

# Реакции фосфорилидов с ацилхлоридами: направления и препаративные возможности

В.Н.Листван, В.В.Листван

Житомирский государственный педагогический университет им. И.Франко  
10008 Житомир, ул. Б.Бердичевская, 40, Украина, факс +38(041)237-2763

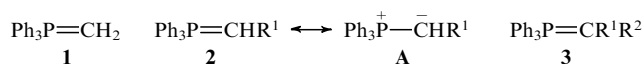
Обобщены и систематизированы данные о реакциях фосфорилидов с ацилхлоридами, протекающих в различных направлениях в зависимости от условий, природы иллада и хлорангидрида. Продукты этих превращений представляют интерес в качестве синтонов для получения соединений других классов.  
Библиография — 131 ссылка.

## Оглавление

I. Введение	787
II. Ацилирование фосфорилидов. Реакция переилидирования	788
III. Реакции и препаративное значение ацилированных иллов	790

## I. Введение

Фосфорилиды (иначе алкилиденфосфораны, фосфоний-метилиды)<sup>1,2</sup> — соединения с двойной связью P=C — обладают огромным синтетическим потенциалом и используются для получения разнообразных органических соединений. Из многочисленного класса фосфорилидов практическое применение находят в основном производные трифенилфосфина, такие как метилидентрифенилфосфоран (1) и замещенные алкилиденфосфораны 2, 3. В этих соединениях связь P=C в значительной степени поляризована, так что электронная плотность смещена от атома фосфора к атому углерода (структура А).



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Alk, Ar, COAlk, COAr, CO<sub>2</sub>Alk, CN.

Наличие частичного отрицательного заряда на илльном атоме углерода обуславливает высокую реакционную способность этих соединений, прежде всего по отношению к электрофильным реагентам.

Наибольшей реакционной способностью обладают фосфорилиды 2, 3, содержащие алкильные или арильные за-

местители при илльном атоме углерода. Такие фосфорилиды чувствительны к влаге и кислороду воздуха, поэтому их не выделяют в чистом виде, а получают непосредственно перед реакцией в безводных растворителях, обычно в инертной атмосфере. Реакционную способность иллов можно понизить, если заменить алкильные или арильные заместители на электроноакцепторные группы (COR, CO<sub>2</sub>R, CN), которые частично оттягивают на себя отрицательный заряд с илльного атома углерода. Такие соединения уже можно выделять в свободном виде и хранить в обычных условиях. Некоторые из них коммерчески доступны, например ацетилметилидентрифенилфосфоран (2, R<sup>1</sup> = COMe), бензоилметилидентрифенилфосфоран (2, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), этоксикарбонилметилидентрифенилфосфоран (2, R<sup>1</sup> = CO<sub>2</sub>Et) и др.

Наиболее известной реакцией фосфорилидов является реакция с альдегидами (реакция Виттига), получившая широкое применение в синтезе непредельных соединений. Реакция Виттига детально освещена в ряде обзоров и монографий,<sup>3-12</sup> в том числе в одном из недавно опубликованных обзоров<sup>13</sup>, посвященных 100-летию со дня рождения автора этой реакции.

Реакции алкилиденфосфоранов с другими электрофильными реагентами, в частности с ацилгалогенидами, менее известны широкому кругу химиков. В зависимости от природы исходных соединений, а иногда и от условия проведения реакции, взаимодействие фосфорилидов с ацилгалогенидами может протекать по разным направлениям и давать различные продукты. Некоторые из этих превращений, приводящие к образованию интересных органических продуктов,<sup>1,2,14</sup> в будущем могут стать препаративными способами их получения. На сегодняшний день известно несколько направлений препаративного применения реакций фосфорилидов с ацилхлоридами: образование ацилированных иллов и их последующий термолит до ацетиленовых соединений либо окисление до поликарбонильных производных; получение алленовых соединений; синтез сложных эфиров энолов и др.

Со времени выхода обзора Бестманна<sup>1</sup> и монографии Колодяжного<sup>2</sup>, охватывающих литературу по реакциям или-

**В.Н.Листван.** Кандидат химических наук, доцент кафедры химии Житомирского ГПУ. Телефон: +38(041)234-0762, e-mail: listvan@ukr.net

Область научных интересов: органический синтез, химия фосфониевых солей и алкилиденфосфоранов, органические люминофоры и жидкие кристаллы.

**В.В.Листван.** Кандидат химических наук, доцент той же кафедры. Телефон: +38(041)234-0762, e-mail: listvan@ukr.net

Область научных интересов: химия органических соединений серы и фосфора, синтез физиологически активных веществ.

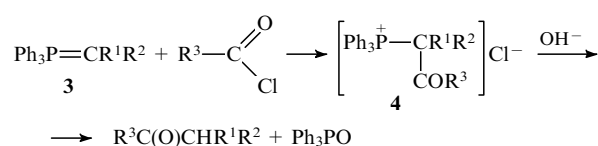
Дата поступления 9 декабря 2002 г.

дов фосфора с ацилхлоридами до 1990 г., появилось много новых публикаций, требующих обобщения и систематизации. Поэтому представляется целесообразным осветить этот аспект химии алкилиденфосфоранов в отдельном обзоре. Авторы настоящего обзора попытались по возможности полно охватить литературу по реакциям фосфорилидов с ацилхлоридами за период с 1990 по 2002 г. Кроме того, в обзор включены наиболее значимые работы предыдущих лет.

## II. Ацилирование фосфорилидов.

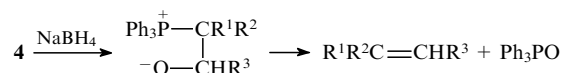
### Реакция переилидирования

Наиболее легко реакция ацилирования проходит с участием ацилхлоридов и алкилиденфосфоранов **3**, не содержащих атомов водорода при илидном углероде. Ацильный остаток присоединяется к илидному атому углерода с образованием *S*-ацилированных фосфониевых солей **4**.<sup>15-17</sup> Щелочной гидролиз последних приводит к кетонам.



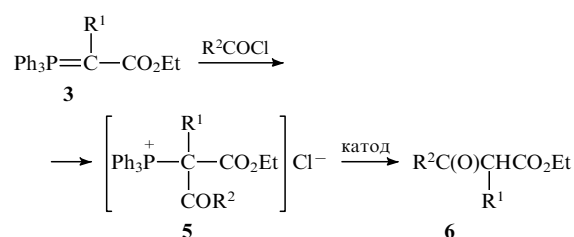
$\text{R}^1, \text{R}^2 \neq \text{H}$ .

Восстановление *S*-ацилированных фосфониевых солей **4** боргидридом натрия происходит через промежуточные бетаины, которые быстро элиминируют оксид трифенилфосфина с образованием олефинов.<sup>16</sup>



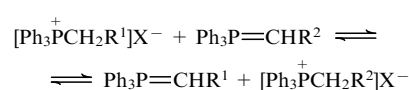
$\text{R}^1 = \text{Me}; \text{R}^2 = \text{Me, Ph}; \text{R}^3 = \text{Ph, MeC}_6\text{H}_4$ .

Подобная реакция ацилхлоридов с фосфоранами **3**, содержащими сложноэфирную группу, с последующим катодным восстановлением ацилированных фосфонийхлоридов **5** представляет собой метод получения сложных эфиров  $\alpha$ -замещенных  $\beta$ -кето кислот **6**.<sup>17</sup>



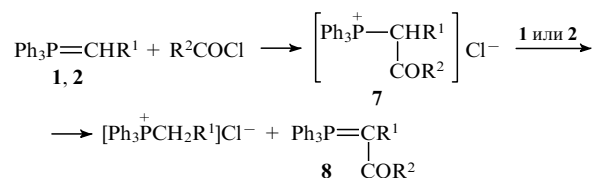
$\text{R}^1 = \text{Me, Pr, C}_5\text{H}_{11}, (\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Me, Ph, CH}=\text{CHPh}, (\text{CH}_2)_2\text{Ph};$   
 $\text{R}^2 = \text{Et, Bu}$ .

Монозамещенные алкилиденфосфораны **2**, содержащие атом водорода при илидном углероде, являются сопряженными основаниями, а соответствующие им фосфониевые соли — кислотами. Положение равновесия



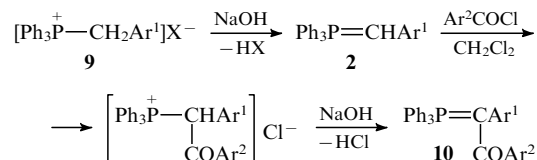
зависит от природы заместителей  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$ . Если  $\text{R}^1$  — гораздо более электроноакцепторная группа, чем  $\text{R}^2$ , то равновесие существенно (нередко практически нацело) смещается вправо, что и наблюдается в реакциях ацилирования.

