе, α -фосфинкарбанионы (CCCXVII) могут давать с хлорсодержащими электрофилами продукты замещения и по углероду и фосфору, а при наличии у карбанионного центра C=C-группы и продукты замещения по кислороду.

Направление реакции амбидентных α -фосфинкарбанионов (СССХ) с

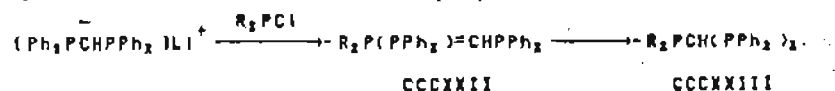
хлорсодержащими электрофилами определено кинетическими и термодинамическими факторами, которые зависят от строения исходных реагентов и условий проведения реакции. Наличие у α -атома углерода электроакцепторных групп, стабилизирующих илидную группу, благоприятствует образованию продуктов замещения по фосфору. Так, обработка третичных алкилфосфинов (СССХVI), содержащих у α -атома углерода алкоксикарбонильные, сульфонильные или фосфинотруппы, литийорганическими соединениями или гидридом натрия в эфире или ТГФ дает стабильные α -фосфин-карбанионы (СССХVII), взаимодействие которых с диалкилхлорфосфинами протекает с образованием Р-Р-илидов [3, 13, 222–225]:



Интересно, что наличие у α -фосфинкарбаниона одной алкоксикарбонильной группы, а не двух, не обеспечивает необходимую термодинамическую устойчивость илидной структуры. В этом случае образуются не Р-Р-илиды (СССХХ), а бис-фосфинметаны (СССХXI) [222, 226]:



При взаимодействии бис(дифенилфосфино)метиллития с диалкилхлорфосфинами при -78° образуется Р-Р-илид (СССХХII), который при повышении температуры до 20° перегруппировывается в трис-фосфинметан (СССХХIII). Очевидно, в условиях кинетического контроля образуется менее устойчивый продукт Р-замещения, который затем превращается в термодинамически более выгодный продукт С-замещения:

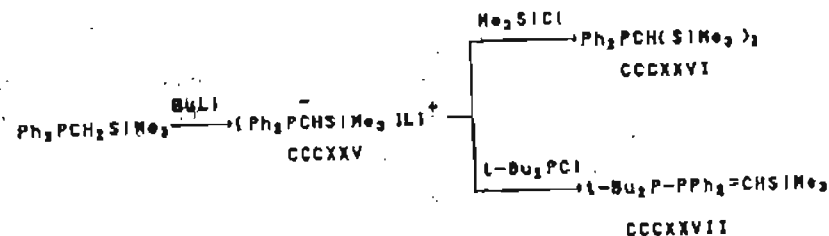


Стерические препятствия затрудняют перегруппировку в трис-фосфинметан, благодаря чему Р-Р-илид (СССХХIV) был выделен в индивидуальном состоянии [224]:

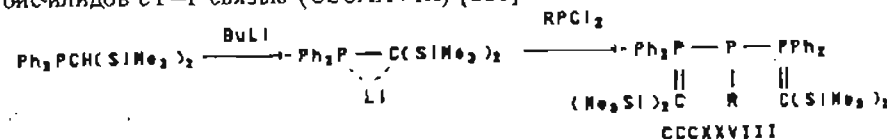


СССХХIV

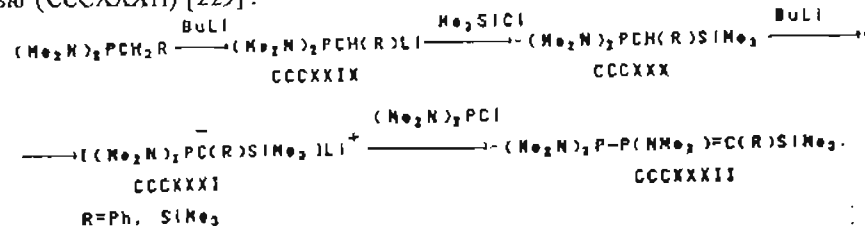
Дифенил-триметилсилилметилфосфин литируется по α -углероду бутиллитием в присутствии тетраметилэтилендиамина с образованием α -фосфинкарбаниона (СССХХV), который с триметилсилилхлоридом дает продукт С-замещения — бис(триметилсилил)метилфосфин (СССХХVI), а с ди-*tert*-бутилхлорфосфином — Р-Р-илид (СССХХVII) [227]:



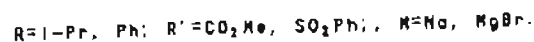
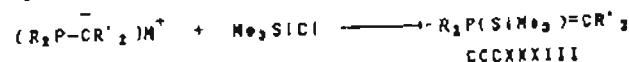
Реакция α -фосфинкарбаниона с дихлорфосфинами ведет к образованию бис-илидов с Р-Р-связью (СССХХVIII) [228]:



Амиды фосфонистой и фосфинистой кислот легко образуют карбанионы (СССХХIX) при взаимодействии с бутиллитием в присутствии тетраметилэтилендиамина, которые при взаимодействии с силилхлоридами образуют С-силилзамещенные продукты (СССХХХ). Последние в тех же условиях образуют карбанионы (СССХХXI), которые фосфорилируются бис(диметиламино)хлорфосфином по атому фосфора с образованием илидов с Р-Р-связью (СССХХХII) [229]:



α -Фосфинкарбанионы, содержащие сильные электроакцепторные заместители, реагируют с триметилхлорсиланом с образованием илидов со связью фосфор-кремний (СССХХХIII) [3, 4, 222]:



Строение илидов доказано спектроскопическими исследованиями. Илид (СССХХХII), стабилизированный алкоксикарбонильными группами — перегоняющаяся в вакууме жидкость; илид (СССХХХIII), содержащий сульфонильные группы — кристаллическое вещество.

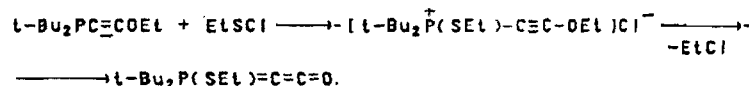
Диэтилфосфин-бис(этоксикарбонил)метанид натрия (СССХХХIV) реагирует с бутилсульфенхлоридом с образованием илида (СССХХХV) с тиобутильной группой при атоме фосфора [3, 4]:



СССХХХIV

СССХХХV

Реакция алкоксифосфинацетилен с сульфенхлоридами протекает по атому фосфора и сопровождается отщеплением хлористого алкила, вследствие чего образуется кетенилид с тиоалкильной группой у атома фосфора (СССХХХVI) [230]:

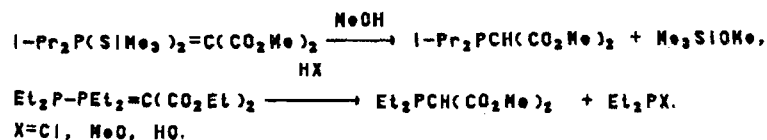


СССХХХVI

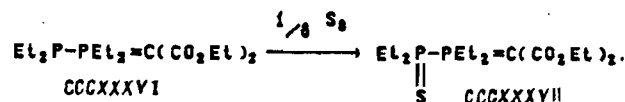
Удобным методом синтеза Р-элементзамещенных илидов фосфора, содержащих связи Р-Р и Р-S является реакция Р-галогенилидов с алкил- и диалкилфосфинами, а также меркаптанами. Различные примеры синтезов Р-Р и Р-S илидов этим методом обсуждаются в разделе 6.3.3.4.

6.5.2. СВОЙСТВА Р-ЭЛЕМЕНТЗАМЕЩЕННЫХ ИЛИДОВ ФОСФОРА

Илиды, содержащие связи Р-Si, Р-S, представляют собой устойчивые, перегоняющиеся в вакууме жидкости или кристаллические вещества. Р-Р и Р-Si-илиды легко расщепляются по связи фосфор — элемент под действием различных протонодонорных реагентов [3, 4]:



Р-Р-Илиды легко окисляются кислородом воздуха. Илид (СССХХХIII) присоединяет серу к трехвалентному атому фосфора, превращаясь в илид (СССХХХVII) с группой Р(S)-Р, связь Р-Р при этом сохраняется [4, 218]:



В некоторых случаях Р-Р-илиды в результате миграции фосфиногруппы к α-атому углерода перегруппировываются в трис-фосфинометаны [224].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

К введению

1. Michaelis A., Gimborn H.V. // Ber.-1894.- 27.- S.272-277.
2. Staudinger H., Meyer J. // Helv.Chim.Acta.-1919.- 2.- S.619-624.
3. Staudinger H., Brauholtz // Ibid.-1921.- 4.- S.897-900.
4. Worall D.E. // J.Amer.Chem.Soc.- 1930.- 52.- N7.- P.2933-2937.
5. Schonberg A., Ismail A.F.A. // J.Chem.Soc.- 1940.- Pt.II.- P.1374-1378.
6. Pinck L., Hilbert G.E. // Ibid. 1947.- 69.- N 3.- P.723.
7. Wittig G., Rieber M. // Lieb. Ann. Chem.- 1949.- 562.- S.177.
8. Wittig G., Geissler G. // Ibid.- 1953.- 580.- S.44-57.
9. Wittig G. // Pure and Appl.Chem.- 1964.- 9.- N 2.- S.245-254.
10. Wittig G. // Acc.Chem.Res.- 1974.- 7.- N 1.- P.6-14.
11. Eisch J.J. // J.Organomet.Chem.- 1988.- 356.- N 3.- P.271-283.
12. Bestmann H.J., Zimmermann R. // In: Organic Phosphorus Compound./ Ed by G.M.Kosolapoff, L.Maier.- Wiley-Interscience.- N.Y.- 1972.- P. 1-184.
13. Schmidbaur H. // Acc.Chem.Res.- 1975.- 8.- N 1.- P.62-70.
14. Bestmann H.J. // Angew.chem.- 1977.- 89.- N 6.- S.361-376.
15. Bestmann H.J., Vostrowsky O. // Top.in Curr.Chem.- 1983.- 109.- P.85-163.
16. Колодяжный О.И., Кухарь В.П. // Успехи химии - 1983.- 52, N 11.- С.1903-1933.
17. Колодяжный О.И. // Там же- 1991.- 60.- N 4.- С.799-834.
18. Kolodiaznyi O.I. // Z.Chem.- 1989.- 29.- N 11.- S.396-405.
19. Maryanoff B.E., Reitz A.B. // Chem.Rev.- 1989.- 89.- N 4.- P.863-927.
20. Pommer H., Thieme P.C. // Top. Curr. Chem.- 1983.- 109.- P.165-188.
21. Schlosser M. // Top. Stereochem. /Ed by Eliel E.L., Allinger N.L. 1970.- 5.- S.1.
22. Hudson R.F. // Chem.Brit.- 1971.- 7.- N 7.- P.287-294.
23. Джонсон А. // Химия илидов М.: Мир.- 1969.- С. 13-232.
24. Schmidbaur H., Schier A., Frazao C.M.F., Muller G. // J.Am.Chem.Soc.- 1986.- 108, N 5.- P.976-982.
25. Schlosser M., Jenny T., Schaub B. // Heteroatom.Chem.-1990.- 1.- N 2.- P.151-156.
26. Lischka H. // J.Amer.Chem.Soc.- 1977.- 99.- N 2.- P.353-366.
27. Streitwieser A., Rajca A., MacDawell R.S., Glaser R. // Ibid. - 1987.- 109.- N14.- P.4184-4188.
28. Ostojia Starzewski K.A., Bock H. // Ibid.- 1976.- 98.- N26.- P.8486-8494.
29. Bock H. // Pure and Appl.Chem.- 1975.- 44.- N2.- P.343-371.

К главе 1

1. Michaelis G., Gimborn H.V. // Ber.- 1894.- 27.- N1.- S.272-277.
2. Bestmann H.J., Vostrowsky O. // Top. Curr. Chem.-1983.- 109.- P.85-163.

3. Iodden K. // Methoden der Organischen Chemie. - Stuttgart; New York: Houben-Weyl, Georg Thieme Verlag, 1982. - E1. - S. 491-579.
4. Drefahl G., Ponold K., Schick H. // Chem. Ber. - 1965. - 98, N 2. - S. 604-612.
5. Corey E.J., Hamanaka E. // J. Amer. Chem. Soc. - 1967. - 89, N 11. - P. 2758-2759.
6. Corey E.J., Kwartowski G.T. // Ibid. - 1966. - 88, N 23. - P. 5653-5654.
7. Dawson M.L., Vasser M. // J. Org. Chem. - 1977. - 42, N 16. - P. 2783-2785.
8. James B.G., Pattenden G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. 1. - 1974. - N 10. - P. 1195-1204.
9. Ohloff G., Vial C., Naf F., Pawlak M. // Helv. chim. acta. - 1977. - 60, N 4. - P. 1161-1174.
10. Sato K., Inoue S., Ota S. // J. Org. Chem. - 1970. - 38, N 3. - P. 565-566.
11. Speziale A.J., Bissing D.E. // J. Amer. Chem. Soc. - 1963. - 85, N 12. - P. 3878-3884.
12. Bissing D.E. // J. Org. Chem. - 1965. - 30, N 3/4. - P. 1296-1298.
13. House H.O., Jones V.K., Frank G.A. // Ibid. - 1964. - 29, N 11. - P. 3327-3333.
14. Isler O., Gutman H., Montavon M., et al. // Helv. chim. acta. - 1957. - 40. - P. 1242-1249.
15. Tagaki W., Inoue I., Yano Y., Okonagi T. // Tetrahedron Lett. - 1974. - N 30. - S. 2587-2590.
16. Bergelson L.D., Barsukov L.I., Shemyakin M.M. // Tetrahedron. - 1967. - 23, N 6. - P. 2709-2720.
17. Ohloff G., Pawlak M. // Helv. chim. acta. - 1973. - 56, N 3. - P. 1176-1179.
18. Naf F., Decorant R., Thommen W. // Ibid. - 1975. - 58, N 3. - P. 1016.
19. Bestmann H.J. // Angew. Chem. - 1965. - 77, N 14. - S. 601-632.
20. Gosney I., Rowley A.G. // Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis // Ed. by J.I.G. Cadogan. - London; New York: Acad. Press. - 1979. - 608 p.
21. Pinck L., Hilbert G.E. // J. Amer. Chem. Soc. - 1947. - 69, N 3. - P. 723.
22. Trippett S., Ross S.T. // J. Org. Chem. - 1962. - 27, N 3. - P. 998-1000.
23. Mark G. // Chem. Ber. - 1962. - 95, N 12. - S. 3003-3007.
24. Trippett S., Walker D.M. // J. Chem. Soc. - 1961. - N 3. - P. 1266-1272.
25. Oediger H., Kable H.J., Moller F., Eiter K. // Chem. Ber. - 1966. - 90, N 6. - S. 2012-2016.
26. Schmidbaur H., Fuller H.J. // Ibid. - 1977. - 110, N 11. - S. 3528-3535.
27. Kobrich G. // Angew. Chem. - 1962. - 74, N 1. - S. 33.
28. Vedejs E., Bershas J.P. // Tetrahedron Lett. - 1975. - N 16. - P. 1359-1362.
29. Hoffman H. // Chem. Ber. - 1962. - 95, N 10. - S. 2563-2566.
30. Ludwik S., Saman O., Konecny K., Romanuk M. // Collect. Czech. Chem. Commun. - 1990. - 55, N 6. - P. 1555-1561.
31. Hanessian S., Lavalee P. // Can. J. Chem. - 1977. - 55, N 3. - P. 562-565.
32. Bestmann H.J., Kantardjiew I., Rosel P. et al. // Chem. Ber. - 1978. - 111, N 1. - P. 248-253.
33. Schmidbaur H., Blascke G., Kohler F.H. // Z. Naturforsch. - 1977. - 32b, N 3. - S. 757-761.
34. Pike R.M., Moyo D.W., Butcher S., et al. // J. Chem. Educ. - 1986. - 63, N 10. - P. 917-918.
35. Schaub B., Blaser G., Schlosser M. // Tetrahedron Lett. - 1985. - 26, N 3. - P. 307-310.
36. Schlosser M., Schaub B. // Chimia. - 1982. - 36, N 10. - P. 396-397.
37. Bestmann H.J., Stransky W., Vostrowsky O. // Chem. Ber. - 1976. - 109, N 5. - S. 1694-1700.
38. Бергельсон Л.Д., Вавер В.А., Беззубов А.А., Шемякин М.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1964. - № 8. - С. 1453-1456.
39. Sato K., Inoue S., Ota S. // J. Org. Chem. - 1970. - 35, N 3. - P. 565-566.
40. Anderson R.J., Henrick C.A. // J. Amer. Chem. Soc. - 1975. - 97, N 15. - P. 4327-4334.
41. Hudson R.F., Chopard P.A. // J. Org. Chem. - 1963. - 28, N 9. - P. 2446-2447.
42. Isler O., Gutman H., Montavon M. et al. // Helv. chim. acta. - 1957. - 40, N 5. - P. 1242-1249.
43. Ramirez F., Dershowitz S. // J. Org. Chem. - 1957. - 22, N 1. - P. 41-45.
44. Schlosser H., Christmann K.F. // Synthesis. - 1969. - N 1. - P. 38-39.
45. Dawson M.L., Vasser M. // J. Org. Chem. - 1977. - 42, N 16. - P. 2783-2785.
46. Schmidbaur H., Stuhler H., Vornberger W. // Chem. Ber. - 1972. - 105, N 3. - S. 1084-1086.
47. Hands A.R., Mercer A.J.H. // J. Chem. Soc. (C). - 1968. - N 19. - P. 2448-2452.
48. Schweizer E.E., Thompson J.D., Ulrich T.A. // J. Org. Chem. - 1968. - 33, N 8. - P. 3082-3088.
49. Grune A.E., Depres P., Meana M.C., Grabbe P. // Tetrahedron Lett. - 1976. - N 41. - P. 3755-3758.
50. Schmidbaur H., Fuller H.J. // Chem. Ber. - 1977. - 110, N 11. - S. 3527-3535.
51. Grenwald R., Chaykowsky M., Corey E.J. // J. Org. Chem. - 1963. - 28, N 4. - P. 1128-1129.
52. Sjöberg K. // Tetrahedron Lett. - 1966. - N 51. - P. 6383-6384.
53. Bestmann H.J., Stransky W. // Synthesis. - 1974. - N 11. - P. 798-800.
54. Fraenkel G., Ellis S.H., Dix D.T. // J. Amer. Chem. Soc. - 1965. - 87, N 6. - P. 1406-1407.
55. Salomon R.Q., El Sanadi N. // Ibid. - 1975. - 97, N 21. - P. 6214-6221.
56. Maryanoff B.E., Reitz A.B., Mutter M.S. et al. // Ibid. - 1986. - 108, N 24. - P. 7664-7678.
57. Wittig G., Schlosser M. // Chem. Ber. - 1961. - 94, N 5. - S. 1373-1383.
58. Kobrich G., Trapp H., Flory K., Drischel W. // Ibid. - 1966. - 99, N 2. - S. 689-697.
59. Pilling G.M., Sondheimer F. // J. Amer. Chem. Soc. - 1971. - 93, N 8. - P. 1970-1977.
60. Bestmann H.J. // Angew. Chem. - 1965. - 77, N 14. - S. 609-613.
61. Koster R., Simic D., Grassberger M.A. // Lieb. Ann. Chem. - 1970. - 739. - S. 211.
62. Anderson R.J., Henrick C.A. // J. Amer. Chem. Soc. - 1975. - 97, N 15. - P. 4327-4334.
63. Boden R.M. // Synthesis. - 1975. - N 12. - S. 784-787.
64. Wittig G., Rieber M. // Lieb. Ann. Chem. - 1949. - 562. - S. 187-192.
65. Schlosser M. // Tetrahedron Lett. - 1984. - 25, N 37. - P. 4097-4100.
66. Seyferth D., Heeren J.K., Hughes W.B. // J. Amer. Chem. Soc. - 1965, N 13. - P. 2847-2854.
67. Seyferth D., Heeren J.K., Hughes W.B. // Ibid. - 1965. - 87, N 15. - P. 3467-3474.
68. Seyferth D., Heeren J.K., Grim S.O. // J. Org. Chem. - 1961. - 26, N 11. - P. 4783-4784.
69. Kobrich G., Trapp H., Flory K., Drischel W. // Chem. Ber. - 1966. - 99, N 2. - S. 689-698.
70. Seyferth D., Fogel J.S., Heeren J.K. // J. Amer. Chem. Soc. - 1964. - 86, N 2. - P. 307-308.
71. Schier A., Schmidbaur H. // Chem. Ber. - 1984. - 117, N 7. - S. 2314-2321.
72. Schmidbaur H., Schier A. // Ibid. - 1981. - 114, N 10. - S. 3385-3394.
73. Schmidbaur H., Malisch W. // Ibid. - 1969. - 102, N 1. - S. 83-89.
74. Miller N.E. // J. Amer. Chem. Soc. - 1965. - 87, N 2. - P. 390-391.
75. Schmidbaur H., Tronich W. // Chem. Ber. - 1967. - 100, N 3. - S. 1032-1050.
76. Sekiguchi A., Ando W. // J. Org. Chem. - 1979. - 44, N 3. - P. 413-415.
77. Vedejs E., Martinez G.R. // J. Amer. Chem. Soc. - 1973. - 101, N 21. - P. 6452-6454.
78. Bestmann H.J. // Natur. Prod. Chem. - 1986. - N 1. - P. 46-64.
79. Яковская Л.А., Юфит С.С. // Органический синтез в двухфазных системах. - М.: Химия. - 1982. - С. 131-136.
80. Bernard M., Ford W.T., Neilson W.T. // J. Org. Chem. - 1983. - 48, N 19. - P. 3164-3168.

81. Leznoff C.C., Fyler T.M., Weatherston // Can. J. Chem. - 1977. - 55, N 7. - P.1143-1153.
82. Shono T., Mitani M. // J. Amer. Chem. Soc. - 1968. - 90, N 10. - P. 2728-2729.
83. Iverson P.A., Lund H. // Tetrahedron Lett. - 1969. - N 40. - P. 3523-3524.
84. Saveant J.M., Binh S.K. // Bul. Soc. chim. France. - 1972. - N 9. - P. 3549-3556.
85. Bestmann H.J., Arnsason B. // Chem. Ber. - 1962. - 95, N 6. - S. 1513-1527.
86. Bestmann H.J., Schulz H. // Lieb. Ann. Chem. - 1964. - 674. - S. 11-17.
87. Листван В.Н., Домбровский А.В. // Журн. общ. химии. - 1968. - 38. - С. 601-605.
88. Chopard P.A., Searle R.J.G., Devitt F.H. // J. Org. Chem. - 1965. - 30, N 3/4. - P.1015-1019.
89. Maercker A., Theyssohn W. // Lieb. Ann. Chem. - 1972. - 759. - S. 132-157.
90. Листван В.Н., Стасюк А.П. // Журн. общ. химии. - 1985. - 55, вып. 4. - С.756-762.
- 90а. Листван В.Н. // Журн. Всес. хим. о-ва. - 1985. - 30, № 2. - С. 233.
91. Shen Y., Zheng J. // J. Fluor. Chem. - 1987. - 35, N 3. - P. 513-521.
92. Листван В.Н., Стасюк А.П., Курган В.Н. // Журн. общ. химии. - 1987. - 57, вып.7. - С. 1534-1540.
93. Miano M., Stealey M.A. // J. Org. Chem. - 1975. - 40, N 19. - P. 2840-2841.
94. Rehman H., Rao J.H. // Tetrahedron. - 1987. - 43, N 22. - P. 5335-5340.
95. Abel A.D., Trent J.O., Whittington B.I. // J. Org. Chem. - 1989. - 54, N 11. - P.2762-2763.
96. Bestmann H.J., Arnsason B. // Chem. Ber. - 1962. - 95, N 6. - S. 1513-1527.
- 96а. Yoshida H., Matsuura H., Ogata T., Inokawa S. // Bull. Chem. Soc. Jap. - 1975. - 48. - P. 2907-2910.
97. Bestmann H.J., Schlosser W. // Synthesis. - 1979. - N 1. - P. 201-202.
98. Trippett S., Walker D.M. // J. Chem. Soc. - 1961. - P. 1266-1272.
99. Schlessinger R.H., Poss M.A., Richardson S., Lin P. // Tetrahedron Lett. - 1985. - 26, N 20. - P. 2391-2394.
100. Trippett S., Walker D.M. // J. Chem. Soc. - 1959. - N 12. - P. 3874-3876.
101. Lwowski W., Walker B.J. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. 1. - 1975. - N 11. - P.1309.
102. Ohshiro Y., Mori Y., Komatsu M., Agawa T. // J. Org. Chem. - 1971. - 36, N 14. - P. 2029-2030.
103. Толочко А.Ф., Мегера И.В., Зыкова Л.В., Шевчук М.И. // Журн. общ. химии. - 1975. - 45, вып. 10. - С. 2150-2154.
104. Bestmann H.J., Pfohl S. // Angew. Chem. - 1969. - 81, N 19. - S. 750-751.
105. Ohshiro Y., Mori Y., Minami T., Agawa T. // J. Org. Chem. - 1970. - 35, N 6. - P.2076-2077.
106. Шевчук М.И., Григоренко А.А., Домбровский А.В. // Журн. общ. химии. - 1965. - 35, вып. 12. - С. 2216-2220.
107. Martin D., Niclas H.-J. // Chem. Ber. - 1967. - 100, N 1. - S. 187-195.
108. Bestmann H.J., Pfohl S. // Lieb. Ann. Chem. - 1974. - N 10. - S. 1688-1693.
109. Yoshida H., Ogata T., Inokawa S. // Synthesis. - 1977. - N 9. - P. 626-628.
110. Zbiral E., Berner-Fenz L. // Tetrahedron. - 1968. - 24, N 3. - P. 1363-1376.
111. Ohler E., Zbiral E. // Chem. Ber. - 1980. - 113, N 9. - S. 2852-2867.
112. Bestmann H.J., Schulz H. // Ibid. - 1962. - 95, N 12. - S. 2921-2927.
113. Bestmann H.J., Sena F. // Tetrahedron. - 1965. - 21, N 6. - P. 1373-1381.
114. Bestmann H.J., Schmidt M. // Angew. Chem. - 1987. - 99, N 1. - S. 64-65.
115. Werner E., Zbiral E. // Ibid. - 1967. - 79, N 20. - S. 899.
116. Bestmann H.J., Frey H. // Lieb. Ann. Chem. - 1980. - N 12. - S. 2061-2071; Synthesis. - 1984. - N 3. - S. 243.
117. Bogdanovic B., Koster J.B. // Lieb. Ann. Chem. - 1975. - N 4. - S. 692-700.
118. Bausch B., Bogdanovic B., Druskamp H., Koster J.B. // Ibid. - 1974. - N 10. - S.1625-1633.

- 118а. Bausch B., Bogdanovic B., Druskamp H., Koster J.B. // Synthesis. - 1972. - N 9. - P. 481.
119. Heine H.W., Lowrie G.B., Irving K.C. // J. Org. Chem. - 1970. - 35, N 2. - P.444-447.
120. Несмеянов Н.А., Берман С.Т., Реутов О.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1975. - № 12. - С. 2845.
121. Bestmann H.J., Saalfrank R.W., Snyder J.P. // Chem. Ber. - 1973. - 106, N 8. - S.2601-2609.
122. Bestmann H.J., Saalfrank R., Snyder J.P. // Angew. Chem. - 1969. - 81, N 6. - S. 227-228.
123. Papas J.J., Ganchev E. // J. Org. Chem. - 1966. - 31, N 4. - P. 1287-1289.
124. Несмеянов Н.А., Берман С.Е., Реутов О.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1972. - № 3. - С. 605-606.
125. Shen Y., Qin W. // Synthesis. - 1987. - N 1. - P. 42-43.
126. Boulos L.S., Arsanious M.H.N. // Phosphorus, Sulfur and Silicon. - 1989. - 42, N 1/2. - P. 47-52.
127. Boulos L.S., El-Khosnieh Y.O., Arsanious M.H.N. // Ibid. - 1990. - 47, N 1/2. - P.199-205.
128. Boulos L.S., Arsanious M.H.N. // Phosphorus, Sulfur and Silicon. - 1987. - 28. - P. 23.
129. Teylor E.C., Martin S.F. // J. Amer. Chem. Soc. - 1974. - 96, N 26. - P.8095-8102.
130. Teylor E.C., Martin S.F. // Ibid. - 1972. - 94, N 8. - P. 2874-2875.
131. Teylor E.C., Martin S.F. // Ibid. - 1972. - N 17. - P. 6218-6220.
132. Bogdanovic B., Koster J.B. // Lieb. Ann. Chem. - 1975. - N 4. - S. 692-700.
133. Bausch B., Bogdanovic B., Dreeskamp H., Koster J.B. // Ibid. - 1974. - N 10. - S.1625-1633.
134. McClure J.D. // Tetrahedron Lett. - 1967. - N 25. - P. 2401-2405.
135. Bestmann H.J., Koscharky K.H., Schatzke W. et al. // Lieb. Ann. Chem. - 1981. - N 9. - 1705-1720.
136. Ramirez F., Modon O.P., Smith C.P. // Tetrahedron Lett. - 1965. - N 3. - P.201-205.
137. Ramirez F., Modon O.P., Smith C.P. // Tetrahedron. - 1966. - 22, N 2. - P. 567-582.
138. Hedaya E., Theodoropoulos // Ibid. - 1968. - 24, N 5. - P. 2241-2254.
139. McMurray E., Donovan S.F. // Tetrahedron Lett. - 1977. - N 33. - P. 2869-2872.
140. Пудовик А.Н., Батыева Э.С., Гирфанова Ю.Р., Кондрашина В.З. // Журн. общ. химии. - 1975. - 45, № 12. - С. 2618-2620.
141. Hamada A., Takizawa T. // Tetrahedron Lett. - 1972. - N 18. - P. 1849-1850.
142. Stockel R.F., Megson F., Beachem H.T. // J. Org. Chem. - 1968. - 22, N 12. - P.4395-4397.
143. Howells M.A., Howells R.D., Baenziger N.C., Burton D.J. // J. Amer. Chem. Soc. - 1973. - 93, N 16. - P. 5366-5370.
144. Show M.A., Tebb J.C., Ward R.S., Williams D.H. // J. Chem. Soc. C. - 1967. - N 22. - P. 2442-2446.
145. Show M.A., Tebb J.C. // Ibid. - 1970. - N 1. - P. 5-9.
146. Tebb J.C., Wilson J.F., Griffiths D.V. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. - 1979. - N 9. - P. 2133-2135.
147. Wilson J.F., Tebb J.C. // Ibid. - 1972. - N 21. - P. 2830-2834.
148. Show M.A., Tebb J.C., Ward R.S., Williams D.H. // J. Chem. Soc. - 1970. - N 3. - P. 504-507.
149. Tebb J.C., Wilson J.F., Griffiths D.V. // Ibid. - 1968. - N 22. - P. 2795-2801.
150. Sprenger H.E., Ziegenbein W. // Angew. Chem. - 1965. - 77. - N 22. - S. 1011.
151. Burger K., Fehn J., Alanbauer J., Friedl J. // Ibid. - 1972. - 84, N 6. - S.258-259.
152. Burger K., Meffert A. // Lieb. Ann. Chem. - 1975. - N 2. - S. 316-322.
153. Bestmann H.J., Seng F. // Angew. Chem. - 1962. - 74. - S. 154.
154. Trippett S. // J. Chem. Soc. - 1962. - N 11. - P. 4733-4734.
155. Barluenga L., Lopez F., Palacios F. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. 1. - 1989. - N 12. - P. 2273-2277.

