

фосфоний (XIV), подистый *n*-трифенилфосфонийбромидбензоилпропилидентрифенилфосфоний (XV) и бромистый *n*-трифенилфосфонийбромидбензоилбутилидентрифенилфосфоний (XVI), табл. 2.

Выводы

1. *n*-Бромфенацетилбромид при нагревании с избытком трифенилфосфина образует бисфосфониевую соль — ацетофенон (*n*-трифенилфосфоний- ω -трифенилфосфоний)дибромид.

2. При обработке основными реагентами только одна фосфониевая группировка бисфосфониевой соли превращается в фосфорилидную. Образовавшийся в результате фосфонийфосфорилид с альдегидами образует фосфониевые аналоги стильбенов по реакции Виттига, а также вступает в реакции электрофильного присоединения галогенов и галогеналкилов.

3. В ацетофенон (*n*-трифенилфосфоний- ω -трифенилфосфоний)дибромиде сохраняется реакционная способность карбонильной группы, что дало возможность получить ряд новых фосфонийгидразонов и соответствующих азобисфосфорилидов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шевчук М. И., Мезера И. В., Букачук О. М. — ЖОХ, 1979, т. 49, с. 1225—1228.
- [2] Шевчук М. И., Волинская Е. М., Домбровский А. В. — ЖОХ, 1971, т. 41, с. 1199—1204.
- [3] Григоренко А. А., Шевчук М. И., Домбровский А. В. — ЖОХ, 1966, т. 36, с. 506—508.

Черновицкий государственный университет

Поступило в Редакцию 22 февраля 1984 г.

УДК 547.673+547.558.1'547.241

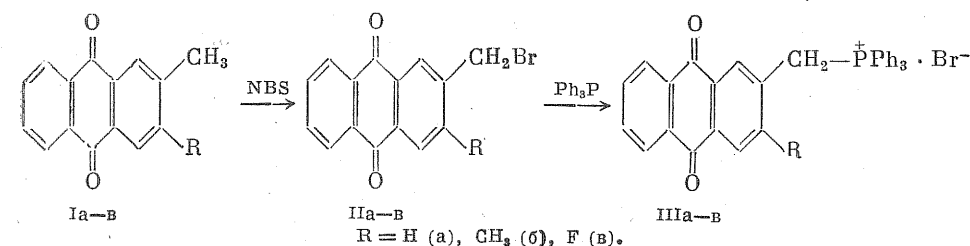
Журнал общей химии, т. 55, вып. 4

ФОСФОРИЛИДЫ В РЯДУ ХИНОНОВ. ПРОИЗВОДНЫЕ АНТРАХИНОНА

В. Н. Листван, А. П. Стасюк

Хиноны могут вступать в реакцию Виттига как карбонильные компоненты [1-4]. Однако в литературе практически нет сведений о фосфорилидах, которые содержали бы в своих молекулах хинонные циклы. Ранее одним из нас было сообщено о свойствах одного из таких илидов — 2-антрахинонилметилентрифенилфосфорана [5]. В настоящей статье приводятся подробные сведения о синтезе и свойствах названного и других фосфоранов и фосфониевых солей, содержащих циклы 9,10-антрахинона, и получении на их основе неопределенных производных антрахинона, которые могут представлять определенный практический интерес. Ведь производные антрахинона имеют широкое применение не только в традиционной области синтетических красителей, но и в более новых областях современной техники как фотохромные, электрофотографические, жидкокристаллические и другие материалы [6].

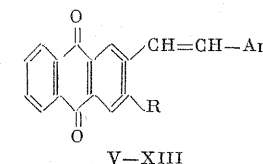
Необходимые для синтеза фосфониевых солей галогенметилпроизводные антрахинона можно получать бромированием соответствующих метилпроизводных бромсукцинимидом, хотя бромирование бромсахарином идет значительно быстрее [7]. Кипячением метилантрахинонов (Ia—v) с бромсукцинимидом в CCl_4 в присутствии пероксида бензоила (20—40 ч) получены бромметилпроизводные (IIa—v).



Соединения (IIa—v) далее при нагревании с трифенилфосфином образуют фосфониевые соли (IIIa—v), содержащие цикл антрахинона. Соли (IIIa—v) представляют собой очень слабо окрашенные желтовато-серые кристаллические вещества, умеренно растворимые в полярных растворителях (хлороформ, метиленхлорид, низшие спирты, диметилформамид, диметилсульфоксид). Со многими растворителями они образуют сольваты.