Первоначально образующиеся при ацилировании фосфоранов **1** и **2** фосфониевые соли **7** благодаря влиянию ацильной группы являются довольно сильными кислотами и при действии молекул исходного фосфорана элиминируют молекулу  $\text{HCl}$  с образованием ацилированных илидов **8** (более слабых оснований по сравнению с исходными фосфоранами). Происходит реакция переилидирования.<sup>18-21</sup> из фосфониевой соли и илида образуются новая фосфониевая соль и новый илид. Этот принцип широко используют для получения  $\alpha$ -ацилированных илидов **8**.<sup>22-29</sup>



$\text{R}^1 = \text{H, Me, Et, Pr}^n, \text{Pr}^i, \text{Bu}^n, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{Ph, CO}_2\text{Et}; \text{R}^2 = \text{Me, Et, Pr}^n, \text{Pr}^i, \text{Bu}^n, \text{Bu}^i, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{cyclo-C}_4\text{H}_7, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}, \text{CH}=\text{CHMe, Ph, 2-MeOC}_6\text{H}_4, \text{2-MeSC}_6\text{H}_4, \text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ .

Обычная методика проведения реакций ацилирования нестабильных алкилиден- и арилметиленфосфоранов **1-3** ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk, Ar}$ ) заключается в прибавлении фенил- или бутиллития к раствору соответствующей фосфониевой соли в безводном растворителе и последующей обработке полученного фосфорана ацилирующим реагентом в инертной атмосфере. Процесс можно значительно упростить, если использовать двухфазную систему  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  — 50%-ный водный раствор  $\text{NaOH}$ . Эти условия были применены для ацилирования бензилидентрифенилфосфорана и других арилметиленфосфоранов (**2**,  $\text{R}^1 = \text{Ar}$ ),<sup>30-32</sup> образующихся из соответствующих фосфониевых солей **9** при действии  $\text{NaOH}$ .<sup>†</sup>



$\text{Ar}^1 = \text{Ph, 4-PhC}_6\text{H}_4, \text{2,4-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3, \text{3-FC}_6\text{H}_4, \text{4-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{4-MeO}_2\text{CC}_6\text{H}_4, \text{2,3,5,6-Cl}_4\text{-4-MeC}_6, \text{4-PhCOC}_6\text{H}_4, \text{4-(4-MeC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N})C}_6\text{H}_4, \text{1-нафтил, 2-нафтил, 4-метил-1-нафтил, 9-фенантрил};$   
 $\text{Ar}^2 = \text{Ph, 4-ClC}_6\text{H}_4, \text{3-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{4-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{2-фурил}$ .

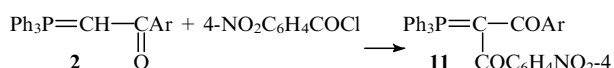
Реакция осуществляется в условиях межфазного катализа; переносчиком ионов из водной фазы в органическую служит фосфониевая соль. Благодаря данной методике ацилфосфораны **10**, используемые для получения диарилацетиленов, стали доступными соединениями.

В этой двухфазной системе можно также ацилировать стабильные илиды, причем необязательно предварительно выделять илид в свободном виде.<sup>32</sup>

В реакциях, протекающих с переилидированием, оптимальным является соотношение фосфорана и ацилхлорида 2:1. В противном случае избыток хлорангидрида может далее реагировать с ацилированным илидом с образованием побочных продуктов.

При взаимодействии ароилметилендифенилфосфоранов (**2**,  $\text{R}^1 = \text{COAr}$ ) с *n*-нитробензоилхлоридом в соотношении 2:1 получены *S*-ацилированные фосфораны **11** — кристаллические продукты с четкими температурами плавления.<sup>34</sup>

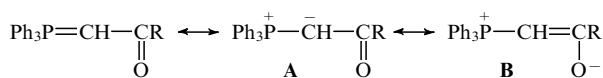
<sup>†</sup> Одновременно концентрированный раствор щелочи действует на метилхлорид как осушающее средство.<sup>33</sup>



Ar = Ph, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-тиенил.

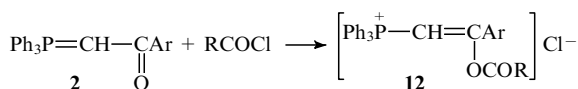
Позднее было описано *C*-ацилирование других илидов подобной структуры *n*-нитробензоилхлоридом, а также хлорангидридами коричной, фуранкарбоновой и фенилуксусной кислот.<sup>35,36</sup> Однако авторы работы<sup>37</sup> высказали сомнение о возможности получения *C*-ацилированных продуктов из 2-оксоалкилиденфосфоранов, считая наиболее вероятным *O*-ацилирование.

В молекулах фосфоранов, содержащих связанную с илдным атомом углерода карбонильную группу, происходит смещение электронной плотности от илдного атома углерода (структура **A**) к кислороду карбонильной группы с образованием структуры **B**, что подтверждено спектральными методами.<sup>25,38-40</sup>



R = Alk, Ar, OAlk.

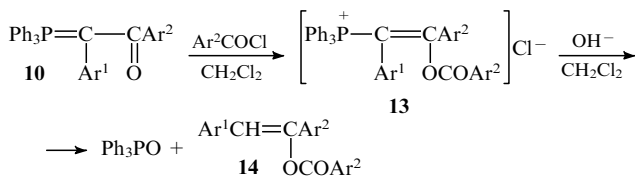
В этом случае реакционный центр в молекуле 2-оксоида переносится на атом кислорода карбонильной группы, что и наблюдается в реакциях ацилирования и алкилирования. Так, было показано,<sup>34</sup> что ароилметилидентрифенилфосфораны (**2**, R<sup>1</sup> = COAr) реагируют с ацетил- и бензоилхлоридом в соответствии со структурой **B**, при этом образуются *O*-ацилированные соли **12**.



Ar = Ph, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R = Me, Ph.

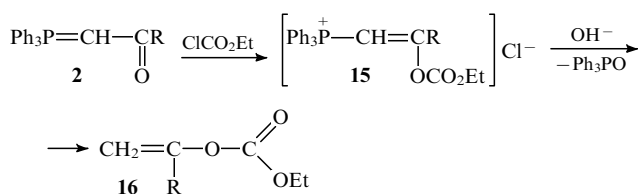
Отдельные случаи *O*-ацилирования фосфоранов отмечены также в работах<sup>35,41-44</sup>.

При обработке фосфорилидов в условиях межфазного катализа 2.5–3-кратным избытком ацилхлорида происходит вторичное ацилирование первоначально образующегося илдида **10**, которое сопровождается переносом реакционного центра на атом кислорода карбонильной группы. Далее *O*-ацилированная фосфониевая соль **13** расщепляется щелочью с образованием сложных эфиров енолов **14**.<sup>45,46</sup>



Ar<sup>1</sup> = Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-PhC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 1-нафтил, 2-нафтил, 4-метил-1-нафтил; Ar<sup>2</sup> = Ph, 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Хлорформаты в условиях двухфазного катализа также реагируют с 2-оксоалкилиденфосфоранами по атому кислорода, давая *O*-ацилированные фосфониевые соли **15**, которые расщепляются щелочью с образованием енолкарбонатов **16**.<sup>47</sup>

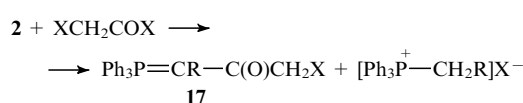


*O*-Ацилированные фосфониевые соли можно выделять и хранить в обычных условиях, но они весьма неустойчивы при повышенной температуре. Вероятно, *O*-ацилированные фосфониевые соли сами могут служить ацилирующими агентами, в том числе по отношению к молекулам исходного фосфорана.

В работе<sup>48</sup> показано, что продукты *O*-ацилирования при нагревании подвергаются медленной перегруппировке с миграцией ацильного остатка к атому углерода, т.е. с образованием продуктов *C*-ацилирования.

Получение *C*-ацилированных производных из 2-оксоалкилиденфосфоранов возможно лишь при использовании ацилхлоридов, в молекулах которых ацильные остатки активированы электроноакцепторными группами. Помимо *n*-нитробензоилхлорида в этой реакции могут быть использованы этоксалилхлорид, хлорангидриды 2-оксокарбоновых кислот, 2-фурилхлорид и т.п.