156. Barluenga L., Lopez F., Palacios F. // J. Organometal. Chem. - 1990. - 382, N 1/2. - P. 61-67.
157. Ciganek E. // J. Org. Chem. - 1970. - 35, N 6. - P. 1723-1729.
158. Staudinger H., Meyer J. // Helv. chim. acta. - 1919. - 2. - S. 619-635.
159. Staudinger H., Meyer J. // Ibid. - 1919. - 2. - S. 635-646.
160. Markl G. // Tetrahedron Lett. - 1961. - S. 811-814.
161. Freeman D.H., Lloyd T. // Tetrahedron. - 1974. - 30, N 14. - P. 2257-2264.
162. Cadogan J.F.G., Scott R.J., Wilson N.H. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. - 1974. - N 19. - P. 902-903.
163. Freeman B.H., Leoya D., Singer M.I.C. // Tetrahedron. - 1974. - 30, N 1. - P. 211-216.
164. Hadjirapoglou L., Varouglis A. // Synthesis. - 1988. - N 11. - P. 913-915.
165. Walenfels K., Friedrich K., Rieser J. // Lieb. Ann. Chem. - 1976. - N 4. - S. 655-665.
166. Diefenbach H., Ringsdorf H., Wilhelms R.E. // J. Polymer. Sci. - 1967. - 5, N 11. - P. 1039-1042.
167. Horner L., Oediger H. // Chem. Ber. - 1958. - 91, N 2. - S. 437-442.
168. Papas J.J., Gancher E. // J. Heterocycl. Chem. - 1969. - 6, N 2. - P. 265-268.
169. Пат. 74.110.650 (Jap. Kokai). C.A. 1975. 82. 139691.
170. Джонсон А. // Химия иллюдов. - М: Мир. - 1969. - С. 1-143.
171. Schmidbaur H., Schern H.P., Schubert U. // Chem. Ber. - 1978. - 111, N 2. - S. 764-769.
172. Bestmann H.J., Pfuller H. // Angew. Chem. - 1972. - 84, N 11. - S. 528-530.
173. Schmidbaur H., Blaschke G., Koshler F.H. // Z. Naturforsch. - 1977. - 32b. - S. 757.
174. Schmidbaur H., Schnatterer S. // Chem. Ber. - 1983. - 111, N 5. - S. 1947-1954.
175. Heidenreich F., Molbach A., Wilke G. et al. // Isr. J. Chem. - 1972. - 10, N 2. - P. 293-319.
176. Maercker A., Bata B., Jung R. // Main group Met. Chem. - 1987. - 10, N 1. - P. 11-17; C.A. - 1988. - 109. - P. 231151.
177. Nagao Y., Shima K., Sakurai H. // Bul. Chem. Jap. - 1970. - 43, N 6. - P. 1885-1889.
178. LeSilva R.R., Toscono V.G., Keiss R.G. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. - 1973. - N 16. - P. 567-568.
179. Tschesche H. // Chem. Ber. - 1965. - 98, N 10. - S. 3318-3323.
180. Alemagna A., Del Buttero P., Licandro E. et al. // Tetrahedron. - 1985. - 41, N 12. - P. 2503-2511.
181. Alemagna A., Del Buttero P., Licandro E. et al. // Ibid. - 1985. - 41, N 16. - P. 3321-3330.
182. Wittig G., Eggers H., Duffner P. // Lieb. Ann. Chem. - 1958. - 619. - S. 10-27.
183. Gouch S.T.D., Trippett S. // J. Chem. Soc. - 1962. - N 6. - P. 2333-2337.
184. Gouch S.T.D., Trippett S. // Ibid. - 1964. - N 1. - P. 543-544.
185. Chopard P.A., Searle R.J.G., Devitt F.H. // J. Org. Chem. - 1965. - 30, N 4. - P. 1015-1019.
186. Markl G. // Chem. Ber. - 1961. - 94, N 11. - P. 3005-3010.
187. Bestmann H.J., Geismann C. // Lieb. Ann. Chem. - 1977. - N 2. - S. 282-287.
188. Huang Y.Z., Shen Y., Ding W., Zheng J. // Tetrahedron Lett. - 1981. - 22, N 52. - P. 5283-5284.
189. Braga A.L., Comasseto J.V., Petragani N. // Ibid. - 1984. - 25, N 11. - P. 1111-1114.
190. Braga A.L., Comasseto J.V., Petragani N. // Synthesis. - 1984. - N 3. - P. 240.
191. Kobayashi Y., Yamashita T., Takahashi K. et al. // Tetrahedron Lett. - 1982. - 23, N 3. - P. 343-344.
192. Yadla R., Rao J.M. // Indian J. Chem. Soc. B. - 1988. - 27, N 12. - P. 1125-1127.
193. Rehman H., Rao J.M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. - 1987. - 17, N 9. - P. 1119-1128.
194. Rehman H., Rao J.M. // Tetrahedron. - 1987. - 43, N 22. - P. 5335-5340.
195. Лустван В.Н., Стасюк А.Р., Куреан А.Н. // Журн. общ. химии. - 1987. - 57, № 7. - С. 1534-1540.
196. Shen Y., Qin W. // Synthesis. - 1987. - N 1. - P. 42-43.
197. Shen Y., Zheng J. // J. Fluor. Chem. - 1987. - 35, N 3. - P. 513-521.
198. Xin Y., Wu X., Shen Y. // Ibid. - 1988. - 40, N 1. - P. 15-22.
199. Aitken R.A., Aitken J.I. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. - 1985. - N 16. - P. 1140-1141.
200. Ding W., Zhang P., Cao W. // Tetrahedron Lett. - 1987. - 28, N 1. - P. 81-82.
201. Le Roux J., Le Corre M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. - 1989. - N 19. - P. 1464-1465.
202. Bestmann H.J., Schaper W. // Tetrahedron Lett. - 1979. - 20, N 3. - P. 243-244.
203. Herconet A., Le Corre M. // Tetrahedron. - 1981. - 37, N 30. - P. 2855-2858.
204. Herconet A., Le Corre M. // Ibid. - 1981. - 37, N 16. - P. 2867-2873.
205. Bestmann H.J., Kisielowski L., Distler W. // Angew. Chem. - 1976. - 88, N 9. - S. 297-298.
206. Bestmann H.J., Arnsen R., Wagner H. // Chem. Ber. - 1969. - 102, N 7. - S. 2259-2269.
207. Bestmann H.J., Kratzer O. // Ibid. - 1963. - 96, N 7. - S. 1899-1908.
208. Ramirez F., Mirra R.B., Desai M.B. // J. Amer. Chem. Soc. - 1960. - 82, N 21. - P. 5763-5764.
209. Jefford C.W., Barchietto G. // Tetrahedron Lett. - 1977. - N 51. - P. 4531-4534.
210. Kawamoto Y., Sugimura Y., Kishida Y. // Ibid. - 1973. - N 11. - P. 877-880.
211. Bestmann H.J. // Angew. Chem. - 1960. - 72, N 1. - S. 34.
212. Zbiral E., Rosberger M. // Tetrahedron. - 1968. - 24, N 6. - P. 2419-2423.
213. Nurrenbach A., Paust J., Pommer H. et al. // Lieb. Ann. Chem. - 1977. - N 7. - S. 1146-1159.
214. Топочко А.Ф., Мезара У.В., Зыкова Л.В., Шефчук М.И. // Журн. общ. химии. - 1975. - 45, № 10. - С. 2150-2154.
215. Akasaka T., Sato R., Ando W. // J. Amer. Chem. Soc. - 1985. - 107, N 19. - P. 5539-5540.
216. Ramirez F., Mirra R.B., Desai M.B. // Ibid. - 1960. - 82, N 21. - P. 5763-5764.
217. Wassermann H.H., Kotello V.M., Williams D.R., Benbow J.W. // J. Org. Chem. - 1989. - 54, N 12. - P. 2785-2786.
218. Denney D.B., Smith L.S., Song J. et al. // Ibid. - 1963. - 28, N 3. - P. 778-780.
219. Denney D.B., Smith L.S. // J. Amer. Chem. Soc. - 1960. - 82, N 9. - P. 2396.
220. Murray R.M., Kaplan M.L. // Ibid. - 1969. - 91, N 19. - P. 5358-5364.
221. Ricci A., Fiorenze M., Degl'Innocenti et al. // Angew. Chem. - 1985. - 97, N 12. - S. 1068-1069.
222. Davis F.A., Chattopadhyay S., Towson J.C. et al. // J. Org. Chem. - 1988. - 53, N 9. - P. 2087-2089.
223. Davis F., Chen B.C. // Ibid. - 1990. - 55, N 1. - P. 360-363.
224. Bestmann H.J., Haberlein H., Wagner H. // Chem. Ber. - 1966. - 99, N 9. - S. 2848-2854.
225. Pommer H., Thieme P.C. // Top. Curr. Chem. - 1983. - 109. - P. 165-188.
226. Bestmann H.J. // Proc. Symp. Karachi, Pakistan. - 1988. - 4. - P. 553-578.
227. Shonberg A., Brosowski K.H., Singer E. // Chem. Ber. - 1962. - 95, N 9. - S. 2144-2154.
228. Tokunaga H., Akiba K., Inamoto N. // Bul. Chem. Soc. Jap. - 1972. - 45, N 2. - P. 506-509.
229. Magerlein N., Meyer G. // Chem. Ber. - 1970. - 103, N 9. - S. 2995-2997.
230. Erker G., Hock R., Nolte R. // J. Amer. Chem. Soc. - 1988. - 110, N 2. - S. 624-625.
231. Okula K., Sakata J., Tachibana Y. // Tetrahedron Lett. - 1987. - 28, N 52. - P. 6649-6652.
232. Erker G., Hock R., Kruger C. et al. // Angew. Chem. - 1990. - 102, N 9. - S. 1082-1084.

233. Van der Werf C.A., McEwen W.E., Zanger M. // J. Amer. Chem. Soc. - 1959. - 81. - P. 3806.
234. Schlosser M. // Angew. Chem. - 1962. - 74, N 8. - S. 291.
235. Ramirez F., Dershowitz S. // J. Org. Chem. - 1957. - 22, N 1. - P. 41-45.
236. Schnell A., Dawber J.G., Tebby J.C. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. II. - 1976. - N 6. - P. 633-636.
237. Aksnes G., Songstad J. // Acta Chem. scand. - 1962. - 16, N 6. - P. 1426-1432.
238. Chopard P.A., Searle R.J.G., Devitt F.H. // J. Org. Chem. - 1965. - 30, N 3. - P. 1015-1019.
239. Bestmann H.J., Graf G., Hartung H. // Lieb. Ann. Chem. - 1967. - 706. - S. 68-74.
240. Schwartz M., Oliver J.E., Sonnet P.E. // J. Org. Chem. - 1975. - 40, N 16. - P. 2410-2411.
241. Staab H.A., Sommer N. // Angew. Chem. - 1966. - 74, N 8. - S. 294.
242. Bestmann H.J., Schulz H. // Chem. Ber. - 1962. - 95, N 11. - S. 2921-2927.
243. Zbiral E. // Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis // Ed by J.I.Q. Cadogan. - London; New York: Acad. Press. - 1979. - P. 223-268.
244. Becker K.B. // Tetrahedron. - 1980. - 36, N 12. - P. 1717-1745.
245. Uijtewaal A.P., Jonkers F.L., Van der Gen A. // Tetrahedron Lett. - 1975. - N 17. - P. 1439-1442.
246. Bestmann H.J., Hartl R., Haberlein H. // Lieb. Ann. Chem. - 1968. - 718. - S. 33-49.
247. Herconet A., Le Corre M. // Tetrahedron. - 1977. - 33, N 1. - P. 33-37.
248. Eylesc T., Trippett S. // J. Chem. Soc. C. - 1966. - N 1. - P. 67-71.
249. Schmidbaur H., Blaschke G., Zimmergasser B., Schubert U. // Chem. Ber. - 1980. - 113, N 4. - S. 1612-1622.
250. Schier A., Schmidbaur H. // Chem. Ber. - 1984. - 117, N 7. - S. 2314-2321.
251. Schmidbaur H., Schier A., Frazao C.M.F., Muller G. // J. Amer. Chem. Soc. - 1986. - 108, N 5. - P. 976-982.
252. Bestmann H.J., Haberlein H., Eisele W. // Chem. Ber. - 1966. - 99, N 1. - S. 28-34.
253. Bestmann H.J., Kranz E. // Ibid. - 1972. - 105, N 6. - S. 2098-2099.
254. Schmidbaur H., Scherm H.P. // Ibid. - 1977. - 110, N 4. - S. 1576-1585.
255. Zbiral E. // Synthesis. - 1974. - N 11. - P. 775-797.
256. Bestmann H.J., Heid H.A. // Angew. Chem. - 1971. - 83, N 9. - S. 329-331.
257. Baldwin J.E., Fleming R.H. // J. Amer. Chem. Soc. - 1972. - 94, N 6. - P. 2140-2142.
258. Bestmann H.J., Both W. // Chem. Ber. - 1974. - 104, N 9. - S. 2926-2930.
259. Schier A., Schmidbaur H. // Ibid. - 1984. - 117, N 7. - S. 2314-2321.
260. Schmidbaur H., Schier A. // Ibid. - 1981. - 114, N 10. - S. 3385-3394.
261. Bestmann H.J., Krauz E. // Ibid. - 1969. - 102, N 6. - S. 1802-1815.
262. Herconet A., Le Corre M. // Tetrahedron Lett. - 1974. - N 29. - P. 2491-2492.
263. Herconet A., Le Corre M. // Tetrahedron. - 1977. - 39. - P. 33.
264. Bestmann H.J., Dornauer H., Rostock K. // Chem. Ber. - 1970. - 103, N 3. - S. 685-693.
265. Bestmann H.J., Haberlein H., Pils I. // Tetrahedron. - 1964. - 20, N 9. - P. 2079-2090.
266. Bestmann H.J., Grat G., Hartung H. // Lieb. Ann. Chem. - 1987. - 706. - S. 68.
267. Pettit G.R., Green B., Das Gupta A.K. et al. // J. Org. Chem. - 1970. - 35, N 5. - P. 1381-1384.
268. Bestmann H.J., Dornauer H., Rostock K. // Lieb. Ann. Chem. - 1970. - 735. - S. 52-55.
269. Wheaton G.A., Burton D.J. // J. Org. Chem. - 1983. - 48, N 7. - P. 917-927.
270. Ito Y., Okano H., Oda R. // Tetrahedron. - 1966. - 22, N 8. - P. 2615-2619.
271. Garst H.E., Spencer T.A. // J. Org. Chem. - 1983. - 48, N 14. - P. 2442-2443.
272. Bestmann H.J., Schmid G., Oechsner H., Ermann // Chem. Ber. - 1984. - 117, N 4. - S. 1561-1571.
273. Strandtman M., Cohen H.P., Puchalski C., Shavel Jr.J. // J. Org. Chem. - 1968. - 33, N 11. - P. 4306-4309.
274. Yoshida H., Matsuura H., Ogata T., Inokawa S. // Bull. Chem. Soc. Jap. - 1975. - 46, N 10. - P. 2907-2910.
275. Ohler E., Zbiral E. // Chem. Ber. - 1980. - 113, N 9. - S. 2852-2867.
276. Bestmann H.J., Saaltrank R.W., Snyder J.P. // Ibid. - 1973. - 106, N 8. - S. 2601-2609.
277. Bestmann H.J., Vostrowsky O. // Pestycydy. - 1990. - N 1. - P. 45-64.
- 277a. Bestmann H.J., Kumar K. // Angew. Chem. - 1983. - 95, N 2. - S. 154.
278. Bestmann H.J., Graf F., Hartung H. et al. // Chem. Ber. - 1970. - 103, N 9. - S. 2794-2801.
279. Abell A.D., Morris K.B., Litten J.C. // J. Org. Chem. - 1990. - 55, N 18. - P. 5217-5221.
280. Bestmann H.J., Tomoskozi // Tetrahedron. - 1968. - 24, N 8. - P. 3299-3319.
281. Buzzetti F., Barbugian N., Gandolti C.A. // Tetrahedron Lett. - 1983. - 24, N 24. - P. 2505-2508.
282. Bestmann H.J., Kunstmann R., Schultz H. // Lieb. Ann. Chem. - 1966. - 699. - S. 33-35.
283. Bestmann H.J., Moenius Th. // Angew. Chem. - 1986. - 98, N 11. - S. 1007-1008.
284. Bestmann H.J., Schade G., Luttk H., Moenius Th. // Chem. Ber. - 1985. - 118, N 7. - S. 2640-2658.
285. Johnson C.R., Dennick T.D. // J. Amer. Chem. Soc. - 1986. - 108, N 18. - P. 5655-5656.
286. Zbiral E. // Synthesis. - 1974. - N 9. - P. 775-797.
287. Bestmann H.J., Seng F. // Angew. Chem. - 1962. - 74, N 4. - S. 154.
288. Labuschagne A.J.H., Schneider D.F. // Tetrahedron Lett. - 1983. - 24, N 7. - P. 743-744.
289. Dauben W.G., Kozikowski A.P. // Ibid. - 1976. - N 33. - P. 3711-3734.
290. Wanner M.J., Koomen D.J. // Synthesis. - 1988. - N 4. - P. 325-327.
291. Asunskis J., Schechter H. // J. Org. Chem. - 1988. - 33, N 3. - P. 1164-1168.
292. Connor D. T., von Strandtmann M. // Ibid. - 1973. - 38, N 5. - P. 1047-1049.
293. Trippett S. // J. Chem. Soc. - 1962. - N 11. - P. 4733-4734.
294. Buono J.P., Pfeiffer G., Guillemonat A. // Compt. Rend. - 1970. - 271, N 17. - P. 937-943.
295. Freeman J.P. // Chem. and Ind. - 1959. - P. 1254-1255.
296. Ciganek E. // J. Org. Chem. - 1970. - 35, N 11. - P. 3631-3636.
297. Bestmann H.J. // Angew. Chem. - 1965. - 77, N 19. - S. 850-858.
298. Freeman J.P. // J. Org. Chem. - 1966. - 31, N 2. - P. 538-541.
299. Devos M.J., Denis J.N., Kriet A. // Tetrahedron Lett. - 1978. - N 21. - P. 1847-1850.
300. Grieco P.A., Finkelhor R.S. // Ibid. - 1972. - N 36. - P. 3781-3783.
301. Mechoulam R., Sondheimer F. // J. Amer. Chem. Soc. - 1958. - 80, N 16. - P. 4386-4388.
302. Bestmann H.J., Denzel Th., Kunstmann R., Lengyel J. // Tetrahedron Lett. - 1968. - N 24. - P. 2895-2898.
303. Sevrin M., Hevesi L., Kriet A. // Ibid. - 1976. - N 43. - P. 3915-3918.
304. Devos M.D., Hevesi L., Bayet P., Kriet A. // Ibid. - P. 3911-3914.
305. Devos M.J., Kriet A. // Ibid. - 1979. - N 17. - P. 1511-1514.
306. Devos M.J., Kriet A. // Ibid. - P. 1515-1518.
307. Minami T., Yamanouchi T., Tokumasu S., Hirao J. // Bul. Chem. Soc. Jap. - 1984. - 57. - P. 2127-2134.
308. Bestmann H.J., Schmidt M., Schobert R. // Angew. Chem. - 1985. - 97, N 5. - S. 428-429.
309. Menske R., Gosselck J. // Tetrahedron Lett. - 1971. - N 23. - P. 2097-2100.
310. Connor D.T., Strandtmann von M. // J. Org. Chem. - 1973. - 38, N 5. - P. 1047-1049.

311. Asunskis J., Schechter H. // *Ibid.* - 1968. - 33, N 3. - P. 1164-1168.
312. Bestmann H.J., Morper H. // *Angew. Chem.* - 1967. - 79, N 12. - S. 578-579.
313. Ipaktschi J., Saadatmandi A. // *Lieb. Ann. Chem.* - 1984. - N 12. - S. 1989-1993.
314. Dauben W.G., Hart D.J., Ipaktschi J., Kozikowski A.P. // *Tetrahedron Lett.* - 1973. - 30, N 44. - P. 4425-4428.
315. Dauben W.G., Kozikowski A.P. // *Ibid.* - 1973. - N 38. - P. 3711-3734.
316. Dauben W.G., Kozikowski A.P. // *Ibid.* - 1971. - N 23. - P. 2097-2100.
317. Neff J.R., Grutzmacher R.R., Nordlander J.E. // *J. Org. Chem.* - 1974. - 39, N 26. - P. 3814-3819.
318. Broquet C. // *Tetrahedron.* - 1974. - 31, N 10. - P. 1331-1334.
319. Pietrusiewicz K.M., Monkiewicz J. // *J. Org. Chem.* - 1983. - 48, N 6. - P. 788-790.
320. Moornoff C.M., Schneider D.F. // *Tetrahedron Lett.* - 1987. - 28, N 4. - P. 4721-4724.
321. Strzelecka H., Dupre M., Simalty H. // *Ibid.* - 1971. - N 7. - P. 617-620.
322. Simalty M., Strzelecka H., Dupre M.M. // *Compte rendu.* - 1968. - 266. - P. 1306-1309.
323. Dupre M.M., Strzelecka H. // *Ibid.* - 1972. - 274. - P. 1091-1094.
324. Strzelecka H. // *Ann. Chem.* - 1966. - 1, N 5/6. - P. 201-220.
325. Fleisch W., Gesing E.R.F. // *Chem. Ber.* - 1981. - 114, N 9. - S. 3146-3153.
326. Trippett S. // *J. Chem. Soc.* - 1962. - N 11. - P. 4733-4734.
327. Hendrickson J.B. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1961. - 83, N 8. - P. 2018.
328. Bestmann H.J., Rothe O. // *Angew. Chem.* - 1964. - 76, N 13. - S. 569.
329. Brown G.W., Cookson R.C., Stevens J.D. // *Tetrahedron Lett.* - 1964. - N 20. - P. 1263-1266.
330. Brown G.W. // *J. Chem. Soc. C.* - 1967. - N 20. - P. 2018-2021.
331. Barluenge J., Lopez F., Palacios F. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* - 1986. - N 21. - P. 1574-1575.
332. Barluenge J., Lopez F., Palacios F. // *Tetrahedron Lett.* - 1988. - 29, N 3. - P. 381-384.
333. Labuschagne A.J., Schneider D.F. // *Ibid.* - 1983. - 24, N 7. - P. 743-744.
334. Labuschagne A.J., Schneider D.F. // *Ibid.* - 1982. - 23, N 40. - P. 4135-4138.
335. Barluenge J., Lopez F., Palacios F. // *J. Organometal. Chem.* - 1990. - 382, N 1/2. - P. 61-67.
336. Barluenge J., Lopez F., Palacios F. // *J. Chem. Soc. Pt. I.* - 1989. - N 12. - P. 2273-2277.
337. Ding W., Zhang P. // *Tetrahedron Lett.* - 1987. - 28, N 1. - P. 81-82.
338. Ding W., Wei J., Pu J. // *Youi Huaxue.* - 1987. - N 1. - S. 59-61; *C.A.* - 1987. - 107. - P. 198-493.
339. Ding W., Pu J., Zhang P. // *Ibid.* - N 6. - P. 435-440 *C.A.* - 1988. - 109. - P. 190495.
340. Bestmann H.J., Kisielowski L. // *Tetrahedron Lett.* - 1990. - 31, N 23. - P. 3301-3304.
341. Bestmann H.J., Zimmermann R. // *Fortschr. chem. Forsch.* - 1971. - N 20. - S. 103.
342. Bestmann H.J., Zimmermann R. // *Chem. Ber.* - 1968. - 101, N 5. - S. 2185.
343. Ciganek E. // *J. Org. Chem.* - 1970. - 35, N 11. - P. 3631-3636.
344. Trabelsi H., Rocwier E., Cambon A. // *J. Fluor. Chem.* - 1986. - 31, N 3. - P. 351-355.
345. Trabelsi H., Bollens E., Rocwier E., Cambon A. // *Ibid.* - 34, N 2. - P. 265-269.
346. Trabelsi H., Bollens E., Cambon A. // *Synthesis.* - 1990. - N 7. - P. 623-627.
347. Barnhardt R.G., McEwen W.E. // *J. Chem. Soc.* - 1967. - 89, N 26. - P. 7010-7014.
348. Blade-Font A., McEwen W.E., Van der Wert C.A. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1960. - 82, N 10. - P. 2646.
349. Cadrean C., Foucaud A. // *Tetrahedron Lett.* - 1974. - N 48. - P. 4243-4246.
350. Cadrean C., Foucaud A. // *Tetrahedron.* - 1977. - 33, N 10. - P. 1273-1278.
351. Bestmann H.J., Seng F. // *Ibid.* - 1965. - 21, N 4/6. - P. 1373-1381.
352. Ohshiro Y., Mori Y. et al. // *J. Org. Chem.* - 1970. - 35, N 5/6. - P. 2076.
353. Rundel W., Kastner P. // *Lieb. Ann. Chem.* - 1965. - 686. - S. 88-91.
354. Schonberg A., Brosowski K.H. // *Chem. Ber.* - 1959. - 92, N 10. - S. 2602-2605.

355. Nurrenbach A., Pommer H. // *Lieb. Ann. Chem.* - 1969. - 721. - S. 34-42.
356. Senga K., Kanagawa H., Nishigaki S. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* - 1976. - N 15. - P. 588.
357. Senga K., Kanagawa H., Nishigaki S. // *Ibid.* - 1976. - N 4. - P. 155-156.
358. Argyropoulos N.G., Gallos J.K., Nicolaidis D.N. // *Tetrahedron.* - 1986. - 42, N 13. - P. 3631-3636.
359. Schollkopf U. // *Angew. Chem.* - 1959. - 71, N 8. - S. 260-273.
360. Hartke K., Kumar A., Koster J. // *Lieb. Ann. Chem.* - 1983. - N 2. - S. 267-273.
361. Krapcho A.P., Silvon M.P., Flanders S.D. // *Tetrahedron Lett.* - 1974. - N 43. - P. 3817-3820.
362. Saito T., Motoki S. // *J. Org. Chem.* - 1977. - 42, N 24. - P. 3922-3925.
363. Saito T., Nakone M., Watanabe T. et al. // *Bul. Chem. Soc. Jap.* - 1985. - 58, N 10. - P. 2882-2888.
364. Bestmann H.J., Denzel Th., Kunstmann R., Lengyel J. // *Tetrahedron Lett.* - 1968. - 24. - P. 2895-2898.
365. Wulff J., Huisgen R. // *Chem. Ber.* - 1969. - 102, N 6. - S. 1841-1847.
366. Schmidbaur H., Holl P. // *Ibid.* - 1970. - 112. - S. 501-509.
367. Turcant A., Le Corre M. // *Tetrahedron Lett.* - 1976. - N 16. - P. 1277-1280.
368. Turcant A., Le Corre M. // *Ibid.* - 1977. - N 9. - P. 789-792.
369. Salmond W.G., Barta M.A., Havens I.L. // *J. Org. Chem.* - 1978. - 43, N 4. - P. 790-792.
370. Maryanoff B.E., Reitz A.B., Duhl-Enswiller B.A. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1985. - 107, N 1. - P. 217-226.
371. Maryanoff B.E., Reitz A.B. // *Chem. Ber.* - 1989. - 89, N 4. - P. 863-927.
372. Buss A.D., Grewes N., Levin D. et al. // *Tetrahedron Lett.* - 1984. - 25, N 3. - P. 357-360.
373. Hands A.R., Mercer A.L.H. // *J. Chem. Soc. C.* - 1968. - N 19. - P. 2448-2452.
374. Schweizer E.E., Greasy W.S. // *J. Org. Chem.* - 1971. - 36, N 16. - P. 2379-2381.
375. Denney D.B., Vill J.J., Boskin M.J. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1962. - 84, N 19. - P. 3944-3946.
376. McEwen W.E., Wolf A.P. // *Ibid.* - 1962. - 84, N 4. - P. 676-677.
377. Inouye Y., Sugita T., Walborsky H.M. // *Tetrahedron.* - 1964. - 20, N 7. - P. 1695-1699.
378. McEwen W.E., Wolf A.P., Van der Werf C.A. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1967. - 89, N 25. - P. 6685-6691.
379. McEwen W.E., Blade-Font A., Van der Werf C.A. // *Ibid.* - 1962. - 84, N 4. - P. 677-679.
380. Zbiral E. // *Monatsh.* - 1963. - 94, N 5. - S. 78-80.
381. Forcellese M.L., Calvitti S., Camerini E. et al. // *J. Org. Chem.* - 1985. - 50, N 12. - P. 2191-2193.
382. Okuma K., Yamasaki Y., Komiya T., Kadera Y. // *Chem. Lett.* - 1987. - P. 357-360.
383. Kise H., Arase Y., Shiraishi S. et al. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* - 1976. - N 4. - P. 299-300.
384. Bestmann H.J., Hlinger M.E., Saalfrank R.W. // *Lieb. Ann. Chem.* - 1977. - N 2. - S. 276-281.
385. Henrick C.A., Bohme E., Edwards J.A., Fried J.H. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1968. - 90, N 21. - P. 5926-5927.
386. Heine H.W., Lowrie H.B., Irving R.C. // *J. Org. Chem.* - 1970. - 35, N 2. - P. 444-447.
387. L'abber G., Stappen P.V., Dekerk J.-P. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* - 1982. - N 14. - P. 784-785.
388. Kasheres A., Joussef A. C. et al. // *Tetrahedron Lett.* - 1983. - 24, N 17. - P. 1837.
389. Vaultier M., Danion-Bougot R., Danion D. et al. // *Bul. Soc. Chim. France.* - 1976. - N 9/10. - P. 1537-1540.