При действии на соли (IIIa—v) оснований (алкоголяты, металлоорганические соединения, триэтиламин) образуются яркоокрашенные в изумрудно-зеленый цвет антрахинонилметиленфосфораны (IVa—v). Растворы щелочей, NH_3 , Na_2CO_3 также вызывают образование фосфоранов (IVa—v), однако в гомогенном спиртово-водном щелочном растворе они быстро (в течение 1 мин) гидролизуются. Интенсивная окраска илидов (IVa—v) оп-

Константы, выходы и данные анализа 3-R-2-(2-арилэтил)антрахинонов



№ соединения	R	Ar	Метод синтеза	Выход, %	Т. пл., °C	ИК спектр, см ⁻¹	
						ν (C=O)	ν (C—H)
V	H	Ph	a	85	193	1670	970
VI	H	3-O ₂ NC ₆ H ₄	б	92	275	1630	964 ^a
VII	H	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	б	94	232	1682	965
VIII	H	2-OH-3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃	б	52 ^б	256—257	1683	967 ^в
IX	H	3-Пиридил	б	77	233	1685	980
X	H	5-Бромфурил-2	б	54 ^б	181—182	1680	980
XI	CH ₃	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	а	72	190	1680	963 ^г
XII	CH ₃	5-Бромфурил-2	б	60 ^б	220 (разл.)	1675	972
XIII	F	4-FC ₆ H ₄	а	80	206	1685	967

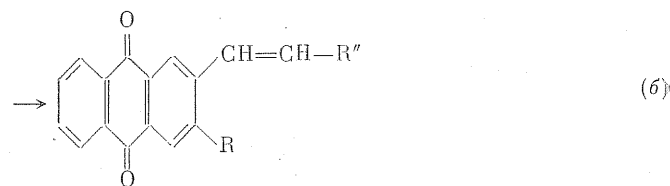
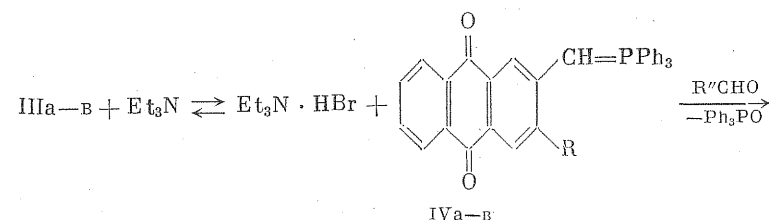
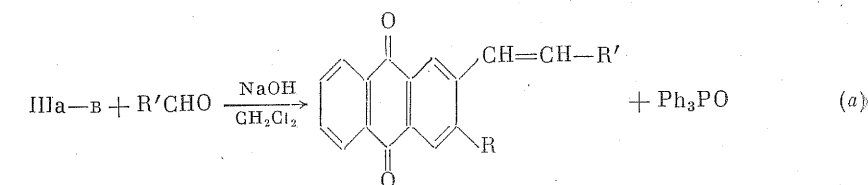
Продолжение

№ соединения	Найдено, %	Формула	Вычислено, %
V	C 84.42, 84.31 H 4.56, 4.68	C ₂₂ H ₁₄ O ₂	C 85.14 H 4.56
VI	N 3.78, 3.81	C ₂₂ H ₁₃ NO ₄	N 3.94
VII	Cl 18.35, 18.42	C ₂₂ H ₁₂ Cl ₂ O ₂	Cl 18.70
VIII	Cl 17.63, 17.80	C ₂₂ H ₁₂ Cl ₂ O ₃	Cl 17.94
IX	N 4.46, 4.63	C ₂₁ H ₁₃ NO ₂	N 4.50
X	Br 21.39, 21.19	C ₂₀ H ₁₁ BrO ₃	Br 21.07
XI	C 82.30, 82.42 H 4.91, 5.02	C ₂₄ H ₁₈ O ₃	C 81.34 H 5.12
XII	Br 20.07, 20.18	C ₂₁ H ₁₃ BrO ₃	Br 20.32
XIII	F 10.92, 11.10	C ₂₂ H ₁₂ F ₂ O ₂	F 10.97

Примечание. а) ν (NO₂), см⁻¹: 1357 о. с., 1540 с. б) Выделен транс-изомер без изомеризации. в) ν (OH) 3370—3420 см⁻¹. г) ν (OCH₃), см⁻¹: 1038 (ср), 1260 (о. с.), 2845 (сл).