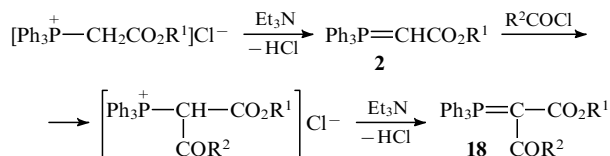
Галогензамещенные ацилгалогениды (хлорацетилхлорид, бромацетилбромид, трихлорацетилхлорид) действуют как ацилирующие средства<sup>49</sup> на алкоксикарбонил- и цианметилидентрифенилфосфораны. Реакция сопровождается переилидированием и приводит к образованию *C*-ацилированных фосфоранов **17**.



R = CO<sub>2</sub>Me, CO<sub>2</sub>Et, CN; X = Cl, Br.

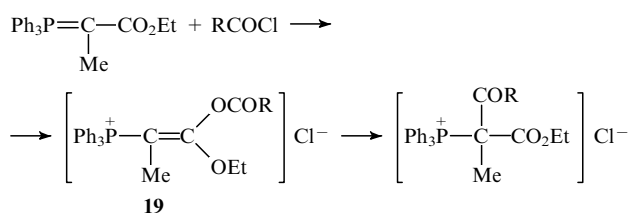
Атомы галогена α-галогенкетонной группировки илдов **17** способны подвергаться нуклеофильному замещению, хотя влияние фосфоранилиденметильной группы делает их менее подвижными, чем в обычных галогенкетонах.

При переилидировании половина исходного илдида остается после реакции в виде фосфониевой соли. Этого недостатка можно избежать, если применять для связывания галогеноводорода другое основание, например триэтиламин.<sup>50-53</sup> Еще одно преимущество данного метода заключается в отсутствии необходимости предварительно выделять исходный фосфоран в свободном состоянии. Можно вводить в реакцию соответствующую фосфониевую соль и двукратный избыток триэтиламина.<sup>54,55</sup> В результате последовательных превращений фосфониевой соли были получены *C*-ацилированные илиды **18**.



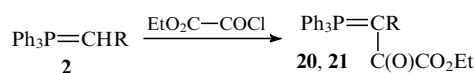
R<sup>1</sup> = Me, Et, Bu, Bn; R<sup>2</sup> = CHCl<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>, CClF<sub>2</sub>, CHF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, CCl<sub>2</sub>Me, Ph, 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-MeSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C≡CBu, C≡CPh, 2-фурил, 2-тиенил.

В работе<sup>56</sup> установлено, что алкоксикарбонилзамещенные илidy при низких температурах образуют лабильные *O*-ацилированные соли **19**, которые далее самопроизвольно перегруппировываются в *C*-ацилированные фосфониевые соли.



R = Me, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Vn.

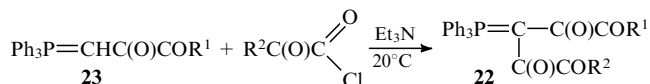
Из ацетилметилдифенилфосфорана (**2**, R = COMe) и этоксилилхлорида получен илidy **20** с двумя карбонильными и одной сложноэфирной группами, а из метоксикарбонилметилдифенилфосфорана (**2**, R = CO<sub>2</sub>Me) — триоксоилidy **21**, содержащий одну карбонильную и две сложноэфирные группировки.<sup>57</sup>



R = COMe (**20**), CO<sub>2</sub>Me (**21**).

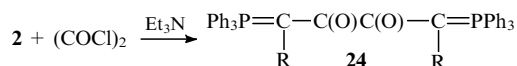
Низкие выходы фосфоранов **20** и **21** (9 и 33% соответственно) могут быть объяснены тем, что авторы работы<sup>57</sup> использовали эквимолярное соотношение фосфорана и ацилхлорида. Лучшие результаты достигнуты с применением триэтиламина.<sup>58, 59</sup>

Тетраоксоилidy **22** образуются при взаимодействии дикарбонильных фосфоранов **23** с хлорангидридами 2-оксокарбоновых кислот.<sup>60–62</sup>



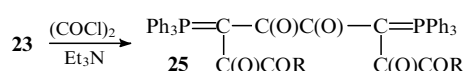
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Me, Ph, OMe, OEt.

В реакциях алкилиденфосфоранов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот образуются бисилиды. В ряде работ<sup>61, 63, 64</sup> для ацилирования использовали оксалилхлорид. Так, бисилиды **24** получены реакцией фосфоранов **2** с оксалилхлоридом в присутствии триэтиламина.<sup>63</sup> Реакции алкилиденфосфоранов **2** с дихлорангидридами других дикарбоновых кислот, а также взаимодействия моноацилхлоридов с бисилидами, содержащими атомы водорода при илidyных атомах углерода, приводят к образованию аналогичных продуктов.<sup>64</sup>



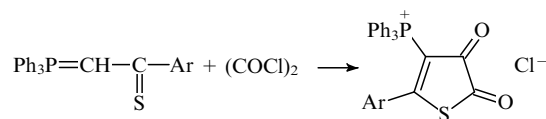
R = Ph, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>Me, CO<sub>2</sub>Et, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Те же авторы<sup>61</sup> получили гексакарбонильные бисилиды **25** взаимодействием дикарбонильных фосфоранов **23** с оксалилхлоридом.



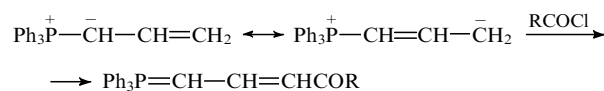
R = Ph, OMe, OEt.

Реакцией оксалилхлорида с алкилиденфосфоранами, содержащими тиокарбонильную группу, получены гетероциклические фосфониевые соли.<sup>65</sup>



Ar = Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Ацилирование винилметилдифенилфосфорана идет в  $\gamma$ -положение и сопровождается переилидированием.<sup>66, 67</sup>



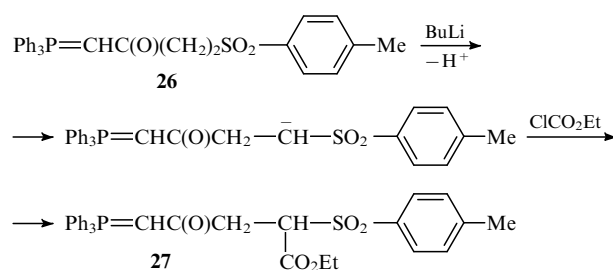
R = Me, Pr<sup>n</sup>, Pr<sup>i</sup>, Bu<sup>n</sup>, OMe.

Однако для винилметилдифосфоранов, содержащих два заместителя в  $\gamma$ -положении, наблюдается только  $\alpha$ -ацилирование.<sup>68</sup>



R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = H; R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me; R<sup>3</sup> = Ph, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, CH = CHPh.

Необычный случай ацилирования фосфорана **26**, содержащего сульфонильную группу, описан в работе<sup>69</sup>. При действии на него бутиллития происходит отщепление протона из  $\alpha$ -положения по отношению к сульфонильной группе с образованием более сильного (по сравнению с илidyным атомом углерода) карбанионного центра. Последующее ацилирование этилхлорформиадом приводит к новому фосфорану **27**, который далее может вступать в реакцию Виттига.

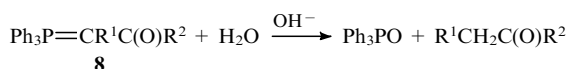


Ацилированные илidy обладают биологической активностью; в частности, обнаружены их противомикробные свойства. Краткий обзор результатов исследования биологического действия ацилметилдифосфоранов и соответствующих фосфониевых солей приведен в работе<sup>57</sup>.