390. Texier F., Carrie R. // *Tetrahedron Lett.* - 1971. - N 44. - P. 4163-4166.
391. Danion-Bougout R., Danion D., Hamelin T., Carvice R. // *Compt. rendus.* - 1973. - 277. - P. 1041-1044.
392. Wulff J., Huisgen R. // *Angew. Chem.* - 1967. - 79, N 10. - S. 472-473.
393. Huisgen R., Wulff J. // *Chem. Ber.* - 1969. - 102, N 3. - S. 746-754.
394. Sohn M.B. // *Tetrahedron Lett.* - 1972. - N 1. - P. 53-56.
395. Ykman P., L'abbe G., Smets G. // *Tetrahedron.* - 1971. - 27, N 4. - P. 845-849.
396. L'abbe G., Ykman P., Smets G. // *Ibid.* - 1969. - 25, N 22. - P. 5421-5426.
397. Fujita T., Koshimizu K., Mitsui T. // *Ibid.* - 1966. - 22, N 5/7. - P. 1587.
398. Harvey G.R. // *J. Org. Chem.* - 1966. - 31, N 5. - P. 1587-1590.
399. Schollkopf U., Markusch P. // *Lieb. Ann. Chem.* - 1971. - 753. - S. 143-150.
400. Ykman P., L'abbe G. // *Tetrahedron.* - 1971. - 27, N 4. - P. 845-849.
401. Ykman P., L'abbe G., Smets G. // *Tetrahedron Lett.* - 1970. - N 60. - P. 5225-5228.
402. L'abbe G., Bestmann H.J. // *Ibid.* - 1969. - N 2. - P. 63-65.
403. Ykman P., L'abbe G., Smets G. // *Ibid.* - 1970. - N 60. - P. 5225-5228.
404. Ykman P., L'abbe G., Smets G. // *Tetrahedron.* - 1973. - 23, N 1. - P. 195-198.
405. Ykman P., L'abbe G., Smets G. // *Ibid.* - 1971. - 27, N 22. - P. 5623-5629.
406. Ykman P., L'abbe G., Smets G. // *J. Org. Chem.* - 1972. - 37, N 21. - P. 3212-3216.
407. Ohler E., Zbiral E. // *Chem. Ber.* - 1980. - 113, N 6. - S. 2326-2331.
408. Regitz M., Tawfik A.E.M., Heydt H. // *Synthesis.* - 1979. - N 10. - P. 805-807.
409. Regitz M., Tawfik A.E.M., Heydt H. // *Lieb. Ann. Chem.* - 1981. - N 10. - S. 1865-1878.
410. Hoffmann H. // *Chem. Ber.* - 1962. - 95, N 10. - S. 2563-2566.
411. Markl G. // *Tetrahedron Lett.* - 1961. - N 3. - P. 811-814.
412. Bestmann H.J., Kunstmann R. // *Chem. Ber.* - 1969. - 102, N 6. - S. 1816-1832.
413. Huisgen R., Wulff J. // *Ibid.* - 1969. - 102, N 5. - S. 1833-1840.
414. Huisgen R., Wulff J. // *Tetrahedron Lett.* - 1967. - N 10. - P. 917-920.
415. Gandiano G., Mondelli R., Ponti P.P. et al. // *J. Org. Chem.* - 1968. - 33, N 12. - P. 4431-4438.
416. Bestmann H.J. // *Bul. Soc. Chim. Belg.* - 1981. - 90, N 6. - P. 519-533.
417. Bestmann H.J., Kunstmann R. // *Angew. Chem.* - 1966. - 78, N 11. - S. 1059-1060.
418. Шевчук М.И., Шнак С.Т., Домбровский А.В. // *Журн. общ. химии.* - 1975. - 45, N 12. - С. 2609-2614.
419. Zbiral E. // *Organophosphorus Reagents In Organic Synthesis* / Ed by J.I.G. Cadogan. - London; New York: Acad. Press, 1979. - P. 223-268.
420. Степанов Н.А., Чистоклетов В.Н. // *Докл. АН СССР.* - 1975. - 220, N 1. - С. 127-130.
421. Косовцев В.В., Чистоклетов В.Н., Петров А.А. // *Журн. общ. химии.* - 1970. - 40, N 9. - С. 2132-2133.
422. Комотопова С.П., Чистоклетов В.Н., Петров А.А. // *Там же.* - 1972. - 42, N 11. - С. 2412-2415.
423. Dalla Croce P., Buttero P.D. et al. // *Synthesis.* - 1979. - N 4. - P. 299-300.
424. Dalla Croce P., Pocar D. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. 1.* - 1976. - N 6. - P. 619-620.

К главе 2

1. Staudinger H., Meyer J. // *Helv. Chim. Acta.* - 1919. - N 2. - S. 619-624.
2. Staudinger H., Braunholtz B.H. // *Ibid.* - 1921. - 4. - S. 897-900.
3. Wittig G., Geissler G. // *Lieb. Ann. Chem.* - 1953. - 580. - S. 44-57.
4. Wittig G. // *Angew. Chem.* - 1956. - 68, N 16. - S. 505-508.
5. Wittig G. // *Pure and Appl. Chem.* - 1964. - 9, N 2. - P. 245.
6. Wittig G., Schollkopf U. // *Chem. Ber.* - 1954. - 87, N 9. - S. 1318-1331.

7. Schlosser M., Christmann K.F. // *Angew. Chem.* - 1964. - 76, N 15. - S. 683.
8. Джонсон А. // *Химия илидов.* - М.: Мир, 1969. - С. 144-208.
9. Hoffmann H., Horner L., Hassel G. // *Chem. Ber.* - 1958. - 91, N 1. S. 58-60.
10. Horner L., Hoffmann H., Wippl H.G. et al. // *Ibid.* - 1958. - 91, N 1. - S. 52-57.
11. Ramirez F., Levy S. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1957. - 79, N 1. - P. 67-69.
12. Johnson A.W. // *J. Org. Chem.* - 1959. - 24, N 2. - P. 282-284.
13. Sagasawa S., Matsuo H. // *Chem. Pharm. Bull.* - 1960. - 8. - P. 819.
14. Johnson A.W., La Count R.B. // *Tetrahedron.* - 1960. - 9, N 1/2. - P. 130-138.
15. Wittig G., Rieber M. // *Lieb. Ann. Chem.* - 1949. - 562. - S. 177.
16. Wittig G., Weigmann H.D., Schlosser M. // *Chem. Ber.* - 1961. - 94, N 3. - S. 676-689.
17. Trippett S., Walker D.M. // *J. Chem. Soc.* - 1961. - N 3. - P. 1266-1272.
18. Trippett S., Walker D.M. // *Chem. and Ind.* - 1960. - N 2. - P. 933-934.
19. Колодяжный О.И. // *Успехи химии.* - 1991. - 50, N 4. - С. 799-834.
20. Nader F.W., Brecht A., Kreisz S. // *Chem. Ber.* - 1986. - 119, N 4. - S. 1196-1207.
- 20a. Nader F.W., Brecht A. // *Angew. Chem.* - 1986. - 98, N 1. - S. 105-106.
21. Hamlet Z., Barker W.D. // *Synthesis.* - 1970. - N 10. - P. 543-544.
22. Орлов В.Ю., Лебедев С.А., Пономарев С.В., Луценко И.Ф. // *Журн. общ. химии.* - 1975. - 45, N 3. - С. 708-709.
23. Johnson A.W., La Count R.B. // *Tetrahedron.* - 1960. - 9, N 1. - P. 130-138.
24. Goetz H., Nerdel F., Michaelis H. // *Naturwissenschaften.* - 1963. - 50, N 14. - S. 496-497.
25. Speziale A.J., Bissing D.E. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1963. - 85. - P. 3878-3884.
26. Corey E.J., Kang J. // *Ibid.* - 1982. - 104, N 17. - P. 4724.
27. Aitken R., Tham G.L. // *Synthesis.* - 1989. - N 12. - P. 958-959.
28. Le Corre M. // *Bull. Soc. Chim. Fr.* - 1974. - N 9/10. - P. 2005-2008.
29. Bestmann H.J., Rostock K., Dornauer H. // *Angew. Chem.* - 1966. - 78, N 6. - S. 335.
30. Begue J.P., Mesureur D. // *J. Fluor. Chem.* - 1988. - 39, N 2. - S. 271-282.
31. Subramanyan V., Silver E.H., Soloway A.H. // *J. Org. Chem.* - 1976. - 41, N 7. - P. 1272-1273.
32. Begue J.P., Mesureur D. // *Synthesis.* - 1989. - N 4. - P. 309-312.
33. Bazureau J.P., Le Roux J., Le Corre M. // *Tetrahedron Lett.* - 1988. - 29, N 16. - P. 1912-1921.
34. Bazureau J.P., Person D., Le Corre M. // *Ibid.* - 1989. - 30, N 23. - P. 3065-3068.
35. Flitsch W., Peters H. // *Ibid.* - 1969. - N 15. - P. 1161-1162.
36. Flitsch W., Schindler S.R. // *Synthesis.* - 1975. - 1, N 11. P. 685-700.
37. Flitsch W., Pandl K., Rubkamp P. // *Lieb. Ann. Chem.* - 1983. - N 4. - S. 529-534.
38. Flitsch W., Hohenhorst M. // *Ibid.* - 1990. - N 4. - S. 397-398.
39. Flitsch W., Hampel K., Hohenhorst M. // *Tetrahedron Lett.* - 1987. - 28, N 38. - P. 4395-4396.
40. Abell A.D., Massy-Westropp R.A. // *Aust. J. Chem.* - 1982. - 35. - P. 2077-2081.
41. Chopard O.A., Hudson R.F., Searle R.J.G. // *Tetrahedron Lett.* - 1965. - N 27. - P. 2357-2360.
42. Allahdad A., Knight D.W. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* - 1982. - N 8, Pt. 1. - P. 1855-1863.
43. Gara A.P., Massy-Westropp R.A., Reynolds G.D. // *Tetrahedron Lett.* - 1969. - N 48. - P. 4171-4172.
44. Massy-Westropp R.A., Price M.F. // *Austral. J. Chem.* - 1980. - 33, N 1. - P. 333-341.
45. Doyle I.R., Massy-Westropp R.A. // *Ibid.* - 1982. - 35. - P. 1903-1911.
46. Abell A.D., Doyle I.R., Massy-Westropp R.A. // *Ibid.* - 35. - P. 2277-2287.
47. Soderquist J.A., Anderson C.L. // *Tetrahedron Lett.* - 1988. - 29, N 20. - P. 2425-2428.
48. Soderquist J.A., Anderson C.L. // *Ibid.* - N 23. - P. 2777-2778.
49. Hauser C.F., Brooks T.W., Miles M.L. et al. // *J. Org. Chem.* - 1963. - 28, N 2. - P. 372-379.

50. Fodor G., Tomoskozi I. // *Tetrahedron Lett.* - 1961. - N 16. - P. 579-582.
51. Маеркер А. // *Орган. реакции.* - 1967. - 14. - С. 287.
52. Isaacs N.S., Abed O.H. // *Tetrahedron Lett.* - 1986. - 27, N 8. - P. 995-996.
53. Nonnenmacher A., Moyer R., Plieninger H. // *Lieb. Ann. Chem.* - 1983. - N 12. - S. 2135-2140.
54. Isaacs N.S., El-Din C.N. // *Tetrahedron Lett.* - 1987. - 28, N 19. - P. 2191-2192.
55. Dauben W.G., Takasugi J.J. // *Ibid.* - 38. - P. 4377-4380.
56. Trippett S., Walker P.M. // *J. Chem. Soc.* - 1961. - N 5. - P. 2130-2133.
57. Daniel H., Le Corre M. // *Tetrahedron Lett.* - 1987. - 28, N 11. - P. 1165-1168.
58. Wittig G., Boll W., Kruck K.H. // *Chem. Ber.* - 1962. - 95, N 10. - S. 2514-2525.
59. Маеркер А. // *Орган. реакции.* - 1967. - 14. - С. 403.
60. Wittig G., Schollkopf U. // *Chem. Ber.* - 1954. - 87, N 9. - S. 1318-1330.
61. Tsunoda T., Hudlicky T. // *Synlett.* - 1990. - N 6. - P. 322.
62. Dauben W.G., Walker D.M. // *J. Org. Chem.* - 1981. - 46, N 6. - P. 1103-1108.
63. Stafford J., McMurry J.E. // *Tetrahedron Lett.* - 1988. - 29, N 21. - P. 2531-2534.
64. Schaub B., Blaser G., Schlosser M. // *Ibid.* - 1985. - 26, N 3. - P. 307-310.
65. Pike R.M., Moyo D.W., Butcher S.S. et al. // *J. Chem. Educ.* - 1986. - 63, N 10. - P. 917-918.
66. Moiseenkov A.M., Schaub B., Margot C., Schlosser M. // *Tetrahedron Lett.* - 1985. - 26, N 3. - P. 305-306.
67. Schlosser M., Schaub B. // *Chimia.* - 1982. - 36, N 10. - P. 396-397.
68. Яновская Л.А., Юфит С.С. *Органический синтез в двухфазных системах.* - М.: Химия, - 1982. - 184 с.
69. Dehmloew E.V., Dehmloew S.B. // *Phase Transfer Catalysis.* Verlag Chemie. - Weinheim, 1983. - S. 206-210.
70. Dehmloew E.V., Barahana-Naranjo S. // *J. Chem. Res.(S).* - 1981. - N 1. - P. 142-143.
71. Delmas M., Bigot Y.L. // *Tetrahedron Lett.* - 1980. - 21, N 50. - P. 4831-4834.
72. Bigot Y.L., Delmas M. // *Synth. Commun.* - 1981. - 11, N 2. - P. 125-131.
73. Bigot Y.L., Delmas M. // *Ibid.* - 1982. - 12, N 2. - P. 107-112.
74. Bigot Y.L., Delmas M. // *Ibid.* - 1982. - 12, N 12. - P. 1115-1120.
75. Markl G., Merz A. // *Synthesis.* - 1973. - N 5. - P. 295-297.
76. Lu Z., Peng H., Gu L., Huang W. // *Huazhong Shifan Daxue Xuebao.* - 1985. - N 44. - P. 44-47.
77. Clark S.D., Harrison S.R., Hodge P. // *Tetrahedron Lett.* - 1980. - 21, N 14. - P. 1375-1378.
78. Tagaki W., Inoue I., Yano Y., Okonogi T. // *Ibid.* - 1974. - N 30. - P. 2587-2590.
79. Boden R.M. // *Synthesis.* - 1975. - N 12. - P. 784.
80. Hunig S., Stemmler I. // *Tetrahedron Lett.* - 1974. - N 36. - P. 3151-3154.
81. Пат. 02180842 (Япония), МКИ С 07C15/46. Preparation of styrenes / S.Akira, H.Kunikazu. - Оpubл. 13.07.90.
82. Жданов Ю.А. // Докл. АН СССР. - 1979. - 244, № 5. - С. 1122-1124.
83. Боев В.Н., Домбровский А.В. // *Журн. общ. химии.* - 1980. - 50, № 1. - С. 121-125.
84. Delmas M. // *Synth. Comm.* - 1981. - 11, N 2. - P. 125.
85. Galli R., Scaglioni L., Palla O., Gozzo F. // *Tetrahedron.* - 1984. - 40, N 9. - P. 1523-1532.
86. Huang W., Deng Y., Fan M. // *Huazhong Shifan Daxue Xuebao.* Ziran Rexueban. - 1989. - 23, N 2. - P. 206-210.
87. Wang M.L., Lay S.R., Jwo J.J. // *J. Chin. Inst. Eng.* - 1989. - 12, N 3. - P. 293-300.
88. Moison H., Texier-Boullet F., Foucaud A. // *Tetrahedron.* - 1987. - 43, N 3. - P. 537-542.
89. Le Bigot Y., Hajjaji N., Rico I. et al. // *Synth. Commun.* - 1985. - 15, N 6. - P. 495-497.

90. Sinistera J.V., Marinas J.M., Riquelme F., Arias M.S. // *Tetrahedron.* - 1988. - 44, N 5. - P. 1431-1440.
91. Заявка 2513244 (Франция), МКИ С07 1/32, 11/02, 15/44, 29/19, 41/18. Procédé de transformant d'un aldehyde en un alcene // M.Delmas, A.Gaset, Y. Le Bigot. - Оpubл. 26.02.84.
92. Пат. 4501910 (США), МКИ С07 D 307/28. Process for transforming an aldehyde into an alcene / M. Delmas, A.Gaset, Y. Le Bigot. - Оpubл. 25.03.83.
93. Хусид А.Х., Ковалев Б.Г. // *Журн. орган. химии.* - 1987. - 23, № 1. - С. 71-78.
94. Korpmehe G., Nuck R. // *Chem. Ber.* - 1979. - 112, N 6. - S. 2342-2346.
95. Deng Y., Li H., Wu W. et al. // *Wuhan Daxue Xuebao.* Ziran Kexueban. - 1987. - N 4. - P. 129-132; C.A. - 1989. - 110. - P. 38687.
96. Huang W., Deng W. // *Huazhong Shifan Daxue Xuebao.* - 1988. - 22, N 4. - P. 440-442; C.A. - 1990. - 112. - 56083.
97. Le Bigot Y., El Gharli R., Delmas H. // *Tetrahedron.* - 1986. - 42, N 14. - P. 3813-3829.
- 97a. Le Bigot Y., Delmas M., Gaset A. // *Ibid.* - N 1. - P. 339-350.
98. Gheik-Rouhan F., Le Bigot Y., El Gharbi R. et al. // *Synth. Commun.* - 1986. - 16, N 13. - P. 1617-1620.
99. Le Bigot Y., Delmas M., Gaset A. // *Inf. Chim.* - 1987. - 286. - P. 217-221.
100. Borredon H.E., Mouloungui Z., Delmas H. et al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* - 1987. - 161 B. - P. 479-486.
101. Bernard M., Ford W.T., Nelson E.C. // *J. Org. Chem.* - 1983. - 48, N 19. - P. 3164-3168.
102. Leznoff C.C., Fyler T.M., Weatherston J. // *Can. J. Chem.* - 1977. - 55, N 7. - P. 1143-1153.
103. Jiang J., Chen J., Huang J. // *Huexue Xuebao.* - 1988. - 46, N 4. - P. 372-374; C.A. - 1989. - 110. - P. 123586.
104. Camps F., Castello J., Vela F. // *Anales de Quim.* - 1974. - 70. - P. 374; C.A. - 1975. - 81. - P. 63015.
105. Amos R. // *J. Org. Chem.* - 50, N 8. - P. 1311-1313.
106. Wong J.Y., Manning C., Leznoff C.C. // *Angew. Chem.* - 1974. - 86, N 20. - S. 743-744.
107. Hoodge P., Knoshdel E., Waterhaus J. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. I.* - 1984. - N 11. - P. 2451-2456.
108. Czabo L.F., Tetenyl P. // *React. Polym. Ion Exch. Sorbents.* - 1988. - 8, N 2. - P. 193-199.
109. Moore J.A., Kennedy J.J. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* - 1978. - N 23. - P. 1079-1080.
110. Saveant J.M., Binh S.K. // *Bull. Soc. Chim. France.* - 1972. - N 9. - P. 3549-3556.
- 110a. Saveant J.M., Binh S.K. // *J. Org. Chem.* - 1977. - 42, N 7. - P. 1242-1248.
111. Mehta R.R., Pardini V.L., Utley J.H.P. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. I.* - 1982. - N 12. - P. 2921-2926.
- 111a. Pardini V.L., Roullier L., Utley J.H.P. // *Ibid. Pt. II.* - 1981. - N 11. - P. 1520-1523.
112. Iverson P.A., Lund H. // *Tetrahedron Lett.* - 1969. - N 40. - P. 3523-3524.
113. Thulin B., Wennerstrom O., Somte J. // *Acta Chem. Scand.* - 1978. - 32B, N 1. - P. 109.
114. Wittig G., Eggers H., Duffner P. // *Lieb. Ann. Chem.* - 1958. - 619. - S. 10-27.
115. Chatterjee S. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* - 1979. - N 14. - P. 520-621.
116. Becker K.B. // *Tetrahedron Lett.* - 1975. - N 25. - P. 2207-2710.
117. Masamuru S., Bates G.S., Corcoran J.W. // *Angew. Chem.* - 1977. - 89, N 9. - S. 602-624.
118. Becker K.B. // *Tetrahedron.* - 1980. - 36, N 12. - P. 1717-1745.
119. Krauser S.F., Wetterson A.C. // *J. Org. Chem.* - 1978. - 43, N 17. - P. 3400-3402.

120. Donovan S.F., Avery M.A., McMurray J.E. // *Tetrahedron Lett.* - 1979. - N 35. - P. 3287-3290.
121. Schweizer E.E., Kim C.S., Labaw C.S., Murray W.P. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* - 1973. - N 1. - P. 7.
122. Schweizer E.E., De Voe Goff S., Murray W.P. // *J. Org. Chem.* - 1977. - 42. - N 2. - S. 200-205.
123. Schweizer E.E., Berninger C.J., Crouse D.M. et al. // *Ibid.* - 1969. - 34, N 1. - P. 207-218.
124. Schweizer E.E., Minami T., Anderson S.E. // *Ibid.* - 1974. - 39, N 20. - P. 3038-3040.
125. Hercouet A., Le Corre M. // *Tetrahedron Lett.* - 1979. - N 32. - P. 2995-2998.
126. Begasse B., Hercouet A., Le Corre M. // *Ibid.* - 1979. - N 23. - P. 2149-2150.
127. House H.O., Babad H. // *J. Org. Chem.* - 1963. - 28, N 1. - P. 90-92.
128. Bestmann H., Schmid G., Sandmeier D. et al. // *Chem. Ber.* - 1985. - 118, N 4. - S. 1709-1719.
129. Hercouet A., Le Corre M. // *Tetrahedron.* - 1981. - 37, N 16. - P. 2867-2873.
130. Hercouet A., Le Corre M. // *Tetrahedron Lett.* - 1979. - N 1. - P. 5-6.
131. Hercouet A., Le Corre M. // *Ibid.* - 1979. - N 23. - P. 2145-2148.
132. Нагара В. // *Современные направления в органическом синтезе.* - М.: Мир, 1986. - С. 117-143.
133. Ernest I., Gostely J., Greengrass C.W. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1978. - 100, N 26. - P. 8214-8222.
134. Pflaender H.R., Gosteli J., Woodward R.B. // *Ibid.* - 1979. - 101, N 21. - P. 6306-6310.
135. Lang M., Prasad K., Holick W. et al. // *Ibid.* - P. 6296-6301.
136. Ernest I., Gostely J., Woodward R.B. // *Ibid.* - P. 6301-6305.
137. Ernest I., Main A.J., Woodward R.B. // *Helv. Chim. Acta.* - 1981. - 64. - P. 1303-1311.
138. Ponsford R.J., Roberts P.M., South Gate R. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* - 1979. - N 19. - P. 847-848.
139. Hayashi T., Tajima Y., Takeda N., Oida S. // *Tetrahedron Lett.* - 1984. - 25, N 26. - P. 2793-2796.
140. Greenlu H.L., Di Ninno F.P., Salzmann T.N. // *Heterocycles.* - 1989. - 28, N 1. - P. 195-202.
141. Lombardi P., Franceschi G., Arcamone F. // *Tetrahedron Lett.* - 1979. - N 39. - P. 3777-3780.
142. Onoue H., Narisada M., Uyeo S. et al. // *Ibid.* - N 40. - P. 3867-3870.
143. Baxter A.J.G., Dickinson K.H., Roberts P.H. et al. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* - 1979. - N 5. - P. 236-237.
144. Scartazzini R., Peter H., Bickel H. et al. // *Helv. Chim. Acta.* - 1972. - 55, N 2. - P. 408-417.
145. Bestmann H.J., Moenius Th. // *Angew. Chem.* - 1986. - 98, N 11. - P. 1007-1008.
146. Capuano L., Drescher S., Hammerer V., Hanish M. // *Chem. Ber.* - 1988. - 121, N 12. - S. 2259.
147. Ivergneux F., Le Floch Y., Toupet L. // *Tetrahedron Lett.* - 1989. - 30, N 52. - P. 7393-7396.
148. Dimroth K., Pohe G., Follmann H. // *Chem. Ber.* - 1966. - 99, N 2. - S. 634-641.
149. Garratt P.J., Vollhardt K.P.C. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1972. - 94, N 3. - P. 1022-1024.
150. Garratt P.J., Vollhardt K.P.C. // *Ibid.* - N 4. - P. 7081-7092.
151. Garratt P.J., Nicolaides D.N. // *J. Org. Chem.* - 1974. - 39, N 15. - P. 2222-2225.
152. Nicolaides D.N. // *Synthesis.* - 1977. - N 2. - P. 127-129.
153. Griffin C.E., Peters J.A. // *J. Org. Chem.* - 1962. - 27, N 9. - P. 3334-3335.
154. Garratt P.J., Knapp K.A. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* - 1970. - N 18. - P. 1215-1216.

155. Rabinovitz M., Gazit A., Bergman E.D. // *Ibid.* - 1970. - N 20. - P. 143.
156. Rabinovitz M., Wilner I., Gamliel A. // *Tetrahedron.* - 1979. - 35, N 5. - P. 667-673.
157. Rabinovitz M., Wilner I. // *Tetrahedron Lett.* - 1974. - N 51/52. - P. 4447-4450.
158. Grohmann K., Sondheimer F. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1967. - 89, N 26. - P. 7118-7119.
159. Nicolaides D.N. // *Synthesis.* - 1976. - N 9. - P. 675-677.
160. Garatt P.J., Holmes A.B., Sondheimer F. et al. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* - 1971. - N 16. - P. 947-948.
161. Vogel E., Feldmann R., Duwel H. et al. // *Angew. Chem. Inf. Ed.* - 1972. - 11, N 2. - P. 217-218.
162. Gamliel A., Willner I., Rabinovitz M. // *Synthesis.* - 1977. - N 6. - P. 410.
163. Staab H.A., Wehinger E., Thorwart W. // *Chem. Ber.* - 1972. - 105, N 7. - S. 2290-2309.
164. Grohmann K., Howes P.D., Mitchell R.H. et al. // *J. Org. Chem.* - 1973. - 38, N 4. - P. 808-809.
165. Wife R.L., Beeby R.J., Sondheimer F. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1975. - 97, N 3. - P. 641-643.
166. Ogawa H., Kubo M., Saikachi H. // *Tetrahedron Lett.* - 1971. - N 51. - P. 4859-4867.
167. Finch N., Gemenden C.W. // *J. Org. Chem.* - 1979. - 44, N 15. - P. 2804-2805.
168. Strand A., Thulin B., Wennerstrom O. // *Acta Chem. Scand. B.* - 1977. - 31B, N 6. - P. 521-523.
169. Thulin B., Wennerstrom O., Somte J. // *Ibid.* - 1978. - 32, N 1. - P. 10.
170. Thulin B., Wennerstrom O., Hogberg H.E. // *Ibid.* - 1975. - 273, N 1. - P. 138.
171. Wennerstrom O., Raston I., Sundahl H., Tonner D. // *Chem. Scr.* - 1987. - 27, N 4. - P. 567-568.
172. Ojima J., Kakumi H., Kitatani K. et al. // *Can. J. Chem.* - 1985. - 63, N 11. - P. 2885-2891.
173. Thulin B., Wennerstrom O. // *Tetrahedron Lett.* - 1977. - N 11. - P. 929-930.
174. Bestmann H.J. // *Natural Product Chemistry.* - Berlin: Ed by Atta-ur-Rahman Springer-Verlag, 1986. - P. 46-64.
175. Rossi R. // *Synthesis.* - 1977. - N 12. - P. 817-836.
176. Bestmann H.J., Stransky W., Vostrowsky O. // *Chem. Ber.* - 1975. - 108, N 11. - S. 3582-3595.
177. Bestmann H.J., Koschätzky K.H., Vostrowsky O. // *Ibid.* - 1979. - 112, N 5. - S. 1923-1925.
178. Anderson R.J., Henrich C.A. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1975. - 97, N 15. - P. 4327-4334.
179. Mori K., Takigawa T., Matsui M. // *Tetrahedron.* - 1979. - 35, N 7. - P. 833-837.
180. Iwak S., Marumo S., Saito T. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1974. - 96, N 24. - P. 7842-7844.
181. Bestmann H.J., Vostrowsky O., Koschätzky K.H. // *Angew. Chem.* - 1978. - 90, N 10. - S. 815-816.
182. Bestmann H.J., Suss L., Vostrowsky O. // *Lieb. Ann. Chem.* - 1981. - N 12. - S. 2117-2138.
183. Bestmann H.J. // *Pure Appl. Chem.* - 1980. - 52. - P. 77.
184. Bestmann H.J., Roth K., Ettlinger M. // *Chem. Ber.* - 1982. - N 1. - S. 161-171.
185. Bestmann H.J., Suß J. // *Lieb. Ann. Chem.* - 1982. - N 2. - S. 363-365.
186. Bestmann H.J., Brosche T., Koschätzky K.H. // *Tetrahedron Lett.* - 1982. - 23, N 39. - P. 4007-4010.
187. Bestmann H.J., Li K. // *Ibid.* - 1981. - 22, N 49. - P. 4941-4944.
188. Inoue S., Honda K., Iwase N., Sato K. // *Bul. Soc. Chem. Jan.* - 1990. - 63, N 6. - P. 1629-1635.

189. Green R.H., Lambeth P.F. // Tetrahedron. — 1983. — 39, N 10. — P. 1687–1721.
190. Евстигнеева Р.П., Мягкова Г.И. // Успехи химии. — 1986. — 55, вып. 5. — С. 843–878.
191. Rokach J., Adams J. // Acc. Chem. Res. — 1985. — 18, N 3. — P. 87–93.
192. Большая медицинская энциклопедия / Под ред. Б.В.Петровского. — 1983. — Т.21. — С. 162–165.
193. Corey E.J., Weinhenker N.M., Shaat T.K. // J. Amer. Chem. Soc. — 1969. — 91. — P. 5675.
194. Pommer H. // Angew. Chem. — 1977. — 89. — S. 437.
195. Corey E.J., Shaaf T.K., Huber W. et al. // Ibid. — 1970. — 92, N 2. — P. 395–397.
196. Nicolaou K.C., Sirio W.J., Magolda R.L. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1978. — N 23. — P. 1067–1068.
197. Johnson C.R., Dennick T.D. // J. Amer. Chem. Soc. — 1986. — 108, N 18. — P. 5655–5657.
198. Niwa H., Kurono M. // Chem. Lett. — 1977. — N 7. — P. 1211.
199. Пат. ES545.633 (Испания) // Chem. Abstr. — 1987. — 106, N 11. — P. 84269.
200. Lourens J.J., Koekemoer J.M. // Tetrahedron Lett. — 1975. — N 43. — P. 3715–3718.
201. Corey E.J., Narasaka K., Shibasaki H. // J. Amer. Chem. Soc. — 1976. — 98, N 20. — P. 6416–6418.
202. Химия биорегуляторных процессов // Под ред. В.П.Кухаря, А.И.Луйка. — Киев: Наук. думка. 1991. — С. 159–220.
203. Корн Е.В. Лейкотриены и прочие эйкозаноиды: синтез и синтетические методы // Современные направления в органическом синтезе / Под ред. Х.Нодзак. — М.: Мир, 1986. — С. 12–28.
204. Corey E.J., Clark D.A., Goto G. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 1980. — 102. — P. 1436–1438.
205. Marriott D.P., Bantick S.R. // Tetrahedron Lett. — 1981. — 22, N 37. — P. 3657–3658.
206. Rokach J., Young R.N., Kakushima H. et al. // Ibid. — N 3. — P. 979.
207. Buck J.C., Ellis F., North P.C. // Ibid. — 1982. — 23, N 40. — P. 4161–4162.
208. Rozenberg M., Neukom C. // J. Amer. Chem. Soc. — 1980. — 102. — P. 5425.
209. Толстиков Т.А., Мифтахов М.С., Толстиков А.Г. // Журн. орган. химии. — 1988. — 20, № 11. — С. 2278–2284.
210. Rokach J., Zamboni R., Lau C.-K., Guindon V. // Tetrahedron Lett. — 1981. — 22, N 6. — P. 2759–2762.
211. Wang Y., Li L., Wu Y. et al. // Ibid. — 1986. — 27, N 38. — P. 4583–4584.
212. Green R.H., Lambeth P.F. // Tetrahedron. — 1983. — 39, N 10. — P. 1687–1721.
213. Baker R., Clissold D., McKillop A. // Tetrahedron Lett. — 1988. — 29, N 9. — P. 991–994.
214. Ernest J., Main A.S., Menasse R. // Ibid. — 1982. — 23, N 1. — P. 167–170.
215. Spur B., Crea A., Ketters W., Konig W. // Tetrahedron Lett. — 1983. — 24, N 21. — P. 2135–2136.
216. Tolstikov G.A., Miftakov M.S., Tolstikov A.G. // Ibid. — 1985. — 26, N 32. — P. 3867–3868.
217. Corey E.J., Marfat A., Goto G. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 1980. — 102, N 27. — P. 7984–7985.
218. Corey E.J., Marfat A., Munroe J. et al. // Tetrahedron Lett. — 1981. — 22, N 12. — P. 1077–1080.
219. Guindon Y., Zamboni R., Lau C.-K., Rokach J. // Ibid. — 1982. — 23, N 7. — P. 739–742.
220. Le Merrer Y., Gravier C., Languin-Micas D., Depeyaz J.C. // Ibid. — 1986. — 27, N 35. — P. 4161–4164.
221. Le Merrer Y., Bonnet A., Depeyaz J.C. // Ibid. — 1988. — 29, N 22. — P. 2647–2650.
222. Han C.Q., Di Tullio D., Wang Y.F. et al. // J. Org. Chem. — 1986. — 51, N 8. — P. 1253–1258.
223. Guindon Y., Zamboni R., Lau C.-K. et al. // Tetrahedron Lett. — 1982. — 23, N 7. — P. 739–742.

224. Pianetti P., Rollin P., Pougny S.R. // Ibid. — 1986. — 27, N 48. — P. 5853–5856.
225. Guillerme D., Lingstrumelle G. // Ibid. — 1986. — 27, N 48. — P. 5857–5860.
226. Corey E.J., Marfat A., Laguzz A. // Ibid. — 1981. — 22, N 35. — P. 3339–3342.
227. Delorme D., Girard Y., Rokach J. // J. Org. Chem. — 1989. — 54, N 15. — P. 3635–3640.
228. Пат. 62209043 (Япония), МКИ с О/С 69/65. Preparation of 12 fluoroarachidonic acid derivatives as cyclooxygenase and 5-lipoxygenase inhibitors / Y. Kobayashi, T. Taguchi. — Опыбн. 14.09.87.
229. Rokach J. // Tetrahedron Lett. — 1983. — 24, N 45. — P. 4899–4902.
230. Pommer H. // Angew. Chem. — 1960. — 72, N 22. — S. 811–819.
231. Pommer H. // Ibid. — 1960. — 72, N 23. — S. 911–913.
232. Newton D.L., Henderson W.R., Sporn M.B. // Cancer. Res. — 1980. — 40. — P. 3413.
233. Pommer H., Thieme P.C. // Top. in Cur. Chem. — 1983. — 109. — P. 165–188.
234. Boden R.M. // Synthesis. — 1975. — N 12. — S. 784.
235. Reif W., Grassner H. // Chem. Ind. Tech. — 1973. — 45. — S. 646.
236. Zechmeister L. Cis-trans-isomeric carotenoids. Vitamins A and Arylpolyenes. — Vienna: Springer Verlag, 1962. — P. 51.
237. Freyschlag H., Grassner H., Nurrenbach A. et al. // Angew. Chem. — 1965. — 77, N 7. — S. 277–282.
238. Пат. 1 192 205 (Германия) (BASF AG.). МКИ C1 C 07f. Trialkyl dihalides of the elements of group V / R. Appel, W. Heinzelmann. — Опыбн. 6.05.1965.
239. Wunsch G., Wintersberger K., Geierhaas H. // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1969. — 369, N 1/2. — S. 33–37.
240. Masaki M., Kakeya N. // Angew. Chem. — 1977. — 89, N 8. — S. 558.
241. Pommer H., Nurrenbach A. // Pure and Appl. Chem. — 1975. — 43, N 3/4. — P. 527–551.
242. Faust J., Reif W., Schumacher H. // Lieb. Ann. Chem. — 1976. — N 12. — S. 2194–2205.
243. Isler O. // Pure and Appl. Chem. — 1979. — 51, N 3. — P. 447–462.
244. Kienzle F. // Ibid. — 1976. — 47, N 2/3. — P. 183–190.
245. Peto R. // Nature. — 1981. — 290. — P. 201.
246. Schwieter U., Gutmann H., Lindlar H. et al. // Helv. Chim. Acta. — 1966. — 49, N 1. — P. 369–390.
247. Isler O., Guex W., Ruegg R. et al. // Ibid. — 1959. — 42, N 3. — P. 864–871.
248. Yokoyama H., White M.J. // J. Org. Chem. — 1965. — 30, N 6. — P. 2481–2483.
249. Entschel R., Karrer P. // Helv. Chim. Acta. — 1958. — 41, N 2. — P. 402–413.
- 249a. Entschel R., Karrer P. // Ibid. — 1958. — 41, N 4. — P. 983–987.
250. Muller R.X., Bernhardt K., Kienzle F. et al. // Food. Chem. — 1980. — 5, N 1. — P. 15–45.
- 251a. Kienzle F., Mayer H. // Helv. Chim. Acta. — 1978. — 61, N 7. — P. 2609–2615.
251. Bestmann H.J., Roth K., Wilhelm E. et al. // Angew. Chem. — 1979. — 91, N 11. — S. 945–946.
252. Bestmann H.J. // Pure and Appl. Chem. — 1980. — 52. — P. 771.
253. Cockerill A.F., Harrison R.G. // The chemistry of Double Bonded Functionnal Groups. — London: John Wiley and Sons, 1977. — P. 148.
254. Deschamps B., Lefebvre G., Redial A. et al. // Tetrahedron. — 1973. — 29, N 16. — P. 2437–2444.
255. Deschamps B., Lefebvre G., Seyden-Penne J. // Ibid. — 1972. — 28, N 15. — P. 4209–4222.
256. Le Bigot Y., Delmas M., Gaset A. // Inf. Chim. — 1984. — N 251. — P. 123–131.
257. Bissing D.E. // J. Org. Chem. — 1965. — 30, N 4. — P. 1296–1298.
258. Bestmann H.J., Kratzer O. // Chem. Ber. — 1962. — 95, N 8. — S. 1894–1901.
259. House H.O., Rasmussen G.H. // Org. Chem. — 1961. — 21, N 11. — P. 4278–4281.
260. Spezialle A.J., Ratts K.W. // J. Amer. Chem. Soc. — 1963. — 85, N 18. — P. 2790–2795.
261. Elliott M., Jones N.F., Pulman D.A. // J. Chem. Soc. Perkin. Trans. Pt I. — 1974. — N 21. — P. 2470–2474.

262. Plieninger H., Meyer E., Sharif-Nasrion F., Weidmann E. // Lieb. Ann. Chem. - 1976. - N 7/8. - S. 1475-1486.
263. Kreitschmar H.C., Ermann W.F. // Tetrahedron Lett. - 1970. - N 1. - P. 41-44.
264. Ruchardt C., Panse P., Eichler S. // Chem. Ber. - 1967. - 100, N 4. - S. 1144-1164.
265. Valverde S., Martin-Lomas M., Hevradon B. // Tetrahedron. - 1987. - 43, N 8. - P. 1895-1901.
266. House H.O., Jones V.K., Frank G.A. // J. Org. Chem. - 1964. - 29, N 11. - P. 3327-3333.
267. Fliszard S., Hudson R.F., Salvatory G. // Helv. Chim. Acta. - 1964. - 46, N 1. - P. 159-162.
268. Bestmann H.J., Stransky W. // Synthesis. - 1974. - N 11. - P. 798-800.
269. Schlosser M. // Bull. Soc. Chim. France. - 1971. - N 2. - P. 453-459.
270. Bergelson L.D., Barsukov L.I., Shemyakin M.M. // Tetrahedron. - 1967. - 23, N 6. - P. 2709-2720.
271. Corey E.J., Kwiatkowski G.T. // J. Amer. Chem. Soc. - 1966. - 88, N 23. - P. 5652-5653.
272. Dawson M.I., Vasser M. // J. Org. Chem. - 1977. - 42, N 16. - P. 2783-2785.
273. Ковалева Л.С., Булина В.М., Иванов Л.Л. и др. // Журн. общ. химии. - 1974. - 44, № 3. - С. 696-700.
274. Bestmann H.J., Vostrowsky O. // Tetrahedron Lett. - 1974. - N 2. - P. 207-208.
275. Sonnet P.E. // J. Org. Chem. - 1974. - 39, N 25. - P. 3793-3794.
276. Schlosser M., Christmann K.F. // Lieb. Ann. Chem. - 1967. - 708. - S. 1-35.
277. Reueroff J., Sammes P.G. // Quart. Rev. - 1971. - 25, N 1. - P. 135-169.
278. Schlosser M., Christmann K.F. // Angew. Chem. - 1965. - 77, N 15. - P. 682-683.
- 278a. Schlosser M., Christmann K.F. // Ibid. - 1966. - 78, N 1. - S. 115.
279. Fliszard S., Hudson R.F., Salvadori // Helv. Chim. Acta. - 1963. - 46, N 5. - P. 1580-1588.
280. Schlosser M., Piskala A., Tarchini C., Tuong H.B. // Chimia. - 1975. - 29, N 8. - P. 341-342.
281. Schlosser M., Tuong H.B., Tarchini C. // Ibid. - 1977. - 31, N 6. - P. 219-220.
282. Schlosser M., Tuong H.B., Responde J., Schaub B. // Chimia. - 1983. - 37, N 1. - S. 10-11.
283. Schlosser M., Muller G., Christmann K.F. // Angew. Chem. - 1966. - 5, N 13. - S. 677-678.
284. Bhalariao U.T., Plattner J.J., Rapoport H. // J. Amer. Chem. Soc. - 1970. - 92, N 11. - P. 3429-3433.
285. Burgstahler A.W., Weigel L.O., Bell W.J. et al. // J. Org. Chem. - 1975. - 40, N 23. - P. 3456-3458.
286. Schaub B., Jehanathan S., Schlosser M. // Chimia. - 1986. - 40, N 7/8. - S. 246-247.
287. Jeganathan S., Tsukamoto M., Schlosser M. // Synthesis. - 1990. - N 2. - P. 109-111.
288. Salomon R.G., El Sanadi N. // J. Amer. Chem. Soc. - 1975. - 97, N 21. - P. 6214-6221.
289. Idses R., Shani A. // Tetrahedron. - 1989. - 45, N 11. - P. 3523-3534.
290. Mylona A., Nikakavouras J., Takakis J.H. // J. Org. Chem. - 1988. - 53, N 16. - P. 3838-3841.
291. Van Reyendam J.W., Heeres G.J., Jonssen M.J. // Tetrahedron. - 1970. - 26, N 5. - P. 1291-1301.
292. Eiter K., Oediger H. // Lieb. Ann. Chem. - 1965. - 682. - S. 62-70.
293. McEwen W.E., Beaver B.D., Cooney J.V. // Phosph., Sulf. and Silicon. - 1985. - 25, N 3. - P. 255-271.
294. Tamura R., Saegusa K., Kakihana M., Oda D. // J. Org. Chem. - 1988. - 53, N 13. - P. 2723-2728.
295. Tamura R., Kato M., Saegusa K. // Ibid. - 1987. - 52, N 18. - P. 4121-4124.
296. Allen D.W. // Z. Naturforsch. - 1980. - 35b. - S. 1455-1458.
297. McKenna E.G., Walker B.J. // Tetrahedron Lett. - 1988. - 29, N 4. P. 485-488.
298. McKenna E.G., Walker B.J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. - 1989. - N 9. - P. 568-569.
299. Schlosser M., Christmann K.F., Piskola A. // Chem. Ber. - 1970. - 103, N 9. - S. 2814-2820.
300. Heitz W., Michels R. // Lieb. Ann. Chem. - 1973. - N 1. - S. 227-230.
301. Schlosser M., Christmann K.F. // Synthesis. - 1969. - N 1. - S. 38-39.
302. Li H., Xu H. et al. // Youji Huaxue. - 1988. - 8, N 2. - P. 167-168.
303. Schlosser M., Ba Tuong H., Schaub B. // Tetrahedron Lett. - 1985. - 26, N 3. - P. 311-314.
304. Corey E.J., Shulman J.I., Yamamoto H. // Ibid. - 1970. - N 6. - P. 447-450.
305. Schlosser M., Christmann K.F., Piskola A., Coffinet D. // Synthesis. - 1971. - N 1. - P. 2931.
306. Corey E.J., Yamamoto H. // J. Amer. Chem. Soc. - 1970. - 92, N 1. - P. 226-227.
307. Corey E.J., Ulrich P., Venkateswarlu A. // Tetrahedron Lett. - 1977. - N 37. - P. 3231-3234.
308. Schlosser M., Coffinet D. // Synthesis. - 1972. - N 10. - P. 575-576.
309. Schlosser M., Coffinet D. // Ibid. - 1971. - N 7. - P. 380-381.
310. Gosney I., Rowley A.G. // Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis // Ed by J.I.G. Calogan. - London; New York: Akad. Press. - 1979. - 608 p.
311. Schlosser M. // Top. Stereochem. - 1970. - 5. - P. 1.
312. Wittig G., Schollkopf U. // Chem. Ber. - 1954. - 87, N 9. - S. 1318-1330.
313. Speziale A.J., Bissing D.E. // J. Amer. Chem. Soc. - 1963. - 85, N 12. - P. 3878-3884.
314. Johnson A.W., Kyllingstad V.L. // Org. Chem. - 1966. - 31, N 1. - P. 334-336.
315. Birum G.H., Matthews C.N. // J. Chem. Soc. Commun. - 1967. - N 3. - P. 137-138.
316. Ramirez F., Loewengart G.V., Tsois E.A. // J. Amer. Chem. Soc. - 1972. - 94, N 10. - P. 3531-3536.
317. Schneider W.P. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. - 1969. - N 5. - P. 304-305.
318. Schneider W.P. // Ibid. - N 13. - P. 785-786.
319. Bergelson L.D., Shemyakin M.M. // Tetrahedron. - 1963. - 19, N 1. - P. 149-159.
320. Li Donxia, Wu Dextian, Li Yaozhong et al. // Ibid. - 1986. - 42, N 15. - P. 4161-4167.
321. Aksnes G., Khalif F.Y. // Phosphorus. - 1972. - 2, N 1. - P. 105.
322. Froyen P. // Acta. Chem. Scand. - 1972. - 26, N 6. - P. 2163-2168.
323. Giese B., Schoch J., Ruchardt Ch. // Chem. Ber. - 1978. - 111, N 4. - P. 1395-1403.
324. Vedejs E., Snoble K.A.J. // J. Amer. Chem. Soc. - 1973. - 95, N 17. - P. 5778-5780.
325. Ramirez F., Smith C.P., Pilot J.F. // Ibid. - 1968. - 90, N 24. - P. 6726-6733.
326. Ul-Haque M., Caglan C.N., Ramirez F. et al. // Ibid. - 1971. - 93, N 20. - P. 5229-5235.
327. Mari F., Lahti P., McEwen W.E. // Heteroatom. Chem. - 1990. - 1, N 3. - P. 255-259.
328. Vedejs E., Meyer G.P., Snoble K.A.J. // J. Amer. Chem. Soc. - 1981. - 103, N 10. - P. 2823-2831.
329. Volatron F., Eisenstein O. // Ibid. - 1987. - 109, N 1. - P. 1-14.
330. Volatron F., Eisenstein O. // Ibid. - 1984. - 106, N 20. - P. 6117-6119.
331. Holler R., Lischka H. // Ibid. - 1980. - 102, N 14. - P. 4632-4635.
332. Bestmann H.J. // Pure Appl. Chem. - 1980. - 52, N 6. - P. 771.
333. Bestmann H.J., Roth, Wilhelm E. et al. // Angew. Chem. - 1979. - 91, N 11. - P. 945-946.
334. Burgi H.B., Dunitz I.D., Lehn J.M., Wipff G. // Tetrahedron. - 1974. - 30, N 12. - P. 1563-1572.
335. Schlosser M., Schaub B. // J. Amer. Chem. Soc. - 1982. - 104, N 25. - P. 5821-5823.
336. Maryanoff B.E., Reitz A.B. // Tetrahedron Lett. - 1985. - 26, N 38. - P. 4587-4590.

337. Bernardi F., Schlegel H.B., Whangbo M.H., Wolfe S. // J.Amer.Chem.Soc.-1977. - 99, N17.-P.5633-5636.
338. Thacker J.D., Whangbo M.H., Bordner J. // J.Chem.Soc. Chem.Comm.- 1979, N23.-P.1072.
339. Vedejs E., Marth C.F. // J.Amer.Chem.Soc.-1990. -112, N10.- P.3905-3909.
340. Vedejs E., Marth C.F., Ruggeri R. // Ibid.-1988. -110, N12.- P.3940-3948.
341. Vedejs E., Fuchs P.L. // Ibid. 1973. -95, N3.-P.822-825.
342. Maryanoff B.E., Reitz A.B., Mutter M.S. et al. // Ibid.-1987.-108, N24.-P.7664-7678.
343. Maryanoff B.E., Reitz A.B. // Chem.Rev.-1989.-89,N4.-P.863-927.
344. Reitz A.B., Maryanoff B.E. // J.Chem.Soc. Chem.Comm.-1984, N23.- P.1548-1549.
345. Vedejs E., Marth C.F. // J.Amer.Chem.Soc.-1989. -111, N4.- P.1519-1520.
346. Vedejs E., Marth C.F. // Ibid.-1988. -110, N12.-P.3948-3958.
347. Yamataka H., Nagareda K., Hanatusa T., Nagase S. // Tetrahedron Lett.-1989. -30, N51.-P.7187-7190.
348. Vedejs E., Fleck T.L. // J.Amer.Chem.Soc.-1989. -111, N15.-P.5861-5871.
349. Vedejs E., Marth C.F. // Tetrahedron Lett.-1987. -28, N30.-P.3445-3448.
350. Tamura R., Saegusa K., Kakihana M., Oda D. // J.Org.Chem.-1988.- 53, N12.- P.2723-2728.
351. Di Donxia, Wu Dexian, Li Yao Zhong, Zhao Huaming // Tetrahedron -1986. -42, N15.-P.4161-4167.
352. Козьминых В.О., Игудов Н.М., Козьминых Е.Н., Колодяжный О.И. // Ж.Общ.Химии.-1991.- 61, N9.-С.2117-2118.
353. Vedejs E., Fleck T., Hara S. // J.Org.Chem.-1987. -52, N20.- P.4637.
354. Bottin-Strzalko T., Seyden Penne J., Tchoubar B. // Compt.Rendu Acad.Sci.(C).- 1971. -272.-P.778.
355. Bottin-Strzalko T. // Bull.Soc.Chim.France.-1971.-N11.-P.4047-4050.
356. Bestmann H.J. // Pure and Appl.Chem.-1979. -51, N4.-P.515.
357. Allen D.W., Hutley B.G., Rich T.C. // J.Chem.Soc. Perkin Trans, Pt. II.- 1973, N6.- P.820-822.
358. Allen D.W., Hutley B.G., Mellor M.T.J. // Tetrahedron Lett.-1974, N19.-P.1787-1790.
359. Allen D.W., Hutley B.G., Polasik K. // J.Chem.Soc. Perkin Trans, Pt. I.-1975, N5.- P.619.
360. Allen D.W., Heatley P., Hutley B.G., Mellor M.T.J. // Ibid.- 1976, N33.-P.2529-2533.
361. Olah G.A., Krishnamurthy V.V. // J.Amer.Chem.Soc.-1982. -104, N4.-P.3987-3990.
362. McEwen W.E., Beaver B.D., Cooney J.V. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon.-1985. -25, N3.-P.255-271.
363. McEwen W.E., Ward W.J. // Ibid.-1989.-41, N3-4.-P.393-398.
8. Flisczar S., Hudson R.F., Salvadori G. // Helv. Chim. Acta. - 1963. - 46, N 5. - P.1580-1588.
9. Speziale A.J., Ratts K.W. // J.Amer. Chem. Soc. - 1963. - 85, N 9. - P. 2790-2795.
10. Фосс В.Л., Вейц Ю.А., Луценко И.Ф. // Журн. общ. химии. - 1972. - 42, № 4. - С. 954-955.
11. Мастрюкова Т.А., Аладжева И.М., Машуров Е.И. и др. // Там же. - С. 1470-1472.
12. Johnson A., Jones H.L. // J.Amer. Chem. Soc. - 1968. - 90, N 19. - P. 5232-5236.
13. Johnson A.W. // Ibid. - 1966. - 88, N 5. - P. 1953-1958.
14. Johnson A.W., La Count R.B. // Tetrahedron Lett. - 1960. - 9, N 1. - P. 130-133.
15. Реутов О.А., Белецкая И.П., Бутин К.П. // СН-кислоты. - М.: Наука, 1980. - С. 91-93.
16. Краль Д. // Основы химии карбанонов. - М.: Мир, 1967. - 300 с.
17. Ebel H.F. // Methoden der Organischen Chemie. (Huben-Weil). - 1970. S. 1. - S.31-85.
18. Hlne J., Weimar R.D. // J. Amer. Chem. Soc. - 1965. - 87, N 14. - S. 3387-3396.
19. Speziale A.J., Ratts K.W. // J. Org. Chem. - 1963. - 28, N 2. - P. 465-469.
20. Chopard P.A., Searle R.J.G., Devitt F.H. // Ibid. - 1965. - 30, N 3. - P. 1015-1019.
21. Taylor P.E. // J.Spectrochim. Acta. - 1978. - 34a. - P. 115-116.
22. Колодяжный О.И., Яковлев В.Н., Кухарь В.П. // Журн. общ. химии. - 1979. - 49, вып. 11. - С. 2458-2467.
23. Колодяжный О.И. // Там же. - 1979. - 49, № 1. - С. 104-116.
24. Колодяжный О.И. // Там же. - 1979. - 49, № 11. - С. 2458-2457.
25. Speziale A.J., Ratts K.W. // J.Amer. Chem. Soc. - 1965. - 87, N 12. - P. 5603-5606.
26. Lensen A.M.V., Reith B.A., Ledema A.I.W. // Rec. trav. chim. - 1972. - 91, N 1. - P. 37-49.
27. Колодяжный О.И., Лысенко В.Н., Гололобов Ю.Г. // Химия элементарорганических соединений. - Л.: Наука, 1976. - С. 188-192.
28. Колодяжный О.И., Шевчук Л.И., Кухарь В.П. // Журн. общ. химии. - 1977. - 47, № 3. - С. 723-724.
29. Колодяжный О.И. // Там же. - 1977. - 47, № 10. - С. 2390-2391.
30. Колодяжный О.И., Кухарь В.П. // Журн. орган. химии. - 1977. - 13, № 2. - С. 275-282.
31. Schmidbaur H., Vornberger W. // Chem. Ber. - 1972. - 105, N 10. - P. 3173-3186.
32. Luttke W., Wilhelm K. // Angew. Chem. - 1965. - 77, N 19. - S. 867.
33. Sawodny W. // Z. Anorg. Allgem. Chem. - 1969. - 368, N 5/6. - S. 284-292.
34. Schmidbaur H., Blaschke G., Kohler F.H. // Z.Naturforsch. - 1977. - 32b, N 3. - S.757-781.
35. Speziale A.J., Ratts K.W. // J.Org. Chem. - 1963. - 28, N 2. - P. 465-469.
36. Johnson A.W. // Ibid. - 1959. - 24, N 2. - P. 282-284.
37. Ramirez F., Dershowitz S. // J.Chem. Soc. - 1957. - 22. - P. 41-45.
38. Ramirez F., Levy S. // J.Amer. Chem. Soc. - 1957. - 79, N 1. - P. 67-69.
39. Bestmann H.J., Snyder J.P. // Tetrahedron Lett. - 1970. - N 38. - P. 3317-3320.
40. Bestmann H.J., Snyder J.P. // J.Amer. Chem. Soc. - 1967. - 89, N 15. - P.3936-3938.
41. Crews Ph. // Ibid. - 1968. - 90, N 11. - P. 2961-2962.
42. Zeliger H.J., Snyder J.P. // Tetrahedron Lett. - 1969. - N 26. - P. 2199-2209.
43. Randall F.J., Johnson A.W. // Ibid. - 1968. - N 24. - P. 2841-2846.
44. Bestmann H.J., Joachim H.J., Lengyel I. et al. // Tetrahedron Lett. - 1966. - P.3335-3338.
45. Barluenga J., Lopez F., Palacios F., Sandoz-Fernando F. // J.Chem. Soc. Perkin Trans. II. - 1988. - N 6. - P. 903-907.
46. Snyder J.P. // Tetrahedron Lett. - 1971. - N 3. - P. 215-218.
47. Le Corre M. // Ibid. - 1974. - N 12. - P. 1037-1040.
48. Devlin C.I., Walker B.I. // Tetrahedron. - 1972. - 28, N 13. - P. 3501-3510.
49. Wilson I.F., Tebb J.C. // J.Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I. - 1972. - N1. - P. 31-34.

Глава 3.