### III. Реакции и препаративное значение ацилированных илidy

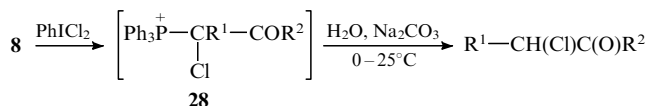
#### 1. Гидролиз и восстановление. Синтез кетонов и карбоновых кислот

Ацилфосфораны **8** могут служить полупродуктами для синтеза соединений других классов, например кетонов. Для этих целей используют щелочной гидролиз,<sup>15, 18, 70</sup> восстановительное расщепление под действием цинка в уксусной кислоте<sup>18, 20, 68, 71</sup> или другие методы.<sup>18, 26, 69, 72</sup>



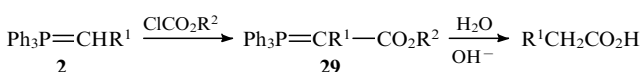
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}, \text{Pr}, \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Pr}, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{Ph}, \text{CH}=\text{CHPh}, (\text{CH}_2)_2\text{Ph}.$

При хлорировании фосфоранов **8** дихлоридобензолом и дальнейшем гидролизе солей **28** образуются  $\alpha$ -хлоркетоны.<sup>26</sup>



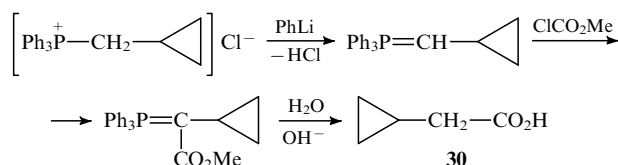
$\text{R}^1 = \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{Bu}; \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Pr}^i, \text{cyclo-C}_3\text{H}_5, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}.$

Используя в качестве ацилирующих средств алкилхлорформиаты, в молекулу алкилиденфосфорана вводят сложноэфирную группу,<sup>66,69,73</sup> а последующий гидролиз полученных фосфоранов **29** приводит к карбоновым кислотам.

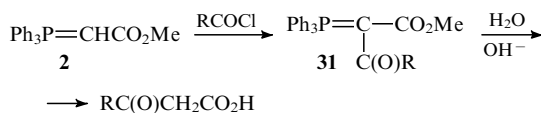


$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{cyclo-C}_3\text{H}_5, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}, \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}.$

Этим методом<sup>73</sup> была получена циклопропилуксусная кислота **30** с выходом 84%.



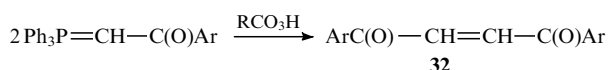
Гидролизом ацилированных фосфоранов **31** синтезируются  $\beta$ -кетокислоты и (при кислотном гидролизе) их сложные эфиры.<sup>74</sup>



$\text{R} = \text{Me}, \text{Pr}, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_{13}\text{H}_{27}, \text{Ph}, 2\text{-фурил}.$

## 2. Окисление ацилметилиденфосфоранов

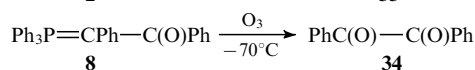
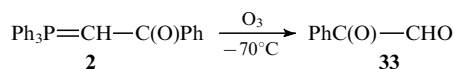
Окисление ацилированных илидов — еще одно направление их препаративного применения. При этом в зависимости от природы окислителя получаются различные продукты. В работах<sup>75,76</sup> было показано, что при окислении стабилизированных ацилидов надкислотами образуются диацилзамещенные этилены. Наилучшие результаты достигнуты при получении диароилэтиленов **32**. По-видимому, в ходе реакции часть исходного фосфорана окисляется до арилглиоксаля, который далее вступает в реакцию Виттига с другими молекулами илида, образуя диароилэтилены.



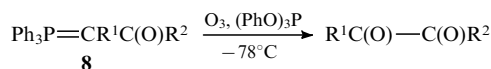
$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-MeCONHC}_6\text{H}_4;$   
 $\text{R} = \text{Me}, \text{C}_7\text{H}_{15}.$

Аналогичные соединения были получены и при окислении ароилметилидентрифенилфосфоранов сelenистой кислотой в диоксане.<sup>77,78</sup> При обработке ацил- и алкоксикарбонил-

метилиденфосфоранов озонидами алкенов<sup>79,80</sup> образуются симметричные алкены, содержащие кетонные либо сложноэфирные группы. Реакция, по-видимому, идет через промежуточное образование глиокселей, что было доказано<sup>81</sup> на основании анализа продуктов, полученных при обработке ароилметилиденфосфоранов озоном при  $-70^\circ\text{C}$ . В этих условиях из бензоилметилидентрифенилфосфорана (**2**,  $\text{R} = \text{COPh}$ ) получен фенилглиоксаль (**33**), а из замещенного илида **8** ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$ ) — diketон **34**.

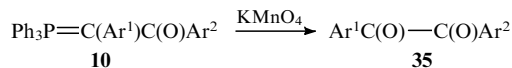


Позднее Бестманн с соавт.<sup>82</sup> показал, что для получения diketонов из фосфоранов **8** лучше применять аддукт озона с трифенилфосфитом.



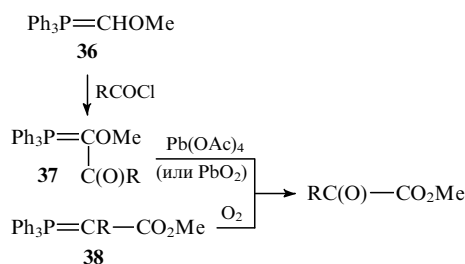
$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Bu}; \text{R}^2 = \text{Bu}, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_{13}, (\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2.$

Подобные  $\alpha$ -diketоны были получены при использовании в качестве окислителей  $\text{NaIO}_4$ ,<sup>83</sup>  $\text{OsO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$ .<sup>84</sup> Перманганат калия оказался наиболее пригодным для окисления соединений **10** с ароматическими заместителями до соответствующих несимметричных diketонов **35** в двухфазной системе.<sup>85</sup>



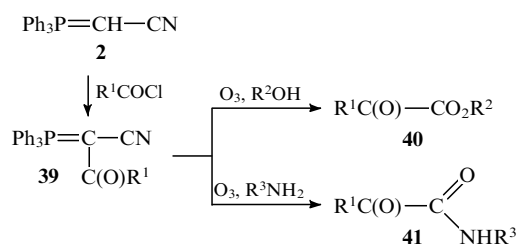
$\text{Ar}^1 = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4; \text{Ar}^2 = \text{Ph}, 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 2\text{-MeSC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 2\text{-фурил}, 2\text{-тиенил}.$

Ацилирование метоксиметилидентрифенилфосфорана **36** ацилхлоридами, протекающее с переилидированием, и последующее окисление продуктов **37** диоксидом либо тетраацетатом свинца рекомендуется<sup>86</sup> как метод получения сложных эфиров  $\alpha$ -кетокислот. Те же эфиры получены окислением фосфоранов **38** кислородом воздуха.<sup>87</sup>



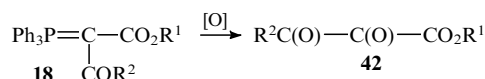
$\text{R} = \text{Me}, \text{Pr}^i, \text{Bu}, \text{cyclo-C}_3\text{H}_5, \text{cyclo-C}_4\text{H}_7, \text{Ph}, \text{CH}=\text{CHPh}, \text{C}\equiv\text{CPh}, 3\text{-пиридил}, \text{фурил-2-этинил}.$

Предложен оригинальный метод получения эфиров и амидов  $\alpha$ -кетокислот окислительным расщеплением ацил-(циано)метилидентрифенилфосфоранов **39** под действием озона<sup>88</sup> или диметилдиоксирана<sup>89</sup> в присутствии нуклеофилов. Так, окисление в присутствии спиртов приводит к сложным эфирам **40**, тогда как в присутствии аминов образуются амиды  $\alpha$ -кетокислот **41**, в том числе пептидные соединения, являющиеся ингибиторами гидролитических ферментов.<sup>88</sup>



R<sup>1</sup> = Ph, аминокислотные и пептидные остатки;  
R<sup>2</sup> = H, Me, Bn; R<sup>3</sup> = Bn, CH(CH<sub>2</sub>Ph)CO<sub>2</sub>Et.

Трикарбонильные соединения — сложные эфиры 2,3-диоксокарбоновых кислот **42** — получены окислением ацилированных алкилиденфосфоранов **18** озоном,<sup>90</sup> монопероксифталатом магния<sup>91</sup> либо диметилдиоксираном.<sup>92</sup>



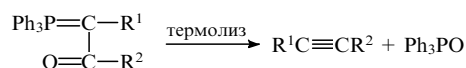
R<sup>1</sup> = Me, Bu<sup>t</sup>, Bn; R<sup>2</sup> = Me, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl, CH = CMe<sub>2</sub>, CH = CHOMe, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH = CH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH = CMe<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH(Me)CH<sub>2</sub>CH = CMe<sub>2</sub>, Ph, CH = CHPh, 2-фурил, 2-тиенил.