1. Staudinger H., Meyer J. // Helv. Chim. Acta. - 1919. - 2. - S.619 - 624.
2. Pink L., Hilbert G.E. // J.Amer.Chem.Soc. - 1947. - 69, N3.- P. 723.
3. Helwink D. // Organic Phosphorus Compounds /Ed by E.M.Kosolapoff and L.Maier.- Wiley - Interscience.-1973.-3.- P.185-339.
4. Джонсон А. // Химия илидов.-М.: Мир. - 1969. - С. 13-137.
5. Schmidbaur H. // Acc. Chem. Res. - 1975. - 8. - P. 62-70.
6. Issleib R., Lindner R. // Lieb. Ann. Chem. - 1967. - 707. - S.112-119.
7. Issleib R., Lindner R. // Ibid. - 1967.- 707. - S.120-129.

50. Crouse D.M., Wehman A.T., Schweizer E.E. // J.Chem. Soc. Chem. Commun. — 1968. — N 15. — P. 866–867.
51. Howe R.K. // J. Amer. Chem. Soc. — 1971. — 93, N 7. — P. 3457–3462.
52. Trabelsi H., Rouvier E., Cambon A., Jaulmes S. // J. Fluorine Chem. — 1988. — 39, N 1. — P. 1–16.
53. Gray G.A. // J. Amer. Chem. Soc. — 1973. — 95, N 11. — P. 7736–7742.
54. Gray G.A. // Ibid. — 1973. — 95, N 7. — P. 5092–5094.
55. Albright T.A., Freeman W.J., Schweizer E.E. // Ibid. — 1975. — 97, N 2. — P. 940–942.
56. Albright T.A., Gordon M.D., Freeman W.J., Schweizer E.E. // Ibid. — 1976. — 98, N 20. — P. 6249–6252.
57. Grim O.S., McFarlane W., Marks T.I. // J.Chem. Soc. Chem. Commun. — 1967. — N 22. — P. 1191–1192.
58. Albright T.A., Freeman W.J., Schweizer E.E. // J. Amer. Chem. Soc. — 1975. — 97, N 11. — P. 2942–2946.
59. Schmidbaur H., Buchner W., Sheutzw D. // Chem. Ber. — 1973. — 106, N 4. — S. 1251–1255.
60. Schier A., Schmidbaur H. // Chem. Ber. — 1984. — 117, N 7. — S. 2314–2326.
61. Bandmann H., Bartik T., Bauckloh S. et al. // Z. Chem. — 1990. — 30, N 6. — S. 193–204.
62. Breitmaier E., Vollter W. // Carbon-13 NMR Spectroscopy. — New York: CH. Weinheim. — 515 p.
63. Appel R., Knoll F., Ruppert I. // Angew. Chem. — 1981. — 93, N 9. — S. 771–784.
64. Neilson R.H. // Inorg. Chem. — 1981. — 20, N 6. — P. 1679–1683.
65. Appel R. // Z.Chem. — 1984. — 24, N 10. — S. 384–385.
66. Днепровский А.С., Темникова Т.И. // Теоретические основы органической химии. — Л.: Химия, 1979. — С. 160–173.
67. Бетел Д. // Общая органическая химия. // Под ред. Д.Бартона и У.Д.Оллиса. — М.: Химия, 1981. — Т. 1. — С. 545–568.
68. Schmidbaur H., Schier A. // Chem. Ber. — 1981. — 114, N 10. — S. 3385–3394.
69. Schlosser M., Jenny T., Schaub B. // Heteroatom. Chem. — 1990. — 1, N 2. — P. 151–156.
70. Schmidbaur H., Schier A., Milewski-Mahrla B., Schubert U. // Chem. Ber. — 1982. — 115, N 2. — S. 722–731.
71. Ebsworth E.A.V., Fraser T.E., Rankin D.W.H. // Chem. Ber. — 1977. — 110, N 11. — S. 3494–3500.
72. Bart J.J. // J. Chem. Soc. B. — 1969. — N 4. — P. 350–365.
73. Schmidbaur H., Jeons J., Schier A. et al. // New J. Chem. — 1989. — 13, N 4/5. — P. 341–362.
74. Schmidbaur H., Schier A., Frazao C.M.F., Muller G. // J. Amer. Chem. Soc. — 1986. — 108, N 5. — S. 976–986.
75. Barnett B.L., Kruger C. // Cryst. Struct. Commun. — 1973. — 2, N 3. — P. 427–434.
76. Howells M.A., Howells R.D., Baenziger N.C., Burton D.J. // J. Amer. Chem. Soc. — 1973. — 95, N 16. — P. 5366–5370.
77. Annmon H.L., Wheeler G.L., Watts P.H. // Ibid. — N 19. — P. 6158–6163.
78. Speziale A.J., Rattz K.W. // Ibid. — 1965. — 87, N 24. — P. 5603–5606.
79. Richter R., Hartung H., Deresch S. et al. // Z. Anorg. Allgem. Chem. — 1980. — 469, N 10. — S. 179–187.
80. Dreissing W., Hecht H.J., Plieth K. // Ztsch. Kristallogr. — 1973. — 137, N 2/3. — S. 132–145.
81. Shao M., Jin Z., Tang Y. et al. // Tetrahedron Lett. — 1982. — 23, N 50. — P. 5343–5346.
82. Stephens F.S. // J. Chem. Soc. — 1965. — N 10. — P. 5640–5658.
83. Cameron A.F., Dunkanson F.D., Freer A.A. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II. — 1975. — N 10. — P. 1030–1036.

84. Bombieri G., Forsellini E., Chiacchio U. et al. // Ibid. — 1976. — N 12. — P. 1404–1408.
85. Burzlaff H., Voll U., Bestmann H.J. // Chem. Ber. — 1974. — 107, N 6. — S. 1949–1956.
86. Burzlaff H., Wilhelm E., Bestmann H.J. // Ibid. — 1977. — 110, N 9. — S. 3168–3176.
87. Daly J.J., Wheatley P. // J. Chem. Soc. A. — 1966. — N 12. — P. 1703–1706.
88. Daly J.J. // Ibid. — 1967. — N 12. — P. 1903–1917.
89. Eades R.A., Gassman P.G., Dixon D.A. // J. Amer. Chem. Soc. — 1981. — 110, N 5. — S. 1066–1068.
90. Bernardi F., Schlegel H.B., Whangbo M.H., Wolfe S. // Ibid. — 1977. — 99, N 17. — P. 5633.
91. Doering W.E. von, Levy I.K. // J. Amer. Chem. Soc. — 1955. — 77, N 3. — P. 509–513.
92. Бочвар Д.А., Гамбарян Н.П., Эштейн Л.М. // Успехи химии. — 1976. — 45, № 7. — С. 1316–1333.
93. Lehn J.M., Wipff G. // J. Amer. Chem. Soc. — 1976. — 98, N 24. — P. 7498–7505.
94. Francl H.H., Pellow R.C., Allen L.C. // Ibid. — 1988. — 110, N 12. — P. 3723–3728.
95. Lischka H. // Ibid. — 1977. — 99, N 2. — P. 353–360.
96. Streitwieser A., Rajca A., McDowell R.S., Geaser R. // Ibid. — 1987. — 109, N 14. — P. 4184–4188.
97. Hoffmann R., Bojd S., Goldberg D.B. // Ibid. — 1970. — 92, N 13. — P. 3929–3936.
98. Boyd D.B., Hoffmann R. // Ibid. — 1971. — 93, N 5. — P. 1064–1066.
99. Absar J., Van Waser J.R. // Ibid. — 1972. — 94, N 4. — P. 2382–2387.
100. Gillespie R.J., Nyholm R.S. // Q. Rev. Chem. Soc. — 1957. — 11. — P. 333.
101. Keil F., Kutzelhigg // J. Amer. Chem. Soc. — 1975. — 97, N 13. — P. 3623–3632.
102. Dixon D.A., Smart B.E. // Ibid. — 1986. — 108, N 23. — P. 7172–7177.
103. Ostojka Starzewski K.A., Tom Dieck H., Bock H. // J. Organomet. Chem. — 1974. — 65, N 3. — P. 311–325.
104. Bock H. // Pure and Appl. Chem. — 1975. — 44, N 2. — P. 343–372.

К главе 4

1. Bestmann H.J. // Angew. Chem. — 1977. — 89, N 6. — S. 361–376.
2. Bestmann H.J., Zimmermann R. // Methoden der Organischen Chemie. Houben-Weyl. — Stuttgart; New-York: Georg Thieme Verlag, 1982. — El. — S. 616.
3. Matthews C.N., Birum G.H. // Tetrahedron Lett. — 1966. — N 46. — P. 5707–5710.
4. Matthews C.N., Driscoll I.L., Birum G.H. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1966. — N 20. — P. 736–737.
5. Birum G.H., Matthews C.N. // Ibid. — 1967. — N 3. — P. 137–138.
6. Gail H.B., Matthews C.N. // J. Org. Chem. — 1967. — 32, N 11. — P. 3554–3559.
7. Ratts K.W., Partos D.B. // J. Amer. Chem. Soc. — 1969. — 91, N 22. — P. 6112–6115.
8. Bestmann H.J., Saalfrank R.W. // Angew. Chem. — 1970. — 82, N 9. — S. 359–361.
9. Daly J.J., Wheatley P. // J. Chem. Soc. A. — 1967. — N 12. — P. 1703–1706.
10. Burzlaff H., Wilhelm E., Bestmann H.J. // Chem. Ber. — 1977. — 110, N 9. — S. 3168–3176.
11. Burzlaff H., Voll U., Bestmann H.J. // Ibid. — 1974. — 107, N 6. — S. 1949–1956.
12. Daly J.J. // J. Chem. Soc. A. — 1967. — N 12. — P. 1903–1917.
13. Burzlaff H., Haag R., Wilhelm E. et al. // Chem. Ber. — 1985. — 118, N 4. — S. 1720–1723.
14. Joachims J.C., Anet F.A.L. // J. Amer. Chem. Soc. — 1970. — 92, N 18. — P. 5524–5525.
15. Bestmann H.J., Schmid G. // Tetrahedron Lett. — 1975. — N 46. — P. 4025–4026.
16. Bestmann H.J., Schmid G. // Chem. Ber. — 1980. — 113, N 10. — S. 3369–3372.
17. Bestmann H.J., Sandmeier D. // Angew. Chem. — 1975. — 87, N 17. — S. 630.
18. Bestmann H.J., Sandmeier D. // Chem. Ber. — 1980. — 113, N 1. — S. 274–277.
19. Bestmann H.J., Besold R., Sandmeier D. // Tetrahedron Lett. — 1975. — N 27. — P. 2293–2294.

20. Bestmann H.J., Schmid G. // Chem. Ber. - 1980. - 113, N 10. - 3369-3372.
21. Buckle J., Harrison P.G. // J. Organomet. Chem. - 1974. - 77, N 2. - P. C22-C24.
22. Dykstra C.E., Schaeter H.F. // The chemistry of ketenes, alenes and related compounds. - Chichester: John Wiley, 1980. - Pt 1. - P. 1-44.
23. Bestmann H.J., Schmid G., Sandmeier D., Kisielowski L. // Angew. Chem. - 1977. - 89, N 4. - S. 275-276.
24. Bestmann H.J., Kisielowski L., Distler W. // Ibid. - 1976. - 88, N 9. - S. 297-298.
25. Birum G.H., Matthews C.N. // J. Amer. Chem. Soc. - 1968. - 90, N 14. - P. 3842-3847.
26. Bestmann H.J., Geismann C. // Tetrahedron Lett. - 1980. - 21, N 3. - P. 257-260.
27. Bestmann H.J., Geismann C. // Lieb. Ann. Chem. - 1977. - N 2. - S. 282-287.
28. Bestmann H.J., Schade G., Schmid G., Monius T. // Chem. Ber. - 1985. - 118, N 7. - P. 2635-2639.
29. Bestmann H.J., Schade G., Lutke H., Monius T. // Ibid. - 1985. - 118, N 7. - S. 2640-2658.
30. Bestmann H.J., Saalfrank R.W. // Ibid. - 1976. - 109, N 1. - S. 403.
31. Bestmann H.J., Schmid G., Sandmeier D. et al. // Chem. Ber. - 1985. - 118, N 4. - S. 1709-1719.
32. Bestmann H.J., Schmid G., Sandmeier D. // Ibid. - 1980. - 113, N 3. - S. 912-918.
33. Bestmann H.J., Pfohl S. // Angew. Chem. - 1969. - 81, N 9. - S. 750-751.
34. Bestmann H.J., Schade G., Schmid G. // Ibid. - 1980. - 92, N 10. - S. 856-858.
35. Bestmann H.J., Lutke H. // Tetrahedron Lett. - 1984. - 25, N 16. - P. 1707-1710.
36. Bestmann H.J., Schmid G., Sandmeier D. // Angew. Chem. - 1976. - 88, N 3. - S. 92-93.
37. Bestmann H.J., Zimmermann R. // Chem. Ztg. - 1972. - 96, N 12. - S. 649-659.
38. Bestmann H.J., Schobert R. // Synthesis. - 1989. - N 6. - P. 419-423.
39. Klose W., Nickisch K., Bohlmann F. // Chem. Ber. - 1980. - 113, N 8. - S. 2694-2698.
40. Nickisch K., Klose W., Nordhoff E. // Ibid. - 1980. - 113, N 9. - S. 3086-3088.
41. Nickisch K., Klose W., Bohlmann F. // Ibid. - 1980. - 113, N 5. - S. 2038-2039.
42. Bestmann H.J., Schmid G., Sandmeier D., Geismann C. // Tetrahedron Lett. - 1980. - 21, N 25. - P. 2401-2404.
43. Bestmann H.J., Siegel B., Schmid G. // Chem. Lett. - 1986. - N 9. - P. 1529-1530.
44. Bestmann H.J., Schmid G. // Tetrahedron Lett. - 1977. - N 35. - P. 3037-3038.
45. Bestmann H.J., Rothe O. // Angew. Chem. - 1964. - 76, N 7. - S. 569.
46. Bestmann H.J., Schmid G., Sandmeier D. // Ibid. - 1975. - 87, N 1. - S. 34.
47. Bestmann H.J., Schmid G., Wilhelm E. // Ibid. - 1980. - 92, N 2. - S. 134-135.
48. Bestmann H.J., Saalfrank R.W., Snyder J.P. // Chem. Ber. - 1973. - 106, N 7. - S. 2601-2609.
49. Bestmann H.J., Roth K., Ettlinger M. // Tetrahedron Lett. - 1981. - 22, N 18. - P. 1681-1684.
50. Bestmann H.J., Roth K., Ettlinger M. // Chem. Ber. - 1982. - 115, N 1. - S. 161-171.
51. Bestmann H.J., Roth K. // Tetrahedron Lett. - 1981. - 22, N 18. - P. 1681-1684.
52. Bestmann H.J., Suss J., Vostrowsky O. // Lieb. Ann. Chem. - 1981. - N 10. - S. 2117-2138.
53. Bestmann H.J., Suss J. // Ibid. - 1982. - N 2. - S. 363-365.
54. Bestmann H.J., Roth K., Ettlinger M. // Angew. Chem. - 1979. - 91, N 9. - S. 748.
55. Bestmann H.J., Roth K. // Synthesis. - 1986. - N 5. - S. 397-400.
56. Bestmann H.J., Roth K., Ettlinger M. // Chem. Ber. - 1982. - 115, N 1. - S. 161-171.
57. Bestmann H.J., Roth K. // Tetrahedron Lett. - 1981. - 22, N 18. - P. 1681-1684.
58. Bestmann H.J., Ettlinger M., Saalfrank R.W. // Lieb. Ann. Chem. - 1977. - N 2. - S. 276-281.
59. Bestmann H.J., Saalfrank R.W. // Chem. Ber. - 1976. - 109, N 1. - S. 403-410.
60. Bestmann H.J., Roth K. // Angew. Chem. - 1982. - 94, N 8. - P. 635-636.
61. Arnold R.A., Baldwin J.E., Ziegler C.B. // J. Chem. Soc. - 1984. - N 3. - P. 152-153.

62. Bestmann H.J., Sandmeier D. // Chem. Ber. - 1980. - 113, N 1. - S. 274-277.
63. Ratts K.W., Partos R.D. // J. Amer. Chem. Soc. - 1969. - 91, N 22. - P. 6112-6115.
64. Boulos L.S., Shabana K. // Phosph. and Sulf. - 1990. - 53, N 1. - P. 81-85.
65. Saalfrank R.W., Ackermann E., Winkler H. et al. // Chem. Ber. - 1980. - 113, N 9. - S. 2950-2958.
66. Bestmann H.J., Schmid M., Schobert R. // Angew. Chem. - 1985. - 97, N 5. - S. 418-420.
67. Bestmann H.J., Schmid M., Schobert R. // Synthesis. - 1988. - N 1. - P. 49-53.
68. Bestmann H.J., Schmid M. // Tetrahedron Lett. - 1985. - 26, N 50. - P. 6171-6174.
69. Bestmann H.J., Schmid M. // Ibid. - 1986. - 27, N 18. - P. 1999-2000.
70. Bestmann H.J., Schobert R. // Angew. Chem. - 1985. - 97, N 9. - S. 783-785.
71. Bestmann H.J., Schmid M., Sandmeier D. et al. // Chem. Ber. - 1985. - 118, N 4. - S. 1709-1719.
72. Bestmann H.J., Schobert R. // Angew. Chem. - 1983. - 95, N 10. - S. 8.
73. Kende A.S., Roth B., Kubo I. // Tetrahedron Lett. - 1982. - 23, N 17. - P. 1751-1754.
74. Bestmann H.J., Schobert R. // Ibid. - 1987. - 28. - P. 6287-6290.
75. Schobert R. // Synthesis. - 1987. - N 8. - P. 741-742.

К главе 5

1. Kaska W.C. // Coord. Chem. Rev. - 1983. - 48, N 1. - P. 1-58.
2. Piskala A., Zimmermann M., Fouquet G., Schlosser M. // Collect. Czech. Chem. Commun. - 1971. - 36, N 4. - P. 1482-1486.
3. Schmidbaur H., Tronich W. // Chem. Ber. - 1968. - 101. - S. 3556-3561.
4. Albright T.A., Schweizer E.E. // J. Org. Chem. - 1976. - 41, N 7. - P. 1168-1173.
5. Starzewski K.A.O., Tom Dieck H. // Phosphorus. - 1976. - 6, N 3/4. - P. 177-189.
6. Cramer R.E., Maynard R.B., Gilje J.M. // J. Amer. Chem. Soc. - 1978. - 100, N 17. - P. 5562-5564.
7. Manzer L.E. // Inorg. Chem. - 1976. - 15, N 10. - P. 2567-2568.
8. Cristau H.J., Ribeill Y. // J. Organometal. Chem. - 1988. - 352, N 2. - P. C51-C53.
9. Cristau H.J., Ribeill Y., Chiche L., Plenat F. // Ibid. - 1988. - 352, N 3. - P. C47-C50.
10. McKenna E.G., Walker B. // Tetrahedron Lett. - 1988. - 29, N 9. - P. 485-488.
11. Cristan H.J., Ribeill Y., Plenat F., Chiche L. // Phosphorus and Sulfur. - 1987. - 30, N 1/2. - P. 1358.
12. Schmidbaur H., Deschler U., Zimmer-Gasser B. et al. // Chem. Ber. - 1980. - 113, N 3. - S. 902-911.
13. Schmidbaur H., Deschler U., Milewski-Mahrlab, Zimmer-Gasser B. // Ibid. - 1981. - 114, N 2. - S. 606-619.
14. Schmidbaur H., Heimann M. // Chem. Ber. - 1978. - 111, N 6. - S. 2696-2701.
15. Seyferth D., Grim S.O. // J. Amer. Chem. Soc. - 1961. - 83, N 7. - P. 1613-1616.
16. Schmidbaur H. // Acc. Chem. Res. - 1975. - 8, N 1. - P. 62-70.
17. Corey F.J., Kang J. // J. Amer. Chem. Soc. - 1982. - 104. - P. 4724-4725.
18. McDowell R.S., Streitwieser A. // Ibid. - 1984. - 106, N 14. - P. 4047-4048.
19. Schlosser M., Tuong H.B., Respondek J., Schaub B. // Chimia. - 1983. - 37, N 11. - P. 10-11.
20. Schaub B., Jenny T., Schlosser M. // Ibid. - 1984. - 25, N 37. - P. 4097-4100.
21. Schaub B., Schlosser M. // Tetrahedron Lett. - 1985. - 26, N 13. - P. 1623-1626.
22. Corey F.J., Kang J., Kyler K. // Ibid. - 1985. - 26, N 5. - P. 555-558.
23. Broquet C. // Tetrahedron. - 1973. - 29, N 22. - P. 3595-3598.
24. Broquet C. // Ibid. - 1975. - 31, N 10. - P. 1331-1334.
25. Moorhoff C.M., Schneider D.F. // Tetrahedron Lett. - 1987. - 28, N 40. - P. 4721-4724.
26. Pietrusiewicz K.M., Monkiewicz J. // Ibid. - 1986. - 27, N 6. - P. 739-742.

27. Sancar E.A., Taylor J.D., Hay J.V., Wolfe J.F. // J. Org. Chem. - 1976. - 41, N 3. - P. 509-513.
28. Schwartz M., Oliver J.E., Sonnet P.E. // Ibid. - 1975. - 40, N 16. - P. 2410-2411.
29. Колосовский О.И. // Журн. общ. химии. - 1975. - 45, № 3. - С. 704.
30. Schmidbaur H., Wolf W. // Chem. Ber. - 1975. - 108. - S. 2851.
31. Van Hamme M.J., Burton D.J. // J. Organometal. Chem. - 1979. - 169, N 2. - P. 123-139.
32. Bestmann H.J., Suhn K., Roder T. // Angew. Chem. - 1981. - 93, N 12. - S. 1098-1100.
33. Itoh K., Hayashi H., Fukui M., Ishii Y. // J. Organometal. Chem. - 1974. - 78, N 3. - P. 339-346.
34. Bestmann H.J., Roeder T., Suhs K. // Chem. Ber. - 1988. - 121, N 8. - P. 1507-1517.
35. Bestmann H.J., Arenz T. // Angew. Chem. - 1984. - 96, N 5. - S. 353.
36. Bestmann H.J., Arenz T. // Ibid. - 1986. - 98, N 6. - S. 571-572.
37. Bestmann H.J., Arenz T. // Tetrahedron Lett. - 1986. - 27, N 18. - P. 1995-1998.
38. Bestmann H.J., Vostrowsky O. // Pestycydy. - 1990. - N 1. - P. 1-26.
39. Schmidbaur H., Fuller H.J. // Chem. Ber. - 1974. - 107, N 11. - S. 3674-3679.
40. Schmidbaur H., Tronich W. // Ibid. - 1968. - 101, N 2. - S. 595-603.
41. Schmidbaur H., Tronich W. // Ibid. - 1967. - 100, N 3. - S. 1032-1050.
42. Schmidbaur H., Eberlein J., Richter W. // Ibid. - 1977. - 110, N 2. - S. 677-682.
43. Schmidbaur H. // Adv. Organometal. Chem. - 1970. - 9, N 2. - P. 270.
44. Ebsworth E.A.V., Rankin D.W.H., Gasser B.Z., Schmidbaur H. // Chem. Ber. - 1980. - 113, N 5. - S. 1637-1645.
45. Schmidbaur H., Vornberger W. // Angew. Chem. - 1970. - 92, N 18. - S. 773-774.
46. Schmidbaur H., Vornberger W. // Chem. Ber. - 1972. - 105, N 10. - S. 3173-3186.
47. Schmidbaur H., Malisch W. // Ibid. - 1970. - 103, N 10. - S. 3007-3018.
48. Schmidbaur H., Stuhler H., Vornberger W. // Ibid. - 1972. - 105, N 3. - S. 1084-1086.
49. Bestmann H.J. // Ibid. - 1962. - 95, N 1. - S. 58-63.
50. Schmidbaur H., Malisch W. // Ibid. - 1971. - 104, N 1. - S. 150-159.
51. Schmidbaur H., Tronich W. // Ibid. - 1968. - 101, N 10. - S. 3545-3555.
52. Starzewski K.A.O., Tom Dieck H., Bock H. // J. Organometal. Chem. - 1974. - 65, N 3. - P. 311-325.
53. Schmidbaur H., Malisch W. // Chem. Ber. - 1970. - 103, N 11. - S. 3448-3458.
54. Schmidbaur H., Malisch W. // Ibid. - 1969. - 102, N 1. - S. 83-89.
55. Malisch W., Schmidbaur H. // Angew. Chem. - 1974. - 86, N 15. - S. 554-555.
56. Issleib K., Lindner R. // Lieb. Ann. Chem. - 1966. - 699. - S. 40-52.
57. Malisch W. // J. Organometal. Chem. - 1973. - 61. - P. C15-C19.
58. Schmidbaur H., Vornberger W. // Chem. Ber. - 1972. - 105, N 10. - S. 3173-3186.
59. Schmidbaur H., Wolf W. // Ibid. - 1975. - 108, N 9. - S. 2834-2841.
60. Schmidbaur H., Stuhler H. // Angew. Chem. - 1973. - 85, N 8. - S. 344-345.
61. Gilman H., Tomasi R.A. // J. Org. Chem. - 1962. - 27, N 10. - P. 3647-3650.
62. Plenat F. // Tetrahedron Lett. - 1981. - 22, N 7. - P. 4705-4708.
63. Bestmann H.J., Bomhard A. // Angew. Chem. - 1982. - 94, N 7. - S. 562.
64. Bestmann H.J., Aftygalle A.B., Glasbrenner J. et al. // Lieb. Ann. Chem. - 1988. - N 1. - S. 55-60.
65. Bestmann H.J., Kumar K. // Angew. Chem. - 1983. - 95, N 2. - S. 154.
66. Bestmann H.J., Suss J., Vostrowsky O. // Lieb. Ann. Chem. - 1981. - N 12. - S. 2117-2138.
67. Bestmann H.J., Brosche T., Koschitzky K.N. et al. // Tetrahedron Lett. - 1982. - 23, N 39. - P. 4007-4010.
68. Bestmann H.J. // Natural Product Chemistry / Ed by Attaur-Rahman. - Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1986. - P. 46-64.

69. Bestmann H.J., Dotzev R., Mahero-Alvares J. // Tetrahedron Lett. - 1985. - 26, N 23. - P. 2769-2772.
70. Bestmann H.J., Vostrowsky O. // Naturwissenschaften. - 1982. - 69. - S. 457.
71. Bestmann H.J. // Proc. Symp. Karachi (Pakistan). - 1988. - 4. - P. 553-578.
72. Маеркер А. // Орган. реакции. - 1967. - 14. - С. 287.
73. Reitz A.B., Maryanoff B.E. // Chem. Rev. - 1989. - 89, N 4. - P. 863-927.
74. Grobe J., Le Van D., Nientfeld J. // New. J. Chem. - 1989. - 13, N 4/5. - P. 363-367.
75. Kreissl F.R., Eberl K., Kleinc W. // Chem. Ber. - 1978. - 111, N 6. - S. 2451-2452.
76. Alemagna A., Del Buttero P., Licandro E. et al. // Tetrahedron. - 1985. - 41, N 16. - P. 3321-3330.
77. Alemagna A., Del Buttero P., Licandro E. et al. // Ibid. - N 12. - P. 2503-2511.
78. Cröce P.D., Del Buttero P., Licandro E. et al. // Synthesis. - 1979. - N 4. - P. 299-300.
79. Конотонова С.П., Чистоклетов В.Н., Пезилов А.А. // Журн. общ. химии. - 1972. - 42, № 11. - С. 2412-2415.
80. Markl G. // Tetrahedron Lett. - 1961. - N 22. - P. 807-810.
81. Markl G. // Z. Naturforsch. - 1962. - 176. - S. 782.
82. Schmidbaur H., Tronich W. // Chem. Ber. - 1968. - 101, N 10. - S. 3545-3555.
83. Schmidpeter A., Thiele M. // Angew. Chem. - 1991. - 103, N 3. - S. 333-335.
84. Caminade A.-M., Roques C., Dufour et al. // Tetrahedron Lett. - 1989. - 30, N 49. - P. 6869-6872.
85. Gasser O., Schmidbaur H. // J. Amer. Chem. Soc. - 1975. - 97, N 21. - P. 6281-6282.
86. Schmidbaur H., Gasser O., Hussain M.S. // Chem. Ber. - 1977. - 110, N 11. - S. 3501-3507.
87. Huang R., Deng S., Yang S. // Acta Chem. Sin. - 1989. - N 1. - S. 64-71.
88. Schmidbaur H., Tronich W. // Chem. Ber. - 1968. - 101, N 1. - S. 604-910.
89. Issleib K., Lischewski M. // J. Prakt. Chem. - 1969. - 311, N 5. - S. 857-610.
90. Karsch H.H. // Chem. Ber. - 1982. - 115, N 5. - S. 1956-1966.
91. Schmidbaur H., Deshler U. // Ibid. - 1983. - 116, N 4. - S. 1386-1392.
92. Schmidbaur H., Eberlein J., Richter W. // Ibid. - 1977. - 110, N 2. - S. 677-682.
93. Schmidbaur H., Tronich W. // Ibid. - 1968. - 101, N 10. - S. 3545-3555.
94. Benn R., Mynott R., Richter W.J., Schroth G. // Tetrahedron. - 1984. - 40, N 17. - P. 3273-3276.
95. Issleib K., Lindner R. // Lieb. Ann. Chem. - 1967. - 707. - S. 112-119.
96. Jones G.H., Hamamura B.K., Moffatt J.G. // Tetrahedron Lett. - 1968. - N 55. - P. 5731-5734.
97. Fieser M., Fieser L. // Reagents for Organic Synthesis. - New York: Wiley Interscience. - 1969. - 2. - P. 181.
98. Karsch H.H., Zimmer-Gasser B., Nengebauer D., Schubert U. // Z. Naturforsch. - 1979. - 34b, N 8. - S. 1178.
99. Karsch H.H., Schubert U., Neugebauer D. // Angew. Chem. - 1979. - 91, N 6. - S. 518-519.
100. Issleib K., Lindner R. // Ibid. - 1967. - 707. - S. 120-129.
101. Mastryukova T.A., Aladzewa I.H., Leont'eva I.V. et al. // Pure and Appl. Chem. - 1980. - 52. - P. 945.
102. Мастрюкова Т.А., Аладжева И.М., Леонтьева И.В. и др. // Журн. общ. химии. - 1977. - 47, № 11. - С. 2454-2459.
103. Mastryukova T.A., Aladzewa I.H., Leont'eva I.V. et al. // Tetrahedron Lett. - 1980. - 23, N 30. - P. 2931-2934.
104. Мастрюкова Т.А., Леонтьева И.В., Аладжева И.М. и др. // Докл. АН СССР. - 1979. - 247, № 4. - С. 2454-2459.
105. Мастрюкова Т.А., Леонтьева И.В., Петровский П.В. и др. // Журн. общ. химии. - 1982. - 52, № 10. - С. 2358-2362.
106. Karsch H.H. // Chem. Ber. - 1982. - 115, N 5. - S. 1956-1966.

107. Schmidbaur H., Wohleben-Hommer A. // Ibid. - 1979. - 112, N 2. - S. 510-516.
108. McClard R.W., Jackson S.A. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. - 1988. - 99, N 1/2. - P. 27-31.
109. McClard R.W. // Tetrahedron Lett. - 1983. - 24, N 26. - P. 2631-2634.
110. Engel R. // Chem. Rev. - 1977. - 77, N 3. - P. 349-367.
111. Par. 2583974 (CША) // C.A. - 1971. - 75. - 130091q.
112. Tang J.C., Tropp B.E., Engel R. // Tetrahedron Lett. - 1978. - N 7. - P. 723-726.
113. Jones G.H., Moffatt J.G. // J. Amer. Chem. Soc. - 1968. - 90, N 19. - P. 5337-5338.
114. Poulton H., Bartsch W., Thiem J. // Chem. Ber. - 1971. - 104, N 8. - S. 2545-2552.
115. Corrago S., Strappagnetti G., Castagnino E. // Arch. Pharm. - 1987. - 320, N 11. - P. 1118.
116. Huang R., Deng S., Yang S. // Acta Chim. Sin. - 1989. - N 1. - P. 64-71.
117. Burton D.J., Cox D.G. // J. Amer. Chem. Soc. - 1983. - 105, N 3. - P. 650-651.
118. Jeong I.H., Burton D.J., Cox D.J. // Tetrahedron Lett. - 1986. - 27, N 32. - P. 3709-3712.
119. Shen Y., Lin Y., Xin Y. // Ibid. - 1985. - 26, N 42. - P. 5137-5138.
120. Schmidbaur H., Herr R., Riede J. // Chem. Ber. - 1984. - 117, N 7. - P. 2322-2327.
121. Schmidbaur H., Milewski-Mahrle B., Muller G., Kruger C. // Organometallics. - 1984. - 3, N 1. - P. 38.
122. Schubert U., Kappenstein C., Milewski-Mahrle B. et al. // Chem. Ber. - 1981. - 114, N 9. - S. 3070-3078.
123. Ramirez F., Pilot I.F., Desai N.B., Smith C.P. // J. Amer. Chem. Soc. - 1967. - 89, N 24. - S. 6273-6276.
124. Ramirez F., Desai N.B., Hansen B., McKelvie N. // Ibid. - 1961. - 83, N 16. - P. 3539-3540.
125. Appel R., Knoll F., Scholer H., Wihler H.D. // Angew. Chem. - 1976. - 88, N 22. - S. 769-770.
126. Bowmaker G.A., Herr R., Schmidbaur H. // Chem. Ber. - 1983. - 116, N 11. - S. 3567-3579.
127. Schmidbaur H., Gasser O. // Angew. Chem. - 1976. - 88, N 16. - S. 542-543.
128. Gasser O., Schmidbaur H. // J. Amer. Chem. Soc. - 1975. - 97, N 21. - P. 6281-6282.
129. Schmidbaur H., Deschler U. // Chem. Ber. - 1981. - 114, N 7. - S. 2491-2500.
130. Schmidbaur H., Costa T., Milewski-Mahrle B. // Ibid. - N 4. - S. 1428-1441.
131. Schmidbaur H., Costa T. // Ibid. - 1981. - 114, N 9. - S. 3063-3069.
131. Schmidbaur H., Costa T. // Ibid. - 1981. - 114, N 9. - S. 3063-3069.
132. Appel R., Erbelding G. // Tetrahedron Lett. - 1978. - N 30. - P. 2689-2692.
133. Wohleben A., Schmidbaur H. // Angew. Chem. - 1977. - 89, N 6. - S. 428-429.
134. Schmidbaur H., Herr R., Zybill C.E. // Ibid. - 1984. - 117, N 12. - S. 3374-3380.
135. Hussain H.S., Schmidbaur H. // Z. Naturforsch. - 1976. - 31b. - S. 721.
136. Schmidbaur H., Strunk S., Zybill C.E. // Chem. Ber. - 1983. - 116, N 11. - S. 3559-3566.
137. Bestmann H.J., Kloeters W. // Angew. Chem. - 1977. - 89, N 1. - S. 55.
138. Bestmann H.J., Kloeters W. Tetrahedron Lett. - 1978. - N 36. - P. 3343-3344.
139. Ramirez F., Desai N.B., Hansen B., McKelvie N. // J. Amer. Chem. Soc. - 1961. - 83, N 16. - P. 3539-3540.
140. Matthews C.H., Birum G.H. // Tetrahedron Lett. - 1966. - N 46. - S. 5707-5710.
141. Birum G.H., Matthews C.H. // Chem. Ind. - 1968. - 120. - P. 653-654.
142. Raitis K.W., Partos D.B. // J. Amer. Chem. Soc. - 1969. - 91, N 22. - P. 6112-6115.
143. Schmidbaur H., Zybill C.E., Neugebauer D. // Angew. Chem. - 1982. - 94, N 4. - S. 321-322.
144. Bestmann H.J., Kloeters W. // Tetrahedron Lett. - 1977. - N 1. - P. 79-80.
145. Ebsworth E.A., Fraser T.E., Rankin D.W.H. // Chem. Ber. - 1977. - 110, N 11. - S. 3508-3516.

146. Schubert U., Kappenstein C., Milewski-Mahrle B., Schmidbaur H. // Ibid. - 1981. - 114, N 9. - S. 3070-3078.
147. Schmidbaur H., Costa T., Milewski-Mahrle B., Schubert U. // Angew. Chem. - 1980. - 92, N 7. - S. 557-558.
148. Zink J.I., Kaska W. // J. Amer. Chem. Soc. - 1973. - 95, N 22. - P. 7510-7512.
149. Hardy G.E., Baldwin J.C., Zink J.I. et al. // Ibid. - 1977. - 99, N 11. - P. 3552-3558.
150. Vincent A.T., Whesley P.J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. - 1972. - N 4. - P. 617-622.
151. Hardy G.E., Zink J.I., Kaska W.C., Baldwin J.C. // J. Amer. Chem. Soc. - 1978. - 100, N 25. - P. 8001-8002.
152. Horner L., Oediger H. // Chem. Ber. - 1958. - 91, N 3. - S. 437-442.
153. Колодяжный О.И., Шевчук Л.И., Кухарь В.П. // Журн. общ. химии. - 1977. - 47, № 3. - С. 723-724.
154. Van Leusen A.M., Reith B.A., Iedema A.J.W., Strating J. // Recueil. - 1972. - 91, N 1. - S. 37-49.
155. Колодяжный О.И. // Журн. общ. химии. - 1977. - 47, № 10. - С. 2390-2391.
156. Reith B.A., Strating J., Van Leusen A.M. // J. Org. Chem. - 1974. - 39, N 18. - P. 2728-2736.
157. Несмеянов Н.А., Жуликова С.Т., Реутов О.А. // Докл. АН СССР. - 1963. - 151, № 4. - С. 856-858.
158. Saikashi H., Nakamura S. // Yakugaku Zasshi. - 1968. - 88, N 8. - P. 1039-1043; C.A. - 1969. - 70. - P. 11435.
159. Hamid A.M., Trippett // J. Chem. Soc. C. - 1968. - N 11. - P. 1612-1615.
160. Galli R. // J. Org. Chem. - 1987. - 52, N 24. - P. 5349-5356.
161. Mukaiyama T., Fukuyama S., Kumamoto T. // Tetrahedron Lett. - 1968. - N 34. - P. 3787-3789.
162. Saikachi H., Nakamura S. // Yakugaku Zasshi. - 1968. - 88. - P. 715; C.A. - 1968. - 69. - P. 106824.
163. Vilsmaier E., Sprugel W., Boehm W. // Synthesis. - 1973. - N 7. - P. 431-432.
164. Lemal D.M., Banitt E.M. // Tetrahedron Lett. - 1964. - N 5. - P. 245-251.
165. Seebach D. // Chem. Ber. - 1972. - 105, N 3. - S. 487-510.
166. Nitsche M., Seebach D., Beck A. // Ibid. - 1978. - 111. - S. 3644-3664.
- 166a. Fiedl L., Banks C.H. // J. Org. Chem. - 1975. - 40, N 19. - P. 2774-2779.
167. Wittig G., Schlosser M. // Chem. Ber. - 1961. - 94, N 57. - S. 1373-1383.
168. Sato M., Gonnella H.C., Cava M.P. // J. Org. Chem. - 1979. - 44, N 6. - P. 930-934.
- 168a. Tateyama U., Nishikawa E., Jakata Y., Misumi S. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. - 1985. - N 3. - P. 106-107.
169. Zbiral E., Hengstenberger H. // Lieb. Ann. Chem. - 1969. - 721. - S. 121-128.
170. Petragani N., Rodriguez R., Comaseto J.V. // J. Organometal. Chem. - 1976. - 114, N 3. - P. 281-292.
171. Stefani H.A., Cavalheiro M.M., Comassetto J.V. // An. Acad. Bras. Cienc. - 1989. - 61, N 1. - P. 37-47; C.A. - 1990. - 113. - P. 231480.
172. Petragani N., Comassetto J.V., Rodriguez R., Brockson T.J. // J. Organometal. Chem. - 1977. - 124, N 1. - P. 1-5.
173. Saleh G., Minami T., Ohshiro Y., Agawa T. // Chem. Ber. - 1979. - 112, N 1. - S. 355-362.
174. Gosselck J., Schenk H., Ahlbrecht H. // Angew. Chem. - 1967. - 79, N 5. - S. 242.
175. Магдеева Н.Н., Канджецян Р.А. // Журн. общ. химии. - 1974. - 44, № 8. - С. 1708-1711.
176. Yamamoto Y. // Bul. Soc. Chem. Jap. - 1986. - 59, N 10. - P. 3053-3056.
177. Wittig G., Boll W., Kruck K.H. // Chem. Ber. - 1962. - 95, N 10. - S. 2514-2525.
178. Coulson D.R. // Tetrahedron Lett. - 1964. - N 45. - P. 3323-3326.
179. Bragla A.L., Comassetto J.V., Petragani N. // Ibid. - 1984. - 25, N 11. - P. 1111-1114.

180. Van Lensen A.M., Jedema A.J.W., Strating J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. - 1968. - N 8. - P. 440-441.
181. Miyamo S., Izumi Y., Fujii K. et al. // Bull. Chem. Soc. Jap. - 1979. - 52, N 4. - P. 1197-1202.
182. Jamagiya M., Kaneko K., Kaji T. // Tetrahedron Lett. - 1979. - N 20. - P. 1761-1764.
183. Reichard C., Wurthelm E.U. // Synthesis. - 1973. - N 10. - P. 604-605.
184. Corey E.J., Navasaka K., Shibasaki M. // J. Amer. Chem. Soc. - 1976. - 98, N 20. - P. 6417-6418.
185. Danishevski S., Nagasawa K., Wang N. // J. Org. Chem. - 1975. - 40, N 13. - P. 1989-1990.
186. Yamagiya M., Kaneko K., Kaji T. // Tetrahedron Lett. - 1979. - N 20. - P. 1761-1764.
187. Schonauer K., Zbiral E. // Ibid. - 1983. - 24, N 6. - P. 573-576.
188. Naee D.G., Kesling H.S., Burton D.J. // Ibid. - 1975. - N 44. - P. 3789-3792.
189. Тюленева В.В., Рождин Е.М., Кнуляни И.Л. // Успехи химии. - 1981. - 50, вып. 3. - С. 522-543.
190. Speciale A.J., Ratts K.W. // J. Amer. Chem. Soc. - 1962. - 84, N 5. - P. 854-863.
191. Burton D.J., Krutzsch H.C. // J. Org. Chem. - 1970. - 35, N 7. - P. 2125-2130.
192. Burton D.J., Krutzsch H.C. // Tetrahedron Lett. - 1968. - N 1. - P. 71-76.
193. Seyferth D., Grim S.O., Read T.O. // J. Amer. Chem. Soc. - 1961. - 83, N 7. - P. 1617-1620.
194. Wittig G., Schlosser M. // Chem. Ber. - 1961. - 94, N 5. - S. 1373-1383.
195. Makosza M., Wawrzyniewicz M. // Tetrahedron Lett. - 1969. - N 53. - P. 4659-4662.
196. Galli R., Scaglioni L., Palla O. et al. // Tetrahedron. - 1984. - 40, N 9. - P. 1523-1532.
197. Moss R.A., Pielkiewicz P.G. // Synthesis. - 1973. - N 4. - P. 209-211.
198. Herkes F.E., Burton D.J. // J. Org. Chem. - 1967. - 32, N 5. - P. 1311-1318.
199. Burton D.J., Herkes F.E. // Ibid. - 1968. - 33, N 5. - P. 1854-1860.
200. Burton D.J., Zawistowski E.A. // J. Fluor. Chem. - 1971. - 1, N 3. - P. 247-360.
201. Klabunde K.J., Burton D.J. // J. Amer. Chem. Soc. - 1972. - 94, N 3. - P. 820-828.
202. Fuqua S.A., Duncan W.G., Silverstein R.M. // J. Org. Chem. - 1965. - 30, N 8. - P. 2543-2545.
203. Fuqua S.A., Duncan W.G., Silverstein R.M. // Tetrahedron Lett. - 1965. - N 9. - P. 521-523.
204. Fuqua S.A., Duncan W.G., Silverstein R.M. // Ibid. - 1964. - N 23. - P. 1461-1463.
205. Burton D.J., Hahnfeld J.L. // Fluor. Chem. Rev. - 1977. - 8, N 1. - P. 119-188.
206. Tronchet J.M.J., Schwartzbach D., Bardalat-Ray F. // Carbohydrate Res. - 1976. - 46, N 1. - P. 9-17.
207. Pilling G.M., Sondheimer F. // J. Amer. Chem. Soc. - 1971. - 93, N 8. - P. 1970-1977.
208. Seyferth D., Fogel J.S., Heeren J.K. // Ibid. - 1964. - N 86. - P. 307-308.
209. Seyferth D., Heeren J.K., Grim S.O. // J. Org. Chem. - 1961. - 26, N 11. - P. 4783-4784.
210. Stark G., Zhao K. // Tetrahedron Lett. - 1989. - 30, N 17. - P. 2173-2174.
211. Appel R., Morbach W. // Angew. Chem. - 1977. - 89, N 3. - P. 203-204.
212. Clement B.A., Soulen R.L. // J. Org. Chem. - 1976. - 41, N 3. - P. 556-557.
213. Burton D.J., Greenlimb P.E. // Ibid. - 1975. - 40, N 19. - P. 2796-2801.
214. Burton D.J., Greenlimb P.E. // J. Fluor. Chem. - 1973. - 3, N 3. - P. 447-449.
215. Schlosser M. // Tetrahedron. - 1978. - 34, N 1. - P. 3-17.
216. Schlosser M., Zimmermann M. // Synthesis. - 1969. - N 1. - P. 75-76.
217. Van Hamme M.J., Barton D.J. // J. Fluor. Chem. - 1977. - 10, N 1. - P. 131-143.
218. Appel K., Veltmann H. // Tetrahedron Lett. - 1977. - N 5. - P. 399-400.
219. Rabinowitz R., Marcus R. // J. Amer. Chem. Soc. - 1962. - 84, N 8. - P. 1312-1313.
- 219a. Ramirez F., Desay N.B., McKelvi N. // Ibid. - P. 1745-1747.
220. Camps F., Coll J., Fabrias G. et al. // Tetrahedron Lett. - 1983. - 24, N 32. - P. 3387-3390.

221. Burton D.J., Naee D.G. // J. Amer. Chem. Soc. - 1973. - 95, N 25. - P. 8467-8468.
222. Van Hamme M.J., Burton D.J. // J. Fluor. Chem. - 1979. - 13, N 5. - P. 407-420.
223. Speciale A.J., Ratts K.W. // J. Org. Chem. - 1963. - 28, N 2. - P. 465-469.
224. Morke G. // Chem. Ber. - 1962. - 95, N 12. - S. 3003-3007.
225. Bestmann H.J., Armsen R. // Synthesis. - 1976. - N 1. - P. 590-591.
226. Li X.Y., Hu J.S. // Tetrahedron Lett. - 1987. - 28, N 50. - P. 6317-6320.
227. Moriarty R.M., Prakash I., Prakash O., Freeman W. // J. Amer. Chem. Soc. - 1984. - 106, N 20. - P. 6082-6084.
228. Thenappan A., Burton D.J. // J. Org. Chem. - 1991. - 56, N 1. - P. 273-277.
229. Кушнир В.Н., Шевчук М.И., Домбровский А.В. // Журн. общ. химии. - 1977. - 47, № 8. - С. 1715-1721.
230. Kobrich G., Merkel D., Thiem K.W. // Chem. Ber. - 1972. - 105, N 5. - P. 1683-1692.
231. Naee D.G., Burton D.J. // Synth. Commun. - 1973. - 3. - P. 197.
- 231a. Hayashi S., Nakai T., Ishikawa N. et al. // Chem. Lett. - 1979. - P. 983.
232. Corey E.J., Fuchs P.L. // Tetrahedron Lett. - 1972. - N 3. - P. 3769-3772.
- 232a. Грузоренко А.А., Шевчук М.И., Домбровский А.В. // Журн. общ. химии. - 1966. - 36, № 4/6. - С. 1121-1123.
233. Van Amsterdam L.J.P., Lugtenburg J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. - 1982. - N 16. - P. 946-947.
234. Bestmann H.J., Frey H. // Lieb. Ann. Chem. - 1980. - N 12. - S. 2061-2071.
235. L. Amann H.J., Rippel H.C., Dostalev R. // Tetrahedron Lett. - 1989. - 30, N 39. - P. 5261-5262.
236. Bestmann H.J., Bomhard A. // Angew. Chem. - 1982. - 94, N 7. - S. 562-563.
237. Burton D.J., Greenlimb P.E. // J. Org. Chem. - 1975. - 40, N 19. - P. 2796-2801.
238. Schlosser M., Zimmermann M. // Synthesis. - 1969. - N 2. - P. 75.
239. Klabunde K.J., Burton D.J. // J. Amer. Chem. Soc. - 1972. - 94, N 3. - P. 820-828.
240. Jamanaka H., Ando T., Funasaka W. // Bull. Soc. Jap. - 1968. - 41, N 2. - P. 756-759.
241. Weber L. // The Chemistry of the Metal-Carbon Bond / Ed by F.R. Hartley and S. Patai. - S. L.: John Wiley and Sons Ltd, 1982. - P. 93-174.
242. Schmidbaur H. // Acc. Chem. Res. - 1975. - 8, N 1. - P. 62-70.
243. Schmidbaur H. // Angew. Chem. - 1983. - 95, N 12. - S. 980-1000.
244. Ostoya Starzewski K.A., Witte J. // Ibid. - 1987. - 99, N 1. - S. 76-77.
245. Schmidbaur H., Mandl J.R., Wohlleben-Hammer A., Fugner A. // Z. Naturforsch. B. - 1978. - 33. - S. 1325.
246. Yamamoto Y., Schmidbaur H. // J. Organometal. Chem. - 1975. - 56, N 1. - P. 133-138.
247. Yamamoto Y., Schmidbaur H. // Ibid. - 97, N 3. - P. 479-486.
248. Schmidbaur H., Franke R. // Chem. Ber. - 1975. - 108, N 35. - S. 1321-1328.
249. Schmidbaur H., Franke R. // Angew. Chem. - 1973. - 85, N 4. - S. 449-450.
250. Yamamoto Y. // Chem. Lett. - 1980. - N 1. - P. 311.
251. Schmidbaur H., Eberlein J., Richter W. // Chem. Ber. - 1977. - 110, N 2. - S. 677-682.
252. Schmidbaur H., Gasser O., Hussain H.S. // Ibid. - 1977. - 110, N 11. - S. 3501-3507.
253. Schier A., Schmidbaur H. // Z. Naturforsch. - 1982. - 37. - S. 1518-1523.
254. Vicente J., Chikote M.T., Fernandez-Baeza J. // J. Organometal. Chem. - 1987. - 331, N 3. - P. 409-421.
255. Schmidbaur H., Zybille C.E., Muller G., Kruger C. // Angew. Chem. - 1983. - 95, N 9. - P. 153-155.
256. Schmidbaur H., Mandl J.R., Basell J.M. et al. // Chem. Ber. - 1984. - 114, N 12. - S. 4333.
257. Yamamoto Y., Konno H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1988. - 59, N 5. - P. 1327-1330.
258. Schmidbaur H., Adlkofer J., Buchner W. // Angew. Chem. - 1973. - 85, N 10. - S. 448-449.

259. Nardin G., Nardaccio L., Zangrando E. // J. Organometal. Chem. - 1974. - 74, N 1. - P. C23-C25.
260. Schmidbaur H., Mandl J.R., Richter W. et al. // Chem. Ber. - 1977. - 110, N 6. - S. 2236-2241.
261. Schmidbaur H., Scherm H.P., Schubert U. // Ibid. - 1978. - 111, N 2. - S. 764-769.
262. Basil J.D., Murray H.H., Fackler J.P. et al. // J. Amer. Chem. Soc. - 1985. - 107, N 24. - P. 6908-6915.
263. Ludwig W., Meyer W. // Helv. Chim. Acta. - 1982. - 65, N 3. - S. 934-943.
264. Dash K.C., Schmidbaur H. // Metall-Ions in Biol. Systems. - 1982. - 14. - P. 179.
- 264a. Mehrotra P.K., Hoffmann R. // Inorg. Chem. - 1978. - 17, N 8. - P. 2187-2189.
265. Schmidbaur H., Scherm H.P. // Z. Naturforsch. - 1979. - 34, N 10. - S. 1347-1351.
266. Schmidbaur H., Mandl J.R., Frank A., Hatner G. // Chem. Ber. - 1976. - 109, N 2. - S. 466.
267. Schmidbaur H., Mandl J.R., Wagner F.E. // J. Chem. Soc. Commun. - 1976. - N 5. - P. 170-172.
268. Fackler J.P., Basil J.D. // Organometallics. - 1982. - 1, N 6. - P. 871-873.
269. Jandik P., Schubert U., Schmidbaur H. // Angew. Chem. - 1982. - 94, N 1. - S. 74-75.
270. Schmidbaur H., Hartmann C., Reber G., Muller G. // Ibid. - 1987. - 99, N 11. - S. 1189-1191.
271. Schmidbaur H., Hartmann C., Wagner F.E. // Ibid. - S. 1191-1193.
272. Uson R., Laguna A., Laguna H. et al. // Organometallics. - 1987. - 6, N 8. - P. 1778-1780.
273. Uson R., Laguna A., Uson A. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. - 1988. - N 2. - P. 341-345.
274. Несмеянов Н.А., Калинин А.В., Реутов О.А. // Докл. АН СССР. - 1970. - 195, № 1. - С. 98-100.
275. Yamamoto Y., Sugimoto H. // Bull. Chem. Soc. Jan. - 1980. - 53, N 11. - P. 3176-3179.
276. Schmidbaur H., Rathlein K.H. // Chem. Ber. - 1974. - 107, N 1. - S. 102-109.
277. Schmidbaur H., Gasser O., Fraser T.E., Ebsworth E.A.V. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. - 1977. - N 9. - P. 334-335.
278. Sanehi R., Bansal R.K., Mehrotra R.C. // Indian J. Chem. - 1985. - 24a, N 12. - P. 1031-1034.
279. Schmidbaur H., Gasser O., Kruger C., Sekutowski J.C. // Chem. Ber. - 1977. - 110, N 11. - S. 3517-3527.
280. Schmidbaur H., Fuller H.J. // Angew. Chem. - 1976. - 88, N 16. - S. 541-542.
281. Schmidbaur H., Fuller H.J. // Chem. Ber. - 1977. - 110, N 11. - S. 3528-3535.
282. Schmidbaur H., Muller G., Schubert U., Orama O. // Angew. Chem. - 1978. - 90, N 2. - S. 126-127.
283. Muller G., Schubert U. // Chem. Ber. - 1979. - 112, N 10. - S. 3302-3370.
284. Schmidbaur H., Fuller H.J., Byenke V. et al. // Ibid. - 1977. - 110, N 11. - S. 3536-3543.
285. Van Hamme M.J., Burton D.J. // J. Fluor. Chem. - 1977. - 10, N 2. - P. 131-143.
286. Burton D.J., Greenlimb P.E. // J. Org. Chem. - 1975. - 40, N 19. - P. 2796-2801.
287. Van Hamme M.J., Burton D.J. // J. Organometal. Chem. - 1979. - 169, N 2. - P. 123-139.
288. Schumann H., Hoffmann S. // Chem. Ztg. - 1976. - 100, N 4. - S. 336.
289. Schumann H., Reier F.W. // J. Organometal. Chem. - 1982. - 235, N 3. - P. 287-294.
290. Schumann H., Reier F.W. // Ibid. - 1981. - 209, N 1. - P. C10-C12.
291. Schumann H., Pickardt J., Bruns N. // Angew. Chem. - 1981. - 93, N 1. - S. 127-128.
292. Wong W.K., Chen H., Chow F.L. // Polyhedron. - 1990. - 9, N 6. - P. 875-879.
293. Watson P.L. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. - 1983. - N 6. - P. 276-277.
294. Schumann H., Reier F.W., Dertlaff M. // J. Organometal. Chem. - 1983. - 255, N 3. - P. 305-310.
295. Cramer R.E., Maynard R.B., Gilje J.W. // Inorg. Chem. - 1981. - 20, N 8. - P. 2466-2470.
296. Cramer R.E., Maynard R.B., Gilje J.W. // J. Amer. Chem. Soc. - 1978. - 100, N 17. - P. 5562-5564.
297. Cramer R.E., Maynard R.B., Raw J.C., Gilje J.W. // Ibid. - 1981. - 103, N 12. - P. 3589-3590.
298. Cramer R.E., Bruck M.A., Edelmann F. et al. // Chem. Ber. - 1988. - 121, N 3. - P. 417-420.
299. Cramer R.E., Jeong J.H., Richmann P.N., Gilje J.W. // Organometallics. - 1990. - 9, N 4. - P. 1141-1146.
300. Stevens R.C., Ban R., Cramer R.E. et al. // Ibid. - N 3. - P. 694-697.
301. Cramer R.E., Jeong J.H., Richmann P.N. et al. // 197-th ACS Nat. Meet. Dallas Tex. Apr. 9-14, 1989; РЖХим. - 1990. - 7B129.
302. Cramer R.E., Mori A.L., Maynard R.B. et al. // J. Amer. Chem. Soc. - 1984. - 106, N 2. - P. 5920-5926.
303. Cramer R.E., Roth S., Edelmann F. et al. // Organometallics. - 1989. - 8, N 5. - P. 1192-1199.
304. Schmidbaur H., Scharf W., Fuller H.J. // Z. Naturforsch. - 1977. - 32. - S. 858.
305. Scharf W., Neugebauer D., Schubert U., Schmidbaur H. // Angew. Chem. - 1978. - 90, N 8. - S. 628-629.
306. Rice G.W., Ansell G.B., Modric M.A., Zentz S. // Organometallics. - 1983. - 2, N 1. - P. 154-157.
307. Baldwin J.C., Keder N.L., Strouse C.E., Kaska W.C. // Z. Naturforsch. - 1980. - 35b, N 10. - S. 1289-1297.
308. Gell K.I., Schwartz J. // Inorg. Chem. - 1980. - 19, N 11. - P. 3207-3211.
309. Erker G., Czisch P., Mynott R. // J. Organometal. Chem. - 1987. - 334, N 1/2. - P. 91-108.
310. Erker G., Czisch P., Benn R. et al. // Ibid. - 1987. - 328, N 1/2. - P. 101-107.
311. Manzer L.E. // Ibid. - 1976. - 110, N 2. - P. 291.
312. Manzer L.E. // Inorg. Chem. - 1976. - 15, N 10. - P. 2567-2569.
313. Schwartz J., Gell K.I. // J. Organometal. Chem. - 1979. - 184, N 1. - P. C1-C2.
314. Strauss D.A., Grubbs R.H. // J. Amer. Chem. Soc. - 1982. - 104, N 2. - P. 5499-5500.
315. Holy N.L., Nalenik T.E., Warfield L.T. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. - 1977. - 13. - P. 569.
316. Demersmann B., Dixneuf P.H. // J. Organometal. Chem. - 1981. - 210, N 2. - P. C20-C22.
317. Hieber W., Winter E., Schubert E. // Chem. Ber. - 1962. - 95, N 12. - S. 3070-3076.
318. Churchill M.R., Yongs W.J. // Inorg. Chem. - 1981. - 20, N 2. - P. 382-387.
319. Sharp P.R., Schrock R.R. // J. Organometal. Chem. - 1979. - 171, N 1. - P. 43-51.
320. Schrock R.R., Sharp P.R. // J. Amer. Chem. Soc. - 1978. - 100, N 8. - P. 2389-2399.
321. Schrock R.R. // Acc. Chem. Res. - 1979. - 12, N 1. - P. 98.
322. McLain S.J., Wood C.D., Messerle L.W. et al. // J. Amer. Chem. Soc. - 1978. - 100, N 18. - P. 5962-5964.
323. Angelici R.J. // Acc. Chem. Res. - 1972. - 5, N 10. - P. 335-341.
324. Darensbourg D., Darensbourg M. // Inorg. Chem. - 1972. - 11, N 8. - P. 1967-1970.
325. Kaska W.C., Mitchell D.K., Reichelderfer R.F., Korte W.D. // J. Amer. Chem. Soc. - 1974. - 96, N 9. - P. 2847-2854.
326. Creser C., Kaska W.C. // Transition Met. Chem. - 1978. - 3, N 2. - P. 360.
327. Knoll L. // J. Organometal. Chem. - 1978. - 148, N 3. - P. C25-C26.
328. Voran S., Blau H., Malish W., Schubert U. // Ibid. - 1982. - 232, N 3. - P. C32-C40.
329. Malish W., Blau H., Voran S. // Angew. Chem. - 1978. - 90, N 10. - P. 827-828.
330. Lindner E., Berke H. // Chem. Ber. - 1974. - 107, N 4. - P. 1360-1370.
331. Ostojka-Starzewski K.A., Tom Dieck H., Franz K.D., Hohmann F. // J. Organometal. Chem. - 1972. - 42, N 1. - P. C35-C38.