Диоксид азота, опробованный в качестве окислителя алкилиденфосфоранов,<sup>93,94</sup> вряд ли может найти препаративное применение, так как даже незначительные изменения в структуре используемого фосфорана приводят к образованию смесей продуктов.

### 3. Термолиз. Синтез функциональных ацетиленовых производных

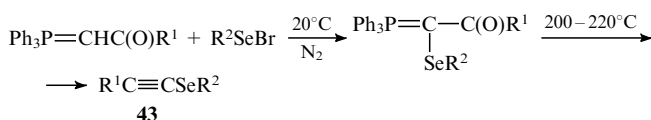
Среди других превращений ацилированных илидов наибольшее применение находит внутримолекулярная реакция Виттига, протекающая при высоких температурах. В ходе реакции фосфоранилиденная группа взаимодействует с карбонильной группой той же молекулы, находящейся в α-положении по отношению к илидному атому углерода. При этом атом фосфора связывается с кислородом оксогруппы, что сопровождается элиминированием оксида трифенилфосфина и образованием тройной связи C≡C. При большей удаленности карбонильной группы от илидного атома углерода может произойти замыкание цикла через двойную C=C-связь. Первые примеры этой реакции были известны еще в 1960-е годы.<sup>41, 50, 95</sup> Процесс проводили при 200–280°C и пониженном давлении с отгонкой образующихся продуктов. В последнее десятилетие Айткеном с соавт.<sup>51, 52, 58, 61–64</sup> разработан более высокотемпературный вариант (500 и даже 700°C) — вакуумный флеш-пиролиз.

При наличии одной карбонильной группы в молекуле фосфорана продуктами реакции являются алкил(арил)ацетилены.<sup>28, 29, 41, 52</sup>



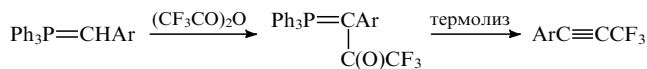
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Alk, Ar.

Селензамещенные ацетилены **43** получены по следующей схеме:<sup>96</sup>



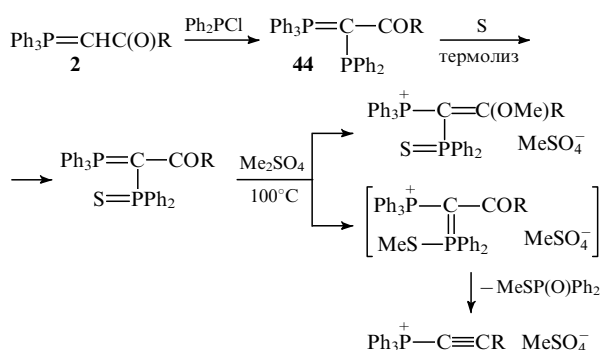
R<sup>1</sup> = Me, CF<sub>3</sub>, Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-тиенил; R<sup>2</sup> = Ph, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-Cl-2-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 3-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Термолиз арил(трифторацетил)метиленфосфоранов, полученных ацилированием арилметилендифенилфосфоранов трифторуксусным ангидридом, приводит к образованию арил(трифторметил)ацетиленов.<sup>97</sup>



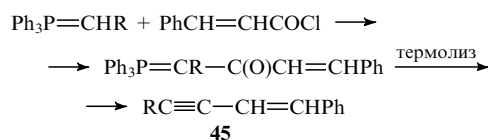
Ar = Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

При взаимодействии дифенилхлорфосфина с алкилиденфосфоранами **2**,<sup>98</sup> в том числе содержащими кетонную группу,<sup>99, 100</sup> образуются илиды **44**. Нагревание этих соединений с серой дает дифенилтиофосфорилзамещенные алкилиденфосфораны. Метилирование полученных илидов диметилсульфатом идет как по атому кислорода, так и по атому серы. Однако продукты S-метилирования настолько неустойчивы, что уже в ходе реакции в мягких условиях подвергаются термолизу с образованием солей фосфорсодержащих ацетиленовых производных.<sup>100</sup>

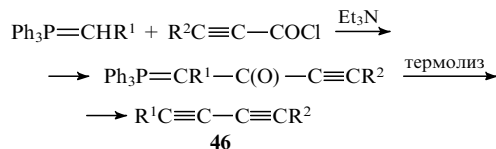


R = Me, Ph.

При ацилировании фосфоранов хлорангидридом коричневой кислоты и последующем термолизе образующихся ацилидов получены сопряженные енины **45**,<sup>101</sup> а применение в качестве ацилирующих реагентов хлорангидридов алкиновых кислот дает в результате термолиза диацетилены **46**.<sup>50, 63</sup>



R = H, Me, Et, Pr<sup>n</sup>, Pr<sup>i</sup>, Bu, Ph, 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-тиенил, CO<sub>2</sub>Et.

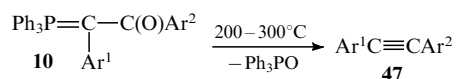


R<sup>1</sup> = Ph, CN, CO<sub>2</sub>Et; R<sup>2</sup> = Bu, Ph.

Производные **46** получены также в результате высокотемпературного вакуумного флеш-пиролиза дикарбонильных бисилидов **24**, содержащих ароматические заместители. При наличии в молекулах бисилидов **24** алифатических заместителей этот метод не дает положительных результатов.<sup>63</sup>

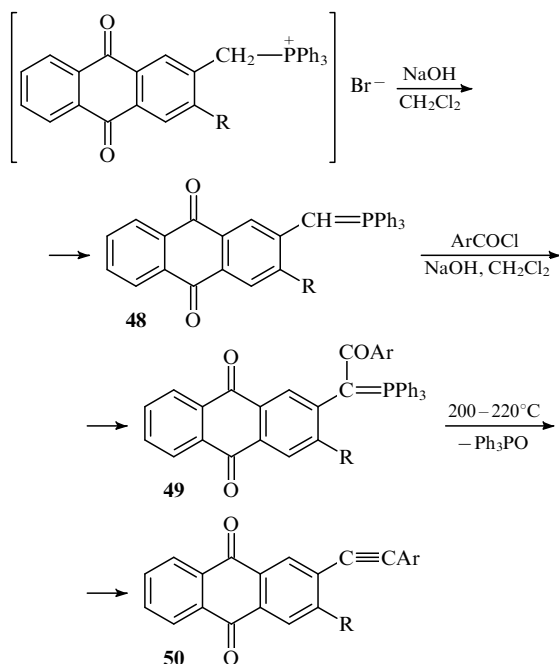
Термолиз фосфоранов успешно используют для синтеза диарилацетиленов. Например, диарилацетилены **47** с перфторированными бензольными кольцами<sup>102</sup> и с фрагментами антрацена, фенантрена, пирена, хризена<sup>103</sup> получены

термолизом фосфоранов **10**, которые вводили в реакцию без специальной очистки.



$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 = \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5, 1\text{-антрил}, 9\text{-антрил}, 2\text{-фенантрил}, 3\text{-фенантрил}, 9\text{-фенантрил}, 1\text{-пиренил}, 2\text{-пиренил}, 6\text{-хризенил}.$

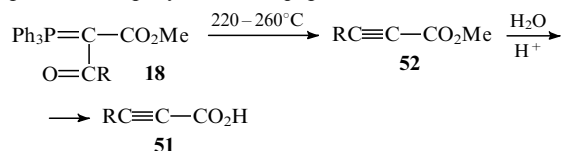
Ацилированием антрахинонилметилендифосфоранов **48** в двухфазной системе и последующим термолизом образующихся ацилидов **49** были получены диарилацетилены **50**, содержащие антрахиноновый фрагмент.<sup>104</sup>



$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{F}; \text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 2\text{-фурил}.$

Диарилацетилены образуют значительную группу органических люминофоров, хотя и не столь многочисленную, как диарилэтилены.<sup>103, 105-107</sup>

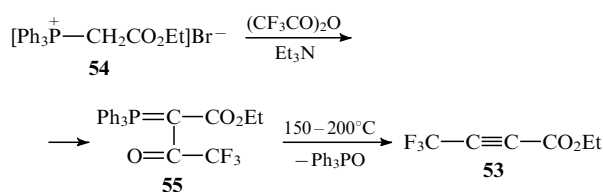
Часто термолиз ацилированных фосфоранов применяют для получения функционально замещенных алкинов: ацетиленкетон<sup>42, 50</sup> ацетиленнитрилов,<sup>41, 50</sup> сложных эфиров и амидов ацетиленкарбоновых кислот.<sup>51, 53, 74, 108-110</sup> Предложен<sup>95</sup> метод синтеза алкиновых кислот **51** вакуумным термолизом ацилированных илидов **18** с последующим гидролизом образующихся эфиров **52**.



$\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, 2\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 3\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{Bn}, \text{CH}=\text{CHPh}, 1\text{-нафтил}, 2\text{-фурил}.$

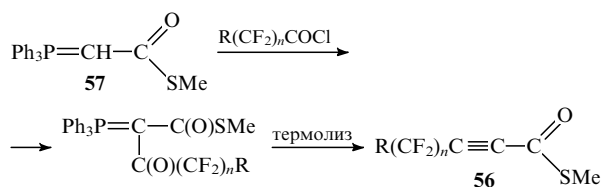
Разработан<sup>55</sup> препаративный метод получения этилового эфира 4,4,4-трифторбутиновой кислоты (**53**) исходя из бромиды этоксикарбонилметилтрифенилфосфония (**54**). В качестве ацилирующего агента использован трифторуксусный ангидрид в присутствии триэтиламина. Ключевой стадией данной реакции является термолиз ацилированного

фосфорана **55**, в результате которого образуется соединение **53**, содержащее тройную связь  $\text{C}\equiv\text{C}$ .



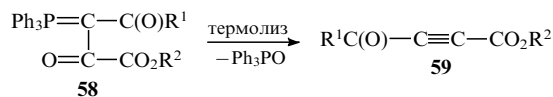
В дальнейшем этим методом из фосфониевой соли **54** и хлорангидридов карбоновых кислот были получены эфиры других ацетиленкарбоновых кислот.

Сложные тиоэфиры полифторированных карбоновых кислот **56** синтезированы путем ацилирования илида **57**, содержащего метилтиокарбонильную группу, хлорангидридами полифторированных карбоновых кислот с последующим нагреванием полученных ацилидов до  $190-220^\circ\text{C}$  в вакууме.<sup>111</sup>



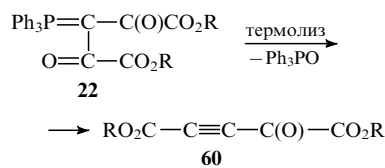
$\text{R} = \text{CF}_3; n = 1, 2, 6; \text{R} = \text{Cl}; n = 3, 5.$

Методом вакуумного флеш-пиролиза получены ацетиленди- и -трикарбонильные соединения. Фосфораны **58** при нагревании в вакууме до  $500^\circ\text{C}$  образуют сложные эфиры 4-оксоалк-2-иновых кислот **59**.<sup>58, 59</sup>



$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Ph}, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{OMe}, \text{OEt}; \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}.$

Термолизом тетракарбонильных илидов **22** получены сложные эфиры 2-оксопентиндиовой кислоты **60**.<sup>60, 61</sup>



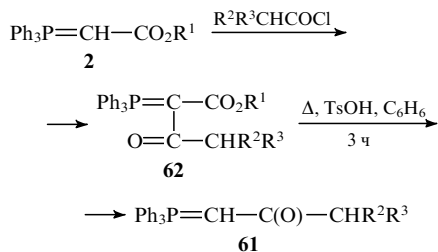
$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}.$

Однако вакуумный флеш-пиролиз поликарбонильных бисфосфоранов, таких как тетраоксобисилиды **24** ( $\text{R} = \text{COPh}, \text{CO}_2\text{Alk}$ ) и гексаоксобисилиды **25**, приводит к более глубокой деструкции молекул этих соединений.<sup>61, 63, 64, 112</sup>

Если карбонильная группа в молекуле фосфорана удалена от илидного атома углерода, то при термолизе наблюдается циклизация, иногда гетероциклизация. Отдельные примеры таких реакций описаны в работах<sup>113-121</sup>.

Препаративное значение может иметь термическое разложение в кислой среде ацилированных алкоксикарбонилметилендифосфоранов **43** либо соответствующих фосфониевых солей, протекающее с потерей алкоксикарбонильной группы и образованием ацилфосфоранов.<sup>27, 70, 122</sup> Реакция может быть использована для получения ацилфосфоранов в

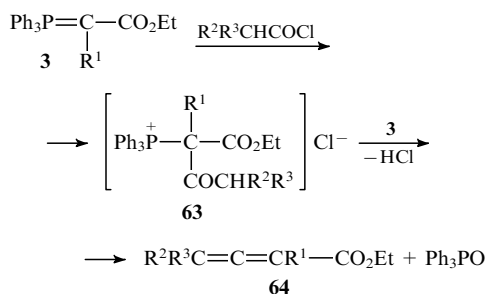
том случае, если соответствующие  $\alpha$ -галогенкетоны труднодоступны. Так, хиральные 2-оксоалкилиденфосфораны **61** были синтезированы ацилированием илидов **2**, содержащих алкоксикарбонильную группу, хиральными  $\alpha$ -замещенными ацилхлоридами с последующим разложением интермедиатов **62** кипячением в бензоле в присутствии *n*-толуолсульфокислоты.<sup>27</sup>



$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Bu}^t; \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{F}, \text{Me}, \text{Bu}, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2$ .

#### 4. Синтез алленовых соединений

Еще одно интересное и перспективное направление реакций алкилиденфосфоранов с ацилхлоридами — синтез алленовых соединений. Бестманн с соавт.<sup>123, 124</sup> обнаружил, что при взаимодействии с ацилхлоридами стабильных фосфорилидов **3**, содержащих в  $\alpha$ -положении этоксикарбонильную группу, образуются сложные эфиры алленкарбонновых кислот. При этом происходит *S*-ацилирование ильида, а полученные фосфониевые соли **63** при действии второй молекулы исходного фосфорана **3** претерпевают  $\gamma$ -элиминирование протона с одновременным отщеплением трифенилфосфиноксида и образованием алленовых эфиров **64**.



$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Pr}, (\text{CH}_2)_2\text{Ph}; \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{Ph}, \text{Bn}, \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ .

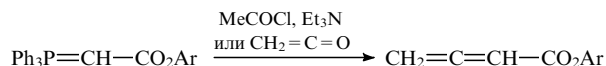
В таких же условиях получены эфиры других алленкарбонных кислот.<sup>125</sup> При наличии в молекулах фосфоранов атомов водорода при илидном атоме углерода происходит ацилирование с переилидированием, и эфиры алленкарбонных кислот не образуются.

Ланг и Хансен<sup>126, 127</sup> предложили проводить реакцию в присутствии триэтиламина. Это позволило получать алленовые производные также из фосфоранов, содержащих  $\alpha$ -атомы водорода. Кроме того, метод позволяет применять вместо фосфоранов соответствующие фосфониевые соли. В присутствии триэтиламина механизм реакции меняется. Ацилхлориды уже не выступают в качестве ацилирующих агентов. Под действием триэтиламина они элиминируют молекулу HCl и превращаются в кетены, которые далее вступают в реакцию Виттига с фосфоранами.



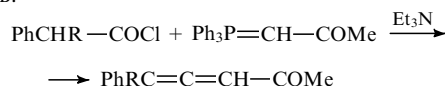
$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^t, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{Ph}, \text{CO}_2\text{Me}, \text{Cl}$ .

Этим путем были синтезированы этиловые<sup>128</sup> и ариловые<sup>129</sup> эфиры других алленкарбонных кислот, причем последние получены также встречным синтезом из кетена.



$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-Bu}^t\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-Bu}^i\text{C}_6\text{H}_4, 3\text{-MeC}_6\text{H}_4, 2\text{-MeC}_6\text{H}_4, 2\text{-Bu}^n\text{C}_6\text{H}_4, 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3, 2,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3, 2,3\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3, 2,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3, 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3, 2,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2, 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2, 2,3,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ .

Хлорангидриды фенилуксусной и дифенилуксусной кислот реагируют с ацетилметилендифосфораном в присутствии триэтиламина с образованием алленовых кетенов.<sup>130</sup>



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

Кремнийзамещенные аллены получены<sup>131</sup> из фосфоранов и кремнийсодержащих кетенов.

\* \* \*

В заключение следует отметить, что взаимодействие фосфорилидов с ацилхлоридами не является узкоспециализированным направлением химии этих соединений. Реакции фосфорилидов с ацилхлоридами представляют не только теоретический интерес, но и открывают новые возможности для получения разнообразных органических соединений, которые не удается синтезировать другими методами. В частности, перспективным представляется синтез алленовых соединений исходя из алкилиденфосфоранов, хотя данное направление еще недостаточно разработано и число публикаций в этой области невелико. Таким образом, практическое значение алкилиденфосфоранов не ограничивается их использованием в качестве полупродуктов в реакции Виттига.