332. Greco A. // Ibid. - 1972. - 43, N2. - P.351-356.
333. Basil W., Scordaglia R. // Ibid. - 1973. - 51, N2. - P.273-280.
334. Kaska W.C., Mitchell D.K., Reichelderfer R.F. // Ibid. - 1973. - 47, N2. - P.391-402.
335. Knoll L. // Ibid. - 1986. - 193, N1. - P.47-55.
336. Knoll L. // Ibid. - 1979. - 182, N1. - P.77-87.
337. Bock H., tom Dieck H. // Z.Naturforsch. - 1966. - 21b,N8. - S.739-746.
338. Knoll K. // Ibid. - 1978. - 33b. - S.396.
339. Weber L. // J.Organomet.Chem. - 1977. - 131, N1. - P.49-56.
340. Weber L., Lueck E., Koelle U., Ohst S. // Z.Naturforsch.B. - 1987. - 42, N7. - S.892-896.
341. Kaska W.C., Reichelderfer R.F., Prizant L. // J.Organomet.Chem. - 1977. - 129, N1. - P.97-103.
342. Lindner E., Berke H. // Chem.Ber. - 1974. - 107, N3. - S.1360-1370.
343. Kurras E., Rosenthal U., Mennenga H., Oehme G. // Angew.Chem. - 1973. - 85, N20. - S.913-914.
344. Kurras E., Rosenthal U. // J.Organomet.Chem. - 1978. - 160, N1. - P.35-40.
345. Kurras E., Mennenga H., Oehme G. et al. // Ibid. - 1975. - 84, N1. - P.C13-C19.
346. Cotton F.A., Hanson B.E., Isley W.H., Rice G.W. // Inorg.Chem. - 1979. - 18, N10. - P.2713-2717.
347. Cotton F.A., Hanson B.E., Rice G.W. // Angew.Chem. - 1978. - 90, N12. - S.1015-1016.
348. Cotton F.A., Fanwick P.E. // J.Amer.Chem.Soc. - 1979. - 101, N8. - P.5252-5255.
349. Fischer H., Fischer E.O., Kreissl F.R. // J.Organomet.Chem. - 1974. - 64. - P.C41-C44.
350. Kreissl F.R., Held W. // Chem.Ber. - 1977. - 110, N3. - S.799-804.
351. Casey C.P., Burkhardt T.J. // J.Amer.Chem.Soc. - 1972. - 94, N18. - P.6543.
352. Choi H.S., Sweigart D.A. // J.Organomet.Chem. - 1982. - 228, N3. - P.249-253.
353. Kreissl F.R. // Ibid. - 1975. - 99, N2. - P.305-308.
354. Fisher E.O., Ruhr A., Kreissl F.R. // Chem.Ber. - 1977. - 110, N3. - S.805-815.
355. Uedelhoven W., Neugebauer D., Kreissl F.R. // Ibid. - 1981. - 217, N1. - P.183.
356. Kreissl F.R., Friedrich P., Lindner T.L., Huttner Q. // Angew.Chem. - 1977. - 89, N3. - S.325-326.
357. Knoll L. // J.Organomet.Chem. - 1978. - 155, P.C63-C64.
358. Fehlhammer W.R., Zinner G., Beck G., Fuchs J. // Ibid. - 1989. - 379, N3. - P.277-278.
359. Fehlhammer W.P., Zinner G., Bakola-Christianopoulos H. // Ibid. - 1987. - 331, N2. - P.193-205.
360. Argoumariou H., Baldy A., Lai R. et al. // J.Chem.Soc., Chem. Commun. - 1985. - N17. - P.1151-1152.
361. Lai R. // NATO ASI. Ser.C. - 1989. - 269. - P.171-183; C.A. - 1990. - 112. - 98732.
362. Endrich K., Allarguerre P., Korwagen K.P., Ziegler M.L. // Z. Naturforsch. Teil.B. - 1988. - 43, N10. - S.1293-1306.
363. Blechschmitt K., Pfisterer H., Zahn Th. // Angew.Chem. - 1985. - 97, N1. - S.73-74.
364. Blechschmitt K., Zahn Th., Ziegler M.L. // Angew.Chem. - 1985. - 97, N8. - S.686-687.
365. Drews R., Behrens U. // Chem.Ber. - 1985. - 118, N3. - S.888-894.
366. Schubert U. // J.Organomet.Chem. - 1980. - 185, N3. - P.373-384.
367. Schmidbauer H. // Angew.Chem. - 1983. - 95. - S.980-1000.
368. Knoll L. // Z.Naturforsch. - 1977. - B32b. - S.1268-1270.
369. Blau H., Malisch W. // Angew.Chem. - 1980. - 92, N12. - S.1063-1065.
370. Malisch W., Blau H., Schubert U. // Ibid. - 1980. - 92, N12. - S.1065-1066.
371. Malisch W., Blau H., Schubert U. // Chem.Ber. - 1982. - 116. - S.690-709.
372. Kaska W.C., Mitchell D.K., Reichelderfer R.F. // J.Organomet.Chem. - 1973. - 47, N2. - P.391-402.
373. Kaska W.C., Mitchell D.K., Reichelderfer R.F., Korte W.D. // J.Amer. Chem. Soc. - 1974. - 96, N9. - P.2847-2854.
374. Goldberg S.Z., Duesler E.N., Raymond K. // Inorg. Chem. - 1972. - 11, N6. - P.1397-1401.
375. Korswagen R., Alt R., Speth D., Ziegler M.L. // Angew. Chem. - 1981. - 93, N12. - S.1073-1075.
376. Kreissl F.R., Frank A., Schubert U. et al. // Ibid. - 1976. - 88, N19. - S.649-650.
377. Kreissl F.R., Eberl K., Stuckler P. // Ibid. - 1978. - 89, N9. - S.657-658.
378. Kolobova N.E., Ivanov I.L., Zhvanko O.S. et al. // J. Organometal. Chem. - 1982. - 238, N2. - P.223-229.
379. Knoll L. // Ibid. - 1982. - 238, N2. - P.223-229.
380. Widelhoven W., Neugebauer D., Kreissl F.R. // J.Organometal. Chem. - 1981. - 217, N2. - P.183-194.
381. Kreissl F.R., Friedrich P., Lindner T.L. et al. // Angew. Chem. - 1977. - 89, N5. - S.325-326.
382. Tam W., Liu G.Y., Wong W.K. et al. // J.Amer. Chem. Soc. - 1982. - 104, N1. - P.141-152.
383. Crocco G.L., Gladysz J.A. // J.Chem. Soc. Chem. Commun. - 1986. - N15. - P.1154-1156.
384. Muller G., Neugebauer D., Geike et al. // Organometallics. - 1983. - 2. - P.257.
385. Nesmeyanov A.N., Kolobova N.E., Zdanovitch V.I., Zhakaeva A.Zh. // J.Organometal. Chem. - 1976. - 107, N3. - P.319.
386. Zdanovitch V.I., Kolobova N.I., Vasyukova N.I. et al. // Ibid. - 1978. - 148, N1. - P.63-71.
387. Knoll L. // Chem. Ber. - 1978. - 111, N2. - S.814-816.
388. Malisch W., Blau H., Voran S. // Angew. Chem. - 1978. - 90, N10. - S.827-828.
389. Malisch W., Blau H., Voran S. et al. // J. Organometal. Chem. - 1980. - 202, N2. - P.C33-C38.
390. Knoll L. // Ibid. - 1978. - 152, N3. - P.311-313.
391. Stasunik A., Malisch W. // Ibid. - 1983. - 247, N3. - P.C47-C52.
392. Blau H., Malisch W. // Ibid. - 1982. - 235, N1. - P.C1-C6.
393. Knoll L. // Z.Naturforsch. - 1978. - 33B. - S.396-398.
394. Reger D.L., Culbertson E.C. // J.Organometal. Chem. - 1977. - 131, N2. - P.297-300.
395. Lehn P., Malhavarao M., Rosan A., Rosenblum M. // Ibid. - 1976. - 108, N1. - P.93.
396. Boland-Lussier B.E., Churchill M.L., Hughes R.P., Rheingold A.L. // Organometallics. - 1982. - 1, N2. - P.628-635.
397. Caballero C., Chavez J.A., Goknur O. et al. // J. Organometal. Chem. - 1989. - 371, N3. - P.329-354.
398. Churchill M.R., Rotella F.J., Abel E.W. et al. // J. Amer. Chem. Soc. - 1977. - 99, N17. - P.5820-5821.
399. Churchill M.R., Rotella F.J. // Inorg. Chem. - 1978. - 17, N9. - P.2614-2621.
400. Botha C., Moss J.R., Pelling S. // J.Organometal. Chem. - 1981. - 220, N2. - P.C21-C24.
401. Reger D.L., Culbertson E.C. // Ibid. - 1977. - 131, N2. - P.297-300.
402. Lehn P., Rosan A.M., Rosenblum M. // J. Amer. Chem. Soc. - 1977. - 99, N26. - P.8426-8439.
403. Des Abbayes H., Clement J.C., Lourent P. et al. // J.Organometal. Chem. - 1989. - 359, N2. - P.205-214.
404. Scherhag F., Kaeb H., Fright T., Malisch W. // Ibid. - 1990. - 385, N2. - P.C27-C32.
405. Karsch H.H., Schmidbauer H. // Chem. Ber. - 1974. - 107, N11. - S.3684-3691.

406. Schmidbaur H., Blaschke Y., Sherm H.P. // Ibid. - 1979. - 112, N 10. - S. 3311-3317.
407. Blauer D.J., Kruger C., Roberts P.J., Tray Y.H. // Ibid. - 1974. - 107, N 11. - S. 3706-3715.
408. Karsch H.H., Klein H.P., Schmidbaur H. // Ibid. - 1974. - 107, N 1. - S. 93-101.
409. Schmidbaur H., Gasser O., Kruger C., Sekutowski J.C. // Ibid. - 1977. - 110, N 11. - S. 3517-3527.
410. Schmidbaur H., Morte A., Zimmer-Gasser B. // Ibid. - 1981. - 114, N 9. - S. 3161-3164.
411. Schmidbaur H., Deschler U., Milewsky-Mahrla B. // Angew. Chem. - 1981. - 93, N 6/7. - S. 598-599.
412. Jolly P.W., Wilke G. // The Organic Chemistry of Nickel. - New York: Acad. Press. 1974. - 1. - P. 38.
413. Schrock R.R. // Acc. Chem. Res. - 1979. - 12, N 1. - P. 98.
414. Keim W., Kowaldt F.H., Goddard R., Kruger C. // Angew. Chem. - 1978. - 90, N 6. - S. 493.
415. Ostoja Starzewski K.A., Witte J. // Ibid. - 1985. - 97, N 7. - S. 610-612.
416. Пат. 3700196 (Германия), МКХ С 08F20/00. Phosphine ylides as catalysts for polymerizing acryling compounds / Ostoja K.A. Starzewski, J. Witte. - Опубл. 04.08.88.
417. Ostoja Starzewski K.A., Witte J. // Angew. Chem. - 1987. - 99, N 1. - S. 76-77.
- 417a. Karsch H.H., Klein H.F., Kreiter C.G., Schmidbaur H. // Chem. Ber. - 1974. - 107, N 11. - S. 3692-3696.
418. Klein H.F. // Angew. Chem. - 1980. - N 5. - P. 362-375.
419. Holly N.L., Baenziger N.C., Flynn R.M. // Ibid. - 1978. - 90, N 9. - S. 732-733.
420. Blaschke G., Schmidbaur H., Kaska W.C. // J. Organometal. Chem. - 1979. - 182, N 2. - P. 251-255.
421. Grey R.A., Anderson L.R. // Inorg. Chem. - 1977. - 16, N 12. - P. 3187-3190.
422. Schmidbaur H., Blaschke G., Fuller H.J., Scherm H.P. // J. Organometal. Chem. - 1978. - 160, N 1. - P. 41-46.
423. Costa T., Schmidbaur H. // Chem. Ber. - 1982. - 115, N 4. - S. 1367-1373.
424. Lapinski R.L., Yue H., Grey R.A. // J. Organometal. Chem. - 1979. - 174, N 2. - P. 213-220.
425. Schmidbaur H., Scherm H.P. // Chem. Ber. - 1978. - 111, N 2. - S. 797-800.
426. Fronza G., Bravo P., Ticozzi C. // J. Organometal. Chem. - 1978. - 157, N 3. - P. 299-310.
427. Albanese A., Staley D.C., Rheingold A.L., Burmeister J.L. // Ibid. - 1989. - 375, N 2. - P. 272-275.
428. Wileski E.T., Silver J.L., Jansson M.D., Burmeister J.L. // Ibid. 1975. - 102. - S. 365.
429. Koezuka H., Matsubayachi G.E., Tanaka T. // Inorg. Chem. - 1976. - 15, N 2. - P. 417-421.
430. Vicente J., Chicote M.T., Fernandez-Baeza J. // J. Organometal. Chem. - 1989. - 363, N 3. - P. 407-414.
431. Teagle J.A., Burmeister J.L. // Inorg. Chim. Acta. - 1986. - 18, N 1. - P. 65-72.
432. Nishiyama H., Itoh K., Ishii J. // J. Organometal. Chem. - 1975. - 111, N 1. - P. 129-135.
433. Bravo P., Fronza G., Ticozzi C., Gaudiano G. // Ibid. - 1974. - 74, N 1. - P. 143-154.
434. Hirai M.F., Miayaka M., Itoh K., Ishii J. // Ibid. - 1979. - 165, N 3. - P. 391-398.
435. Oosawa Y., Urabe H., Saito T., Sasaki Y. // Ibid. - 1976. - 122, N 1. - P. 13.
436. Uson R., Fornies J., Navarro R., Ortega A.M. // Ibid. - 1987. - 334, N 3. - P. 389-397.
437. Oosawa Y., Urabe H., Saito T., Sasaki Y. // Ibid. - 1976. - 122, N 1. - P. 13.
438. Takahashi H., Oosawa Y., Kobayashi et al. // Bull. Chem. Soc. Jan. - 1977. - 50, N 7. - P. 1771-1775.
439. Baldwin J.C., Kaska W.C. // Inorg. Chem. - 1979. - 18, N 3. - P. 686-691.
440. Werner H., Werner R. // J. Organometal. Chem. - 1979. - 174, N 3. - P. C63-C66.

441. Churchill M.R., De Boer B.G., Shapley J.R., Keister J.B. // J. Amer. Chem. Soc. - 1976. - 98, N 4. - S. 2357-2358.
442. Deeming A.J., Hasso S. // J. Organometal. Chem. - 1976. - 112, N 2. - P. C39.
443. Schmidbaur H., Blascke G. // Z. Naturforsch. - 1980. - 35, N 5/6. - S. 584-587.
444. Freer R., Werner H. // Angew. Chem. - 1980. - 92, N 11. - S. 960-961.
445. Werner H., Freer R. // J. Organometal. Chem. - 1981. - 219, N 2. - P. C29-C33.
446. Werner H., Hofmann L., Paul W. // Ibid. - 1982. - 236, N 3. - P. C65-C70.
447. Hoover J.F., Stryker J.M. // J. Amer. Chem. Soc. - 1990. - 112, N 1. - P. 464-465.
448. Moss J.R., Spiers J.C. // J. Organometal. Chem. - 1979. - 182, N 1. - P. C20-C24.
449. Kermode N.J., Lappert M.F., Skelton B.W., White A.N. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. - 1981. - N 14. - P. 698-699.
450. Scherer O.J., Jungmann H. // J. Organometal. Chem. - 1983. - 228, N 3. - P. C61-C65.
451. Azam A.K. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. - 1982. - N 11. - P. 614-616.
452. Itoh K., Fukui M., Ishii I. // J. Organometal. Chem. - 1977. - 129, N 2. - P. 259-263.
453. Blau H., Malisch W., Voran S. et al. // Ibid. - 1980. - 202, N 2. - P. C33-C38.
454. Stasunik A., Malisch W. // Ibid. - 1983. - 247, N 3. - P. C47-C52.
455. Bohle D.S., Heinike D., Tiripicchio A. et al. // Angew. Chem. - 1990. - 102, N 8. - P. 938-939.
456. Hanisch M., Linse K., Rivers J. et al. // Bol. Soc. Quim. Peru. - 1987. - 53, N 4. - P. 187-212.
457. Пат. 4873213 (США), МКХ 502-161, В 01 J31/18. Low pressure rhodium catalyzed hydroformilation of olefins // Th. A. Puckette, Th. J. Devon. - Опубл. 10.10.89.

К главе 6

1. Джонсон А. // Химия илидов. - М.: Мир, 1969. - С. 9.
2. Bestmann H.J., Zimmermann R. // Organic Phosphorus Compounds / Ed by G.M. Kosolapoff, L. Maier. - New York: Wiley, 1972. - 3. - P. 1.
3. Колодяжный О.И., Кухарь В.П. // Успехи химии. - 1983. - 52, № 11. - С. 1903-1933.
4. Колодяжный О.И. // Журн. общ. химии. - 1979. - 49, № 1. - С. 104-116.
5. Колодяжный О.И., Репина Л.А., Гололобов Ю.Г. // Там же. - 1975. - 45, № 3. - С. 541-545.
6. Колодяжный О.И., Кухарь В.П. // Химия и применение фосфорорганических соединений. - Киев: Наук. думка, 1981. - С. 63-71.
7. Kolodiaznyi O.I. // Tetrahedron Lett. - 1980. - 21, N 23. - P. 2269-2272.
8. Колодяжный О.И., Репина Л.А., Гололобов Ю.Г. // Журн. общ. химии. - 1974. - 44, № 4. - С. 951-952.
9. Колодяжный О.И. // Там же. - 1975. - 45, № 11. - С. 2556-2557.
10. Колодяжный О.И., Кухарь В.П. // Журн. орган. химии. - 1977. - 14, № 2. - С. 275-282.
11. Репина Л.А., Локтионова Р.А., Гололобов Ю.Г. // Журн. общ. химии. - 1976. - 46, № 12. - С. 2683-2685.
12. Atherton F.R., Openshaw H.P., Todd A.R. // J. Chem. Soc. - 1945. - N 7. - P. 660-663.
13. Колодяжный О.И., Кухарь В.П. // Журн. общ. химии. - 1975. - 45, № 11. - С. 2556-2557.
14. Маленко Д.М., Гололобов Ю.Г. // Там же. - 1976. - 46, № 1. - С. 194-195.
15. Маленко Д.М., Гололобов Ю.Г. // Там же. - 1979. - 49, № 2. - С. 308-312.
16. Маленко Д.М. и др. // Там же. - 1980. - 50, № 9. - С. 1946-1950.
17. Гололобов Ю.Г., Маленко Д.М., Репина Л.А. // Там же. - 1980. - 50, № 5. - С. 1206-1207.
18. Колодяжный О.И., Репина Л.А., Гололобов Ю.Г. // Там же. - 1974. - 44, № 6. - С. 1275-1277.

19. Колодяжный О.И. // Там же. — 1975. — 45, № 3. — С. 546–549.
20. Колодяжный О.И. // Там же. — 1980. — 50, № 7. — С. 1485–1498.
21. Маленко Д.М., Гололобов Ю.Г. // Там же. — 1978. — 45, № 12. — С. 2793.
22. Ramirez F., Madan O.P. // Tetrahedron. — 1966. — 22, N 2. — P. 567–582.
23. Leroux Y., El Manouni D., Burgada R. // Tetrahedron Lett. — 1981. — 22, N 35. — P. 3393–3396.
24. Пудовик А.Н., Батыева Э.С., Гирфанова Ю.Н. // Журн. общ. химии. — 1975. — 45, № 12. — С. 2618–2620.
25. Vaccolini G., Todesco P.E., Bartolte G. // Phosphorus, Sulf. and Silicon. — 1980. — 9, N 2. — P. 203–208.
26. Caesar J.C., Griffiths D.V., Willeis S.E. // J.Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I. — 1984. — N 7. — P. 1627–1629.
27. Burgada R., Leroux J., El Khoshnieh J.O. // Tetrahedron Lett. — 1981. — 22, N 36. — P. 3533–3536.
28. Burgada R., El Khoshnieh J.O., Leroux Y. // Tetrahedron. — 1985. — 41, N 7. — P. 1207–1222.
29. Labandiniero L., Burgada R. // Ibid. — 1986. — 42, N 13. — P. 3521–3536.
30. Burgada R., El Khoshnieh J.O., Leroux Y. // Ibid. — 1985. — 41, N 7. — P. 1223.
31. El Manouni D., Leroux Y., Burgada R. // Tetrahedron. — 1986. — 42, N 9. — P. 2435–2449.
32. El Manouni D., Leroux Y., Burgada R. // Compt. Rend. — 1981. — 293, N 15. — P. 1065–1067.
33. Burgada R., Leroux Y., El Khoshnieh J.O. // Tetrahedron Lett. — 1980. — 21, N 10. — P. 925–928.
34. Burgada R., Leroux Y., El Khoshnieh J.O. // Phosph., Sulf. and Silicon. — 1981. — 10, N 2. — P. 181–182.
35. Griffiths V., Tebbly J.C. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1981. — N 12. — P. 607–608.
36. Caesar J.C., Griffiths D.V., Griffiths P.A., Tebbly J.C. // J.Chem. Soc. Perkin Trans. Pt.I. — 1989. — N 12. — P. 2425–2430.
- 36a. Caesar J.C., Griffiths D.V. // Ibid. — 1990. — N 8. — P. 2229–2234.
37. Endrich K., Alburquerque P., Korswagen K.P., Ziegler H.L. // Z.Naturforsch. — 1988. — 43B, N 10. — S. 1293–1306.
38. Ким Т.В., Киселева Е.И., Локтионова Р.А., Гололобов Ю.Г. // Журн. общ. химии. — 1980. — 50, № 8. — С. 1889.
39. Dahl O. // J.Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. I. — 1978. — N 9. — P. 947–954.
40. Middleton W.J., Sharkey W.H. // J.Org. Chem. — 1965. — 30, N 5. — P. 1384–1390.
41. Кадыров А.А., Рохлин Е.М., Кнуляни И.Л. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. — 1981. — № 11. — С. 2583–2589.
42. Пат. 3067233 (США), МКИ С1 С 07f, Trialkoxymethylenephosphoranes / W.J.Middleton. — Опыбл. 04.12.62.
43. Пат. 3058876 (США), МКИ С1 167–22. Insecticidal organic phosphorus compounds / G.H. Birum. — Опыбл. 16.10.62.
44. Masson S., Sene A., Hutchinson P.W., Thornton P.M. // Phosph., Sulf. and Silicon. — 1988. — 40, N 1/2. — P. 1–8.
45. Bulpin A., Masson S., Sene A. // Tetrahedron Lett. — 1990. — 31, N 8. — P. 1151–1154.
46. Griffiths D.V., Tebbly J.C. // J.Chem. Soc. Chem. Comm. — 1986. — N 11. — P. 871–872.
47. Igau A., Grutzmacher H., Baceiredo A., Bertrand G. // J.Amer. Chem. Soc. — 1988. — 110, N 19. — P. 6453–6466.
48. Ugau A., Baceiredo A., Grutzmacher et al. // Ibid. — 1989. — 111, N 17. — P.6853–6854.
49. Keller H., Maas G., Regitz M. // Tetrahedron Lett. — 1986. — 27, N 17. — P.1903–1906.
50. Cullis P.M., Japrossi A., Raus A.J. // J.Amer. Chem. Soc. — 1986. — 108, N 24. — P.7869–7870.
51. Kolodiaznyi O.I. // Tetrahedron Lett. — 1982. — 23, N 5. — P. 499–502.
52. Колодяжный О.И. // Журн. общ. химии. — 1982. — 52, № 7. — С. 1538–1543.
53. Колодяжный О.И. // Там же. — 1976. — 46, № 10. — С. 2386–2387.
54. Klebach Th., Johnson C., Bickelhaupt F. // Rec. Trav. Chim. — 1979. — 98, N 1. — P. 14–17.
55. Мастрюкова Т.А., Аладжева И.М., Быховская О.Ц. // Докл. АН СССР. — 1982. — 264, № 6. — С. 1396–1399.
56. Аладжева И.М., Леонтьева И.В., Петровский П.В. и др. // Журн. общ. химии. — 1982. — 52, N 10. — С. 2358–2362.
57. Burger K., Meffert A. // Lieb. Ann. Chem. — 1975. — N 2. — S. 316–322.
58. Burger K., Neuhauser H., Eggersdorfer M. // Synthesis. — 1987. — N 10. — P. 924–927.
59. Granoth J., Alkabeth R., Shirin E. et al. // Phosphorus Chem. Proc. Int. Cont. ACS Sympos. Series. — 1981. — 171. — P. 435.
60. Кнуляни И.Л., Рохлин Е.М. // Там же. — 1981. — № 1. — С. 237–238.
61. Колодяжный О.И., Яковлев В.И., Кухарь В.П. // Журн. общ. химии. — 1979. — 49, № 11. — С. 2458–2467.
62. Schmidbaur H., Pichl R. // Z.Naturforsch. — 1985. — 40b. — S. 352–366.
63. Issleib K., Lischewski M. // J.Prakt. Chem. — 1970. — 312, N 1. — S. 135–144.
64. Issleib K., Lischewski M., Zschunke A. // Org. Magn. Resonance. — 1973. — 5, N 9. — P. 401–402.
65. Hudson R.F., Chopard P.A., Salvadori G. // Helv. Chim. Acta. — 1964. — 47, N 2. — P. 632–639.
66. Мизрах Л.И., Полонская Л.Ю., Иванова Т.М. // Журн. общ. химии. — 1978. — 48, № 8. — С. 1900.
67. Мизрах Л.И. // Там же. — 1973. — 43, № 5. — С. 987–991.
68. Мизрах Л.И., Полонская Л.Ю., Бабушкина Т.А., Иванова Т.М. // Там же. — 1980. — 50, № 10. — С. 2239–2242.
69. Wittig G., Weigmann H.D., Schlosser M. // Chem. Ber. — 1961. — 94, N 3. — S. 676–689.
70. Schmidbaur H., Pichl R., Muller G. // Ibid. — 1987. — 120, N 5. — S. 789–794.
71. Kruger U., Britzkow H., Grutzmacher H. // Ibid. — 1991. — 124, N 2. — S. 329–331.
72. Fluck E. // Phosph., Sulf. and Silicon. — 1986. — 28, N 1. — P. 21–41.
73. Vezzpremi T., Gleiter R., Fluck E. et al. // Chem. Ber. — 1988. — 121, N 1. — S. 207–218.
74. Neumuller B., Fluck E. // Phosph., Sulf. and Silicon. — 1987. — 29, N 1. — P. 23–31.
75. Fluck E., Heckmann G., Plass W. et al. // J.Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. I. — 1990. — N 4. — P. 1223–1224.
76. Nae D.G., Kesling H.S., Burton D.J. // Tetrahedron Lett. — 1975. — N 44. — P. 3789–3792.
77. Van Hamme M.J., Burton D.J. // J. Organometal. Chem. — 1979. — 169, N 7. — P.123–139.
78. Van Hamme M.J., Burton D.J. // J.Fluor. Chem. — 1970. — 13, N 5. — P. 407–420.
79. Salmond W.G. // Tetrahedron Lett. — 1977. — N 14. — P. 1239–1240.
80. Taylor W.G. // Synthesis. — 1980. — N 7. — P. 554–555.
81. Whuler T.N. // J.Org. Chem. — 1984. — 49, N 4. — P. 706–709.
82. Appel R., Waid K. // Z.Naturforsch. — 1981. — 36B, N 2. — S. 131.
83. Neilson R.H. // Organometallics. — 1983. — 2, N 10. — P. 1406.
84. Ben Jafar B., El Manouni D., Bugada R., Leroux Y. // Phosph., Sulf. and Silicon. — 1990. — 47, N 1. — P. 67–92.
85. Hudson R.F., Chopard P.A. // Helv. Chim. Acta. — 1964. — 46, N 2. — P. 632–639.
86. Конотопова С.Н., Чистоклетов В.Н., Петров А.А. // Журн. общ. химии. — 1973. — 43, № 5. — С. 987–991.