#### Литература

1. Н.И.Бестманн, Р.Зиммерманн. In *Methoden der Organischen Chemie. (Houben-Weyl)*. Bd. E1. Georg Thieme, Stuttgart, 1982. S. 616
2. О.И.Колодяжный. *Химия илидов фосфора*. Наукова думка, Киев, 1994
3. Л.А.Яновская. *Успехи химии*, **30**, 813 (1961)
4. R.F.Hudson. *Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry*. Academic Press, London; New York, 1965
5. А.Маеркер. В кн. *Органические реакции*. Т. 14. Мир, Москва, 1967. С. 287
6. А.Д.Джонсон. *Химия илидов*. Мир, Москва, 1969
7. Yu.A.Zhdanov, Yu.E.Alexeev, V.G.Alexeeva. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **27**, 227 (1972)
8. G.Wittig. *Science*, **210**, 600 (1980)
9. В.В.Тюленева, Е.М.Рохлин, И.Л.Кнунянц. *Успехи химии*, **50**, 522 (1981)
10. J.Monkiewicz, K.M.Pietrusiewicz, R.Bodalski. *Wiad. Chem.*, **37**, 641 (1983)
11. Y.Le Bigot, M.Delmas, A.Gaset. *Tetrahedron*, **42**, 339 (1986)
12. P.J.Murphy, J.Brennan. *Chem. Soc. Rev.*, **17**, 1 (1988)
13. R.W.Hoffmann. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 1411 (2001)
14. В.М.Листван, В.В.Листван. В кн. *Українська конференція: Актуальні питання органічної та елементорганічної хімії. (Тези доповідей)*. Ніжин, 2002. С. 31



15. H.J. Bestmann, H. Schulz. *Angew. Chem.*, **72**, 572 (1960)
16. J.L. Belletire, M.W. Namie. *Synth. Commun.*, **13**, 87 (1983)
17. H.J. Bestmann, G. Graf, H. Hartung. *Angew. Chem.*, **77**, 620 (1965)
18. H.J. Bestmann, B. Arnason. *Chem. Ber.*, **95**, 1513 (1962)
19. H.J. Bestmann. *Angew. Chem.*, **77**, 609 (1965)
20. H.J. Bestmann. *Angew. Chem.*, **77**, 651 (1965)
21. H.J. Bestmann. *Pure Appl. Chem.*, **9**, 543 (1965)
22. H.J. Bestmann, L. Kisielowski. *Chem. Ber.*, **116**, 1320 (1983)
23. H.J. Bestmann, K. Kumar. *Chem. Ber.*, **116**, 2708 (1983)
24. M.P. Cooke, K.P. Biciunas. *Synthesis*, 283 (1981)
25. J.M. Brittain, R.A. Jones. *Tetrahedron*, **35**, 1139 (1979)
26. E. Zbiral, M. Rasberger. *Tetrahedron*, **25**, 1871 (1969)
27. F. Buzzetti, N. Barbugian, G.A. Gandolfi. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2505 (1983)
28. R.A. Aitken, J.I. Atherton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1140 (1985)
29. R.A. Aitken, G. Burns. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2455 (1994)
30. В.Н. Листван. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева*, **30**, 233 (1985)
31. В.Н. Листван, А.П. Стасюк, Л.Н. Блошук. В кн. *Новые методические принципы в органическом синтезе. IV Всесоюзный симпозиум по органическому синтезу. (Тез. докл.)*. Москва, 1984. С. 69
32. В.Н. Листван, А.П. Стасюк, Л.Н. Курган. *Журн. общ. химии*, **57**, 1534 (1987)
33. Л.А. Яновская, С.С. Юфит. *Органический синтез в двухфазных системах*. Химия, Москва, 1982. С. 33
34. А.В. Домбровский, В.Н. Листван, А.А. Григоренко, М.И. Шевчук. *Журн. общ. химии*, **36**, 1421 (1966)
35. М.И. Шевчук, Е.М. Волынская, А.В. Домбровский. *Журн. общ. химии*, **40**, 48 (1970)
36. М.И. Шевчук, Е.М. Волынская, А.В. Домбровский. *Журн. общ. химии*, **43**, 1047 (1973)
37. Н.А. Несмеянов, С.Т. Берман, О.А. Реброва, О.А. Реутов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 192 (1982)
38. M.M. Kayser, K.L. Hatt, D.L. Hooper. *Can. J. Chem.*, **69**, 1929 (1991)
39. S.M. Bachrach. *J. Org. Chem.*, **57**, 4367 (1992)
40. К.Б. Якимирский, Э.И. Синявская, Л.В. Цимбал, Т.А. Матрюкова, И.М. Аладжева, И.В. Леонтьева, М.И. Кабачник. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2094 (1988)
41. S.T.D. Gough, S. Trippett. *J. Chem. Soc.*, 2333 (1962)
42. P.A. Chopard, R.J. Searle, H.F. Devitt. *J. Org. Chem.*, **30**, 1015 (1965)
43. N.A. Nesmeyanov, V.M. Novikov, O.A. Reutov. *J. Organomet. Chem.*, **4**, 202 (1965)
44. В.С. Броварец, О.Б. Смолий, С.И. Вдовенко, Б.С. Драч. *Журн. общ. химии*, **60**, 566 (1990)
45. В.Н. Листван, А.П. Стасюк, А.Н. Боллох. *Журн. орг. химии*, **25**, 435 (1989)
46. В.Н. Листван, А.П. Стасюк, М.Ю. Корнилов, И.В. Комаров. *Журн. орг. химии*, **27**, 2441 (1991)
47. V.V. Listvan, V.N. Listvan, A.M. Shekel. In *The International Symposium Devoted to the 100th Anniversary of Academician A.V. Kirsanov. (Abstracts of Reports)*. Kyiv, 2002. P. 107
48. Н.А. Несмеянов, С.Т. Берман, П.В. Петровский, О.А. Реутов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2805 (1980)
49. В.Н. Листван, А.В. Домбровский. *Журн. общ. химии*, **38**, 601 (1968)
50. S.T.D. Gough, S. Trippett. *J. Chem. Soc.*, 543 (1964)
51. R.A. Aitken, C.E.R. Horsburg, J. McCreedy, S. Seth. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1727 (1994)
52. R.A. Aitken, J.I. Atherton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1281 (1994)
53. F. Eymery, V. Iorga, P. Savignac. *Synthesis*, 185 (2000)
54. В.С. Нампер. *J. Org. Chem.*, **53**, 5358 (1988)
55. В.С. Нампер. *Org. Synth.*, **70**, 246 (1992)
56. A.D. Abell, J.O. Trent, B.I. Whittington. *J. Org. Chem.*, **54**, 2762 (1989)
57. В.О. Козьминых, Г.А. Шавкунова, Е.С. Березина, Н.М. Игидов, Е.Н. Козьминых, Б.Я. Сыропятов, А.Н. Зорин, З.Н. Семенова. *Хим.-фарм. журн.*, **28** (12), 31 (1994)
58. R.A. Aitken, H. Herion, A. Janosi, N. Karodia, S.V. Raut, S. Seth. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2467 (1994)
59. Е.Н. Козьминых, Е.С. Березина, В.О. Козьминых, Р.А. Айткен, Н. Кародиа, Т. Мэссил. *Журн. общ. химии*, **68**, 420 (1998)
60. T. Blitze, D. Sicker, H. Wilde. *Synthesis*, 236 (1995)
61. R.A. Aitken, N. Karodia. *Liebigs Ann. Recueil.*, 779 (1997)
62. R.A. Aitken, N. Karodia, P. Lightfoot. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 333 (2000)
63. R.A. Aitken, H. Herion, C.E. Horsburg, N. Karodia, S. Seth. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 485 (1996)
64. R.A. Aitken, M.J. Drysdale, L. Hill, K.W. Lumbar, J.R. MacCallum, S. Seth. *Tetrahedron*, **55**, 11039 (1999)
65. L. Capuano, S. Drescher, V. Huch. *Liebigs Ann. Chem.*, 125 (1993)
66. H.J. Bestmann, H. Schulz. *Liebigs Ann. Chem.*, **674**, 11 (1964)
67. E. Zbiral, L. Berner-Fenz. *Tetrahedron*, **24**, 1363 (1968)
68. L. Capuano, Th. Triesch, A. Wilmes. *Chem. Ber.*, **116**, 3767 (1983)
69. A. Barco, S. Benetti, C. De Risi, P. Marchetti, G.P. Pollini, V. Zanirato. *Eur. J. Org. Chem.*, 975 (2001)
70. M.P. Cooke, D.L. Burman. *J. Org. Chem.*, **47**, 4955 (1982)
71. S. Trippett, D.M. Walker. *J. Chem. Soc.*, 1260 (1961)
72. M.P. Cooke. *J. Org. Chem.*, **47**, 4963 (1982)
73. A. Maercker. *Angew. Chem.*, **79**, 576 (1967)
74. H.J. Bestmann, Ch. Geismann. *Liebigs Ann. Chem.*, 282 (1977)
75. D.B. Denney, L.C. Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2396 (1960)
76. D.B. Denney, L.C. Smith, J. Song, C.J. Rossi, C.D. Hall. *J. Org. Chem.*, **28**, 778 (1963)
77. М.И. Шевчук, А.Ф. Толочко, А.В. Домбровский. *Журн. орг. химии*, **7**, 1692 (1971)
78. А.С. Антонок, А.В. Домбровский. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **27**, 1025 (1984)
79. Y.-S. Hon, K.-P. Chu, P.-Ch. Chong, L. Lu. *Synth. Commun.*, **22**, 429 (1992)
80. Y.-S. Hon, L. Lu, R.-C. Chang, S.-W. Lin, P.-P. Sun, C.-F. Lee. *Tetrahedron*, **56**, 9269 (2000)
81. F. Ramirez, R.B. Mitra, M.B. Desai. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5763 (1960)
82. H.J. Bestmann, K. Kumar, L. Kisielowski. *Chem. Ber.*, **116**, 2378 (1983)
83. H.J. Bestmann, R. Armsen, H. Wagner. *Chem. Ber.*, **102**, 2259 (1969)
84. E. Zbiral, M. Rasberger. *Tetrahedron*, **24**, 2419 (1968)
85. R.A. Aitken, J.I.G. Cadogan, I. Gosney. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **101**, 281 (1995)
86. E. Zbiral, E. Werner. *Monatsh. Chem.*, **97**, 1797 (1966)
87. Ch. W. Jefford, G. Barchietto. *Tetrahedron Lett.*, 4531 (1977)
88. H.H. Wassermann, W.-B. Ho. *J. Org. Chem.*, **59**, 4364 (1994)
89. M.-K. Wong, Ch.-W. Yu, W.-H. Yuen, D. Yang. *J. Org. Chem.*, **66**, 3606 (2001)
90. H.H. Wassermann, D.S. Ennis, P.L. Power, M.J. Ross. *J. Org. Chem.*, **58**, 4785 (1993)
91. K. Lee, J.-M. Im. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 1539 (2001)
92. H.H. Wassermann, C.M. Baldino, S.J. Coats. *J. Org. Chem.*, **60**, 8231 (1995)
93. H.J. Bestmann, W. Kamberger, T. Roeder, R. Zimmermann. *Liebigs Ann. Org. Bioorg. Chem.*, 845 (1996)
94. R.A. Aitken, N. Karodia. *Eur. J. Org. Chem.*, 251 (1999)
95. G. Märkl. *Chem. Ber.*, **94**, 3005 (1961)
96. A.L. Braga, J.V. Comasseto, N. Petragnani. *Synthesis*, 240 (1984)
97. Y. Kobayashi, T. Yamashita, K. Takahashi, H. Kuroda, Y. Kumadaki. *Chem. Pharm. Bull.*, **32**, 4402 (1984)
98. K. Issleib, R. Lindner. *Liebigs Ann. Chem.*, **699**, 40 (1966)
99. И.М. Аладжева, П.В. Петровский, З.С. Клеменкова, Б.В. Локшин, Т.А. Матрюкова, М.И. Кабачник. *Журн. общ. химии*, **55**, 1234 (1985)
100. И.М. Аладжева, И.В. Леонтьева, П.В. Петровский, Т.А. Матрюкова, М.И. Кабачник. *Журн. общ. химии*, **56**, 1220 (1986)
101. R.A. Aitken, Ch. Boeters, J.J. Morrison. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2473 (1994)