87. Schmidbaur H., Pichl R., Muller G. // *Angew. Chem.* – 1986. – 98, N 6. – S. 572–573.
88. Belan J., Marre M.R., Sanchez M., Wolf R. // *Phosph. Sulf. and Silicon.* – 1981. – 12, N 1. – P. 11–18.
89. Fluck E., Neumuller B., Heckmann G., Riffel H. // *Ibid.* – 1987. – 34, N 1/2. – P. 47–55.
90. Fluck E., Neumuller B., Heckmann G. // *Chem. Ztg.* – 1987. – 111. – S. 309.
91. Fluck E., Becker G., Neumuller B. et al. // *Angew. Chem.* – 1986. – 98, N 11. – S. 1018–1019.
92. Fluck E., Becker G., Knebl R., Riffel H. // *Phosph. Sulf. and Silicon.* – 1987. – 30. – P. 381.
93. Колодяжный О.И., Кухарь В.П. // *Журн. общ. химии.* – 1979. – 49, № 9. – С. 1992–2001.
94. Колодяжный О.И., Репина Л.А., Кухарь В.П., Гололобов Ю.Г. // *Там же.* – № 5. – С. 1004–1007.
95. Yamoto Y. // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1984. – 57, N 1. – P. 43–46.
96. Schmidbaur H., Pichl R., Muller G. // *Chem. Ber.* – 1987. – 120, N 1. – S. 39–44.
97. Schmidbaur H., Pichl R. // *Z. Naturforsch.* – 1985. – 40b. – S. 352–366.
98. Колодяжный О.И. // *Успехи химии.* – 1991. – 50, № 4. – С. 799–834.
99. Kolodiaznyi O.I. // *Z. Chem.* – 1989. – 28, N 11. – S. 396–405.
100. Колодяжный О.И. // *Химия и применение фосфорорганических соединений* / Под ред. М.И. Кабачника. – М.: Наука, 1987. – С. 220–227.
101. Колодяжный О.И., Кухарь В.П. // *Журн. орган. химии.* – 1977. – 13, № 2. – С. 275–282.
102. Колодяжный О.И., Шевчук Л.И., Кухарь В.П. // *Журн. общ. химии.* – 1977. – 47, № 3. – С. 722–723.
103. Appel R., Huppertz M., Westerhaus A. // *Chem. Ber.* – 1983. – 116, N 1. – S. 114–118.
104. Прищенко А.А., Громов А.В., Луценко Ю.И. и др. // *Журн. общ. химии.* – 1985. – 55, № 5. – С. 1194–1196.
105. Марченко А.П., Зальцман И.С., Пинчук А.М. // *Там же.* – 1986. – 56, № 8. – С. 1910–1911.
106. Койдан Ю.Н., Марченко А.П., Олейник В.А. и др. // *Там же.* – 1988. – 58. – С. 1461–1468.
107. Reisel L., Kant M. // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* – 1985. – 531, N 3. – S. 73.
108. Fritz G., Braun U., Schick W. et al. // *Ibid.* – 1981. – 472, N 1. – S. 45–68.
109. Fritz G., Schick W. // *Ibid.* – 1984. – 511, N 4. – S. 95–107.
110. Fritz G., Schick W. // *Ibid.* – S. 108–131.
111. Прищенко А.А., Громов А.В., Кадыко М.Н., Луценко И.Ф. // *Журн. общ. химии.* – 1983. – 53, № 5. – С. 1188–1190.
112. Lucenko I.F. // *Z. Chem.* – 1984. – 24, N 10. – S. 345.
113. Прищенко А.А., Громов А.В., Кадыко М.Н., Луценко И.Ф. // *Журн. общ. химии.* – 1984. – 54, № 11. – С. 2517–2532.
114. Прищенко А.А., Громов А.В., Луценко И.Ф. // *Там же.* – 1983. – 53, № 5. – С. 1190–1191.
115. Прищенко А.А., Громов А.В., Луценко И.Ф. и др. // *Там же.* – 1984. – 54, № 7. – С. 1520–1527.
116. Прищенко А.А., Громов А.В., Луценко И.Ф. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2.* – 1989. – 30. – С. 3.
117. Hoffmann A.W. // *Proc. Roy. Soc.* – 1859. – 10. – P. 186.
118. Hantsch A., Hibbert H. // *Ber.* – 1907. – 40. – S. 1508–1519.
119. Ramirez F., Desay N.B., McKelvie N. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1962. – 84, N 9. – P. 1745–1748.
120. Lavielle G., Combet L.C., Villieras J. // *Bull. Soc. Chim. France.* – 1971. – N 6. – P. 2047–2053.
121. Teichmann H. // *Z. Chem.* – 1974. – 14, N 6. – S. 216–221.

122. Cooper B.E., Owen W.J. // *J. Organometal. Chem.* – 1970. – 21, N 2. – P. 329–332.
123. Kolodiaznyi O.I. // *Tetrahedron Lett.* – 1980. – 21, N 41. – P. 3983–3986.
124. Колодяжный О.И. // *Журн. общ. химии.* – 1981. – 51, № 11. – С. 2466–2480.
125. Kolodiaznyi O.I. // *Phosph., Sulf. and Silicon.* – 1990. – 49/50, N 1. – P. 239–242.
126. Колодяжный О.И. // *Журн. общ. химии.* – 1977. – 47, № 9. – С. 2159–2160.
127. Колодяжный О.И. // *Там же.* – 1980. – 50, № 8. – С. 1885–1886.
128. Колодяжный О.И. // *Химия и применение фосфорорганических соединений* / Под ред. М.И. Кабачника. – Л.: Наука, 1987. – С. 288–294.
129. Appel R., Scholer H.F. // *Chem. Ber.* – 1979. – 112, N 3. – S. 1068–1070.
130. Колодяжный О.И., Голохов Д.Б. // *Журн. общ. химии.* – 1987. – 57, № 11. – С. 2640–2642.
131. Колодяжный О.И., Яковлев В.И., Кухарь В.П. // *Там же.* – 1979. – 49, № 11. – С. 2458–2467.
132. Kolodiaznyi O.I. // *Tetrahedron Lett.* – 1987. – 28, N 8. – P. 881–884.
133. Kolodiaznyi O.I. // *Ibid.* – 1985. – 26, N 4. – P. 439–442.
134. Колодяжный О.И. // *Журн. общ. химии.* – 1986. – 56, № 10. – С. 2423–2425.
135. Appel R., Peters J., Schmits R. // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* – 1981. – 475. – S. 18–26.
136. Койдан Ю.Н., Олейник В.А., Марченко А.П., Пинчук А.М. // *Журн. общ. химии.* – 1987. – 57, № 12. – С. 2794–2795.
137. Койдан Ю.Н., Олейник В.А., Кудрявцев А.А. и др. // *Там же.* – 1989. – 59, № 12. – С. 2675–2683.
138. Bakkas S., Julliard M., Chanon M. // *Tetrahedron.* – 1987. – 43, N 3. – P. 501–512.
139. Камай Г. // *Журн. общ. химии.* – 1957. – 27, № 4. – С. 953–960.
140. Miller B. // *Topics in Phosphorus Chemistry* / Ed by H. Grayson, E.J. Griffith. – New York: John Wiley, 1965. – 2. – P. 133.
141. Appel R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1979. – 19. – P. 801.
142. Kolodiaznyi O.I., Kukhar V.P. // *Phosph. Sulf. and Silicon.* – 1983. – 18, N 1. – P. 191–194.
143. Appel R., Huppertz M. // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* – 1979. – 459. – S. 7–14.
144. Bei Li Li, Engenito L.S., Neilson R.H., Wilson-Neilson P. // *Inorg. Chem.* – 1983. – 22. – P. 575.
145. Appel R., Knoll F., Michel W. et al. // *Chem. Ber.* – 1976. – 109, N 1. – S. 58.
146. Appel R., Milker R., Ruppert J. // *Ibid.* – 1977. – 110, N 6. – S. 2385–2387.
147. Колодяжный О.И. // *Журн. общ. химии.* – 1989. – 59, № 2. – С. 330–337.
148. Колодяжный О.И., Голохов Д.Б. // *Там же.* – № 11. – С. 2454–2462.
149. Appel R., Waid R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1979. – 91, N 2. – S. 169.
150. Appel R., Geisler R., Scholer H.F. // *Chem. Ber.* – 1979. – 112, N 2. – S. 648–653.
151. Sotiropoulos L.M., Baceiredo A., Bertrand G. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1987. – 109, N 15. – P. 4711–4712.
152. Baceiredo A., Granier M., Castan F. et al. // *XI Internat. Conf. on Phosph. Chem. : Abstr. of lect.* – Tallin, 1980. – P. 1–19.
153. Колодяжный О.И., Голохов Д.Б. // *Журн. общ. химии.* – 1988. – 58, № 2. – С. 491–492.
154. Колодяжный О.И., Голохов Д.Б. // *Там же.* – 1989. – 59, № 2. – С. 293–306.
155. Appel R., Scholer H.F., Wihler H.D. // *Chem. Ber.* – 1979. – 112, N 2. – S. 462–467.
156. Аппель Р. // *Химия и применение фосфорорганических соединений.* – Киев: Наук. думка, 1981. – С. 57–63.
157. Колодяжный О.И. // *Журн. общ. химии.* – 1977. – 47, № 10. – С. 2390–2391.
158. Колодяжный О.И. // *Там же.* – 1982. – 52, № 7. – С. 1538–1543.
159. Salman A.A., Abd Ellan I.M., El Khazandar A.N., Abd El Wahab Z.H. // *Phosph. Sulf. and Silicon.* – 1988. – 40, N 1. – P. 9–17.
160. Колодяжный О.И. // *Журн. общ. химии.* – 1987. – 57, № 4. – С. 821–827.
161. Svava J., Fluck E. // *Phosph. Sulf. and Silicon.* – 1985. – 25, N 1. – P. 129–137.

162. Svara J., Fluck E., Riffel H. // Z.Naturforsch. - 1985. - 40B. - S. 1258.
163. Fluck E., Neumuller B., Heckmann G., Riffel H. // Phosph. and Sulfur. - 1987. - 34. - P. 47.
164. Heckmann G., Neumuller B., Fluck E. // Z.Naturforsch. - 1987. - 42 B. - S. 260.
165. Fluck E., Neumuller B., Braun R., Heckmann G. // Z.Anorg. Allgem. Chem. - 1988. - 567, N 12. - S. 23-38.
166. Fluck E., Braun R. // Phosph., Sulf. and Silicon. - 1988. - 40, N 1/2. - P. 83-90.
167. Колодяжный О.И., Устенко С.Н. // Журн. общ. химии. - 1992. - 62, № 1.
168. Kolodiazhnyi O.I., Ustenko S.N. // Phosph. Sulf. and Silicon. - 1991. - 62. - P. 111-118.
169. Appel R., Wihler H.D. // Chem. Ber. - 1978. - 111, N 5. - S. 2054-2055.
170. Appel R., Knoll F., Wihler H.D. // Angew. Chem. - 1977. - 86, N 6. - S. 415-416.
171. Appel R., Baumeister U., Knoch F. // Chem. Ber. - 1983. - 116, N 6. - S. 2275-2284.
172. Weiss J., Nuber B. // Z.Anorg. Allgem. Chem. - 1981. - 473, N 2. - P. 101-106.
173. Марченко А.П., Койдан Ю.Н., Олейник В.А. и др. // Журн. общ. химии. - 1988. - 58, № 7. - С. 1665-1666.
174. Марченко А.П., Олейник В.А., Койдан Ю.Н., Пинчук А.М. // Там же. - 1989. - 59, № 4. - С. 959-961.
175. Койдан Ю.Н., Марченко А.П., Олейник В.А., Пинчук А.М. // Там же. - 1988. - 58, № 7. - С. 1461-1468.
176. Svara J., Fluck E. // Z.Anorg. Allgem. Chem. - 1985. - 529, N 10. - P. 137-142.
177. Fritz G., Schick W. // Ibid. - 1984. - 511, N 4. - S. 132-134.
178. Bertrand G., Baceiredo A., Iga A., Grutzmacher H. // Phosph., Sulf. and Silicon. - 1990. - 49, N 1/4. - P. 301-304.
179. Baceiredo A., Bertrand G., Sicard G. // J.Amer. Chem. Soc. - 1985. - 107, N 16. - P. 4781-4783.
180. Baceiredo A., Bertrand G. // Phosph., Sulf. and Silicon. - 1986. - 26, N 1. - P. 57-62.
181. Bertrand G., Baceiredo A., Sicard G., Granier M. // Ibid. - 1987. - 30, N 2. - P. 353.
182. Iga A., Baceiredo A., Bertrand G. // New J.Chem. - 1989. - 13, N 4/5. - P. 359-362.
183. Van der Knaap T.A., Bickelhaupt F. // Tetrahedron Lett. - 1982. - 23, N 19. - P. 2037-2040.
184. Kolodiazhnyi O.I., Golohov D.B., Boldeskul I.E. // Ibid. - 1989. - 30, N 18. - P. 2445-2448.
185. Колодяжный О.И., Голохов Д.Б. // Там же. - 1988. - 58, № 12. - С. 2801-2802.
186. Kolodiazhnyi O.I. // XI Internat. Conf. on Phosph. Chem. : Abst. of lect. - Tallinn, 1989. - P. 1-46.
187. Kolodiazhnyi O.I. // Phosph., Sulf. and Silicon. - 1990. - 49/50, N 1/4. - P. 239-242.
188. Тэннант Дж. // Общая органическая химия. - М.: Химия, 1982. - 3. - С. 476.
189. Колодяжный О.И. // Журн. общ. химии. - 1989. - 56, № 10. - С. 2423-2425.
190. Колодяжный О.И., Калибачук Н.Н. // Там же. - 1985. - 55, N 12. - С. 2791-2792.
191. Burford N., v.Spence R.E., Rogers R.D. // J. Amer. Chem. Soc. - 1989. - 111. - P. 5006-5008.
192. Appel R., Schmitz R. // Chem. Ber. - 1983. - 116, N 10. - S. 3521-3523.
193. Appel R., Peters J., Westerhaus A. // Angew. Chem. - 1982. - 94. - S. 76.
194. Appel R., Westerhaus A. // Tetrahedron Lett. - 1982. - 23. - P. 2017.
195. Appel R. // Angew. Chem. - 1981. - 93, N 9. - S. 771-784.
196. Колодяжный О.И. // Журн. общ. химии. - 1984. - 54, № 4. - С. 966-967.
197. Колодяжный О.И. // Там же. - 1986. - 56, № 2. - С. 283-298.
198. Kolodiazhnyi O.I. // Tetrahedron Lett. - 1981. - 22, N 13. - P. 1231-1234.
199. Колодяжный О.И., Голохов Д.Б., Кухарь В.П. // Журн. общ. химии. - 1986. - 56, № 5. - С. 1035-1039.
200. Kolodiazhnyi O.I., Kukhar V.P. // Chemistry of Organophosphorus compounds / Ed by A.N.Pudovik. - Moscow: Mir, 1989. - P. 261-271.
201. Kolodiazhnyi O.I. // Tetrahedron Lett. - 1988. - 29, N 30. - P. 3663-3666.
202. Колодяжный О.И., Коваленко А.Б. // Журн. общ. химии. - 1987. - 57, № 9. - С. 2147-2149.
203. Колодяжный О.И. Там же. - 1982. - 52, № 2. - С. 447-448.
204. Колодяжный О.И., Кухарь В.П. // Журн. орган. химии. - 1978. - 14, № 6. - С. 1340.
205. Appel R., Baumeister U. // Z.Naturforsch. B. - 1980. - 35. - S. 513.
206. Fritz G., Schick W. // Z.Anorg. Allgem. Chem. - 1984. - 518, N 11. - S. 14-20.
207. Fluck E., Braun R. // Phosph. Sulf. and Silicon. - 1989. - 44, N 3/4. - P. 291-301.
208. Колодяжный О.И. // Журн. общ. химии. - 1982. - 52, № 5. - С. 1086-1092.
209. Колодяжный О.И. // Там же. - 1982. - 52, № 6. - С. 1314-1318.
210. Хадсон Р. // Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. - М.: Мир, 1967. - С. 88, 106.
211. Charton M.J. // J. Amer. Chem. Soc. - 1977. - 99, N 17. - P. 5687-5688.
212. Birum G.H., Matthews C.N. // Ibid. - 1966. - 88, N 18. - P. 4198-4203.
213. Аладжева И.М., Быховская И.М., Леонтьева И.Ф. и др. // Журн. общ. химии. - 1982. - 52, № 5. - С. 1095-1099.
214. Матрюкова Т.А., Аладжева И.М., Леонтьева И.Ф. и др. // Там же. - 1977. - 47, № 11. - С. 2449-2454.
215. Masyukova T.A., Aladzeva I.M., Leont'eva I.V. et al. // Tetrahedron Lett. - 1980. - 21, N 30. - P. 2931-2934.
216. Матрюкова Т.А., Кабачник М.И. // Успехи химии. - 1983. - 52, № 11. - С. 1761-1792.
217. Матрюкова Т.А., Леонтьева И.Ф., Аладжева И.М. и др. // Докл. АН СССР. - 1979. - 247, № 4. - С. 866-870.
218. Колодяжный О.И., Шевчук Л.И., Кухарь В.П. // Журн. общ. химии. - 1978. - 48, № 1. - С. 223.
219. Колодяжный О.И. // Там же. - 1975. - 45, № 11. - С. 2561-2562.
220. Peterson D.J., Collins J.U. // J. Org. Chem. - 1966. - 31, N 7. - P. 2373-2376.
221. Здорова С.Н., Новикова З.С., Луценко И.Ф. // Журн. общ. химии. - 1976. - 46, № 6. - С. 1218-1222.
222. Колодяжный О.И., Кухарь В.П. // Там же. - 1979. - 49, № 4. - С. 949.
223. Колодяжный О.И. // Там же. - 1977. - 47, № 4. - С. 956-957.
224. Karsch H.H. // Z.Naturforsch. - 1979. - 34b. - S. 1171-1177.
225. Appel R., Wander W., Knoll T. // Chem. Ber. - 1979. - 112, N 4. - S. 1094-1095.
226. Новикова З.С., Скоробогатова С.Я., Прищенко А.А., Луценко И.Ф. // Журн. общ. химии. - 1976. - 46, № 3. - С. 571-575.
227. Appel R., Haubrich G., Knoch K. // Chem. Ber. - 1984. - 117, N 6. - S. 2063-2075.
228. Appel R. // Angew. Chem. - 1980. - 19, N 3. - S. 213-214.
229. Schmidt H., Wirkner C., Issleib K. // Z. Anorg. Allgem. Chem. - 1986. - 535. - S. 47-55.
230. Лукашев Н.В., Артюшин О.И., Казанкова М.А., Луценко И.Ф. // Журн. общ. химии. - 1984. - 54, № 10. - С. 2391-2393.

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. С,Р-УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ ИЛИДЫ ФОСФОРА	8
1.1. Методы синтеза	10
1.1.1. Синтез илидов из фосфониевых солей	10
1.1.2. Синтез илидов из α -силил- или α -станнилзамещенных фосфониевых солей	20
1.1.3. Дегидрогалогенирование солей фосфония в гетерофазных средах	22
1.1.4. Электрохимический метод	22
1.1.5. Синтез илидов с помощью реакций замещения у илидного атома углерода	23
1.1.5.1. Ацилирование илидов	24
1.1.5.2. Алкилирование илидов	31
1.1.5.3. Арилирование илидов	34
1.1.6. Реакции третичных фосфинов с соединениями, содержащими кратные связи	36
1.1.7. Другие методы синтеза	44
1.2. Химические свойства илидов фосфора	46
1.2.1. Устойчивость	46
1.2.2. Превращения фосфорилидов, сопровождающиеся разрывом связи $P=C$	48
1.2.2.1. Термоллиз С-карбонилзамещенных фосфорилидов	50
1.2.3. Окисление фосфорилидов	55
1.2.4. Гидролиз фосфорилидов	62
1.2.5. Замещение у илидного атома углерода	65
1.2.5.1. Алкилирование фосфорилидов алкилгалогенидами	65
1.2.5.2. Ацилирование фосфорилидов	75
1.2.6. Реакции фосфорилидов с соединениями, содержащими кратные связи	79
1.2.6.1. Реакции фосфорилидов с соединениями, содержащими кратные углерод-углеродные связи	79
1.2.6.2. Реакция фосфорилидов с соединениями, содержащими кратную связь углерод-гетероатом или гетероатом-гетероатом	98
1.2.7. Реакция с эпоксидами	106
1.2.8. Реакция с лактонами	112
1.2.9. Реакция с 1,3-диполярными соединениями	114
1.2.9.1. Реакции с азиридинами и азометинидами	115
1.2.9.2. Реакции с N-оксидами азометинов	118
1.2.9.3. Реакции с азидами	119

1.2.10. Присоединение 1,3-диполярных систем	114
1.2.10.1. Присоединение нитрилоксидов	124
1.2.10.2. Присоединение нитриламинов и нитриллидов	127
ГЛАВА 2. РЕАКЦИЯ ВИТТИГА	129
2.1. Влияние на реакцию Виттига различных факторов	130
2.1.1. Влияние на реакцию строения фосфорилида	130
2.1.2. Влияние на реакцию строения карбонильного соединения	133
2.1.3. Влияние на реакцию температуры, давления, среды	140
2.2. Препаративная химия реакции Виттига	142
2.2.1. Быстрорастворимые илидные смеси	144
2.2.2. Реакция Виттига в условиях межфазного катализа	146
2.2.3. Реакция Виттига на полимерных носителях	154
2.2.4. Электрохимический метод проведения реакции Виттига	156
2.3. Применение реакции Виттига	158
2.3.1. Синтез циклических соединений	158
2.3.1.1. Внутримолекулярная реакция Виттига	159
2.3.1.2. Бис-реакция Виттига	166
2.3.1.3. Тетра-реакция Виттига	171
2.3.2. Синтез феромонов	174
2.3.3. Синтез лекарственных препаратов. Лейкотриены и простагландины	181
2.3.4. Промышленное применение реакции Виттига	193
2.3.4.1. Синтез витамина А	193
2.3.4.2. Реакция Виттига в синтезе каротиноидов	197
2.4. Стереохимия реакции Виттига	201
2.4.1. Зависимость стереохимии от различных факторов	201
2.4.1.1. Стереохимия реакции в случае стабилизированных илидов	202
2.4.1.2. Стереохимия реакции в случае нестабилизированных илидов	205
2.4.1.3. Стереохимия реакции в случае полустабильных илидов	211
2.4.2. Реакция Виттига-Шлессера	214
2.4.3. α -Замещение и карбонильное олефинирование через β -оксидофосфорные илиды	216
2.5. Механизм реакции Виттига	220
2.5.1. Развитие концепции механизма реакции Виттига	221
2.5.2. Современная концепция механизма реакции Виттига	230
2.5.2.1. Механизм реакции Виттига в случае нестабилизированных илидов	230
2.5.2.2. Механизм реакции Виттига в случае полустабильных илидов	235
2.5.2.3. Механизм реакции Виттига в случае стабилизированных илидов	237
2.5.2.4. Механизм реакции Виттига в протонсодержащей среде	239
ГЛАВА 3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ИЛИДОВ ФОСФОРА	243
3.1. Основность илидов фосфора	244
3.2. ИК-спектры	247
3.3. Спектры ЯМР	249
3.4. Структурные исследования	253
3.5. Расчетные методы изучения илидов фосфора	258
ГЛАВА 4. ФОСФАКУМУЛЕНИЛИДЫ	261
4.1. Строение фосфакумуленилидов	262
4.2. Фосфатгетерокумуленилиды	263

4.2.1. Химические свойства	264
4.2.2. Димеризация	264
4.2.3. Присоединение соединений с подвижным атомом водорода	267
4.2.4. Реакции $[2 + 2]$ -циклоприсоединения	271
4.2.5. 1,3-Диполярное присоединение	279
4.2.6. Реакции $[4 + 2]$ -циклоприсоединения	280
4.3. Фосфакетенацеталилиды	280
4.4. Фосфаалленилиды и фосфакумуленилиды	285
4.5. Применение кумуленилидов в синтезе природных соединений	288
ГЛАВА 5. С-ЭЛЕМЕНТЗАМЕЩЕННЫЕ ФОСФОРИЛИДЫ И ИЛИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ	296
5.1. Производные элементов главных групп периодической системы элементов Д.И.Менделеева	296
5.1.1. Производные элементов I группы	296
5.1.2. Производные щелочноземельных металлов	303
5.1.3. Производные элементов III группы	304
5.1.3.1. Производные бора	304
5.1.3.2. Производные алюминия, галлия, индия, таллия	306
5.1.4. Производные элементов IV группы	307
5.1.5. Производные элементов V группы	318
5.1.5.1. Методы синтеза	318
5.1.5.2. Свойства	324
5.1.5.3. Карбодифосфораны	330
5.1.6. Производные элементов VI группы	338
5.1.6.1. Методы синтеза	339
5.1.6.2. Свойства	346
5.1.7. С-Галогензамещенные фосфорилиды	349
5.1.7.1. Методы синтеза	349
5.1.7.2. Свойства	356
5.2. Химия фосфорилидных комплексов переходных металлов	361
5.2.1. Производные элементов I группы (медь, серебро, золото)	362
5.2.2. Производные элементов II группы	368
5.2.3. Производные элементов III группы	371
5.2.4. Производные элементов IV группы	375
5.2.5. Производные элементов V группы	380
5.2.6. Производные элементов VI группы	382
5.2.7. Производные элементов VII группы	389
5.2.8. Производные элементов VIII группы	394
5.2.8.1. Подгруппа железа	394
5.2.8.2. Илидные комплексы никеля	401
5.2.8.3. Илидные комплексы кобальта	407
5.2.9. Производные подгруппы платины	408
ГЛАВА 6. Р-ГЕТЕРОЗАМЕЩЕННЫЕ ИЛИДЫ ФОСФОРА	422
6.1. Илиды, содержащие связь Р-О	422
6.1.1. Методы синтеза	423
6.1.1.1. Окислительное илидирование СН-кислот трехвалентного фосфора	423
6.1.1.2. Реакция алкенов и алкинов с фосфитами	425
6.1.1.3. Метод синтеза Р-О-илидов из фосфониевых солей	432

6.1.1.4. Реакция триалкилфосфитов с карбенами	432
6.1.1.5. Другие способы получения илидов	435
6.1.2. Свойства Р-О-илидов	437
6.1.2.1. Фосфиноксид-илидная таутомерия	437
6.1.2.2. Фосфоририд-фосфонатная перегруппировка	441
6.1.2.3. Фосфоририд-фосфорановые превращения	443
6.1.2.4. Другие свойства	444
6.2. Илиды, содержащие связь Р-N	445
6.2.1. Методы синтеза	445
6.2.1.1. Синтез илидов из фосфониевых солей	446
6.2.1.2. Окислительное илидирование третичных аминоксилфосфинов	451
6.2.1.3. Реакция трис (диалкиламино) фосфинов с алкенами и алкинами	453
6.2.1.4. Другие методы синтеза	454
6.2.2. Химические свойства Р-N-илидов	455
6.2.2.1. Реакции с электрофилами	457
6.2.2.2. Р-N-Илиды в реакции Виттига	460
6.2.2.3. Фосфазо-илидная таутомерия	462
6.2.2.4. Комплексы с переходными металлами	464
6.3. Р-Галогензамещенные илиды фосфора	464
6.3.1. Методы синтеза	464
6.3.1.1. Перегруппировка алгалогеналкилфосфинов в Р-галогенилиды	467
6.3.1.2. Реакция третичных алкилфосфинов с тетрагалогенидами метана	474
6.3.1.3. Синтез Р-галогенилидов из галогенфосфоранов	479
6.3.1.4. Другие методы синтеза Р-галогенилидов	481
6.3.2. Физические и спектральные свойства	483
6.3.3. Химические свойства	483
6.3.3.1. Превращения Р-галогенилидов, протекающие с уменьшением координационного числа атомов фосфора	489
6.3.3.2. Реакции Р-галогенилидов с карбонильными соединениями	496
6.3.3.3. Превращения Р-галогенилидов, содержащих С=О-группу при α -углероде	497
6.3.3.4. Реакции Р-хлорилов с электрофилами	498
6.3.3.5. Реакции Р-галогенилидов с нуклеофильными реагентами	503
6.4. Илиды с Р-N-связью	505
6.5. Р-Элементзамещенные илиды фосфора	506
6.5.1. Методы синтеза	506
6.5.1.1. Диспропорционирование третичных фосфинов с подвижным атомом водорода у α -атома углерода	507
6.5.1.2. Реакция СН-кислот трехвалентного фосфора и их карбанионов с хлорсодержащими электрофилами	510
6.5.2. Свойства Р-элементзамещенных илидов фосфора	511
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	511

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії

КОЛОДЯЖНИЙ Олег Іванович

ХІМІЯ ІЛІДІВ ФОСФОРУ
Київ, видавництво "Наукова думка"
(Російською мовою)

Оформлення художника *Г.М.Фінька*. Художній редактор *Г.О.Сергеев*
Технічний редактор *Т.К.Валицька*
Оператори *Л.М.Федоренко, Л.І.Прокопчук*
Коректори *Н.Б.Кудряцева, Л.М.Вальньова*

Здано до набору 17.03.93. Підп. до друку 31.03.94. Формат 60х84/16. Папір офс. № 1.
Гарн. Прес-Роман. Друк. офсетний. Ум.друк.арк. 32,55. Ум.фарбо-відб. 32,55.
Обл.-вид.арк. 35,01. Зам.

Оригінал-макет підготовлено у видавництві "Наукова думка". 252601 Київ 4, вул. Терещенківська, 3.
Київська книжкова друкарня наукової книги. 252004 Київ 4, вул.Терещенківська, 4.