102. R. Filler, E. Heffner. *J. Org. Chem.*, **32**, 3249 (1967)
103. S. Akiyama, K. Nakasuji, M. Nakagawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 2231 (1971)
104. В.Н.Листван, А.П.Стасюк, М.Ю.Корнилов, И.В.Комаров. *Журн. общ. химии*, **60**, 804 (1990)
105. V.N.Listvan. *Funct. Mater.*, **3**, 496 (1996)
106. В.Н.Листван. В кн. *Международная конференция «Физика и химия органических люминофоров '95»*. (Тез. докл.). Харьков, 1995. С. 148
107. Б.М.Красовицкий, Б.М.Болотин. *Органические люминофоры*. Химия, Москва, 1984
108. F. Bohlmann, W. Skuballa. *Chem. Ber.*, **106**, 497 (1973)
109. P. Babin, J. Dunogues, M. Petrand. *Tetrahedron*, **37**, 1131 (1981)
110. R. A. Aitken, N. Karodia. *Chem. Commun.*, 2079 (1996)
111. Y. Shen, J. Zheng. *J. Fluorine Chem.*, **35**, 513 (1987)
112. R. A. Aitken, V. Bjornstad, T. Massil, J. Skramstad. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **144–146**, 577 (1999)
113. Y. Miki, H. Nachiken, A. Kawazoe, Y. Tsuzaki, N. Yanase. *Heterocycles*, **55**, 1291 (2001)
114. H. Kitano, S. Minami, T. Morita, K. Matsumoto, M. Hatanaka. *Synthesis*, 739 (2002)
115. I. Yavari, A. R. Samzadech-Kermani. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 6343 (1998)
116. О.Б.Смолий, С.Я.Панчишин, В.В.Пироженко, Б.С.Драч. *Журн. общ. химии*, **71**, 1830 (2001)
117. R. A. Aitken, M. E. Balkovich, H. J. Bestmann, O. Clem, S. E. Gibson, T. Röder. *Synlett*, 1235 (1999)
118. R. A. Aitken, G. Burns, J. J. Morrison. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3937 (1998)
119. P. Babin, J. Dunogues. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 3071 (1983)
120. P. Kumar, M. S. Bodas. *Org. Lett.*, **2**, 3821 (2000)
121. F. N. Osman, F. A. El-Samahy. *Chem. Rev.*, **102**, 629 (2002)
122. G. Doleschall. *Synthesis*, 478 (1981)
123. I. Tömösközi, H. J. Bestmann. *Tetrahedron Lett.*, 1293 (1964)
124. H. J. Bestmann, H. Hartung. *Chem. Ber.*, **99**, 1198 (1966)
125. R. W. Lang, H. J. Hansen. *Helv. Chim. Acta*, **62**, 1025 (1979)
126. R. W. Lang, H. J. Hansen. *Helv. Chim. Acta*, **63**, 438 (1980)
127. R. W. Lang, H. J. Hansen. *Org. Synth.*, **62**, 202 (1984)
128. A. D. Abell, K. B. Morris, Ch. Litten. *J. Org. Chem.*, **55**, 5217 (1990)
129. G. Himbert, D. Fink, K. Diehl. *Chem. Ber.*, **121**, 431 (1988)
130. T. Sugita, M. Eida, H. Ito, N. Komatsu, K. Abe, M. Suama. *J. Org. Chem.*, **52**, 3789 (1987)
131. Y. Kita, Y. Tsuzuki, S. Kitagaki, S. Akai. *Chem. Pharm. Bull.*, **42**, 233 (1994)

#### THE REACTIONS OF PHOSPHORUS YLIDES WITH ACYL CHLORIDES: THE PATHWAYS AND PREPARATIVE POTENTIAL

V.N.Listvan, V.V.Listvan

*I. Franko Zhytomyr State Pedagogical University*

*40, Ul. B. Berdichevskaya, 10008 Zhytomyr, Ukraine, Fax + 38(041)237–2763*

The data about the reactions of phosphorus ylides with acyl chlorides proceeding along different pathways depending on the nature of the ylide or the acyl chloride and on the reaction conditions are summarised and systematised. The products of these reactions are of interest as synthons for the synthesis of compounds of other classes.

Bibliography — 131 references.

*Received 9th December 2002*