ределяется сопряжением двойной связи $P=C$ с системой антрахинонного цикла и значительной делокализацией на нем отрицательного заряда с илидного углерода. Этой делокализацией объясняется также некоторая устойчивость фосфорилидов (IVa—в). Например, в растворе, полученном встряхиванием в течение нескольких минут соответствующей фосфониевой соли в метиленхлориде или хлороформе с конц. NaOH и отделением органического слоя от щелочи, окраска фосфоранов (IVa—в) исчезает лишь в течение нескольких часов. В аналогичных условиях бензилидентрифенилфосфоран $Ph_3P=CHPh$ существует всего несколько минут. Однако соединения (IVa—в) все же не настолько стабильны, чтобы их можно было выделять и хранить в обычных условиях, как это имеет место в случае ацилметиленилфосфоранов типа $Ph_3P=CHCOR$, содержащих карбонильную группу, непосредственно связанную с илидным углеродом. Таким образом, даже двух групп $C=O$ в системе антрахинона, как и одной кетогруппы, отделенной от илидного углерода бензольным кольцом в бензофенилметилентрифенилфосфоране $Ph_3P=CHC_6H_4COPh$ [8], недостаточно для полной стабилизации фосфорилидов. Появление изумрудно-зеленой окраски соответствующих фосфоранов при действии оснований на фосфониевые соли (IIIa—в) можно использовать для качественного определения этих солей.

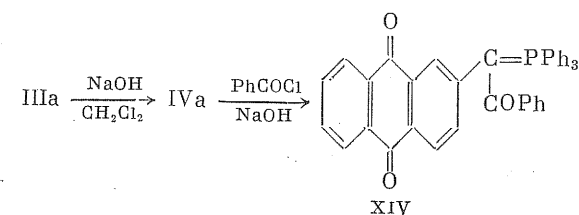
Фосфорилиды (IVa—в) реагируют при комнатной температуре с альдегидами, образуя непредельные производные антрахинона (V—XIII) (см. таблицу). Реакцию Виттига мы проводили разными способами: в условиях двухфазной системы CH_2Cl_2 или $CHCl_3$ — 50 %-ный водный NaOH (метод а) или же в гомогенном растворе с применением триэтиламина в качестве основания (метод б). Триэтиламин — слабое основание и его взаимодействие с фосфониевыми солями (IIIa—в) с образованием илидов (IVa—в) и бромид триэтиламмония обратимо, причем равновесие смещено в сторону фосфониевой соли и Et_3N . Поэтому реакция Виттига в присутствии этого основания (метод б) идет с удовлетворительной скоростью и выходами только с альдегидами, содержащими в молекулах сильные электроноакцепторные группы и обладающими повышенной реакционной способностью (*n*- и *m*-нитробензальдегид, 2,4-дихлорбензальдегид, 3,5-дихлорсалициловый альдегид, пиридинальдегид, 5-бромфурфурол или им подобные). Реакция по этому методу хорошо осуществляется в диметилсульфоксиде, однако можно использовать и другие растворители, способные растворять исходные фосфониевые соли (этанол, CH_2Cl_2 и др.).



Более общим является способ проведения реакции Виттига в двухфазной системе (метод а), который можно применить не только к перечисленным выше активным альдегидам, но и к менее реакционноспособным. Однако примененные нами условия двухфазной системы, по-видимому, не вполне подходят для проведения реакции Виттига с низшими алифатическими альдегидами. Вследствие растворимости последних в воде, а возможно и их реакции со щелочью происходит уменьшение концентрации альдегида в органической фазе. Поэтому при пониженной активности альдегида наряду с реакцией Виттига происходит частичный гидролиз фосфорана (IVa—в) с образованием соответствующего метилантрахинона, который загрязняет основной продукт. Примеры проведения реакции Виттига в двухфазных системах уже известны в литературе [9].

Непредельные производные антрахинона (V—XIII) (см. таблицу) получают в виде смеси транс- и цис-изомеров с преобладанием первого. Менее растворимые транс-изомеры, обладающие более высокими температурами плавления, можно выделять из этих смесей рядом последовательных кристаллизаций. Выделенные из маточных растворов остатки, обогащенные цис-изомерами, плавятся при значительно более низких температурах, однако при кипячении в ксилоле с каталитическим количеством иода они изомеризуются в более высокоплавкие транс-изомеры (ИК спектры см. ниже). В большинстве случаев смесь изомеров без разделения мы превращали в чистый транс-изомер кипячением в течение нескольких часов в ксилоле со следами иода. В случае чувствительных к нагреванию или к иоду продуктов из реакционной смеси мы выделяли кристаллизацией лишь образующиеся в результате реакции количества транс-изомеров (VIII, X, XII). Подтверждением транс-конфигурации непредельных соединений считается наличие полос поглощения около 965 см^{-1} в их ИК спектрах. Все арилантрахинонилы (V—XIII) содержат полосы средней или сильной интенсивности в области $960\text{—}980\text{ см}^{-1}$. Однако следует, по-видимому, с определенной осторожностью подходить к интерпретации этих полос, так как некоторые соединения, не являющиеся производными этилена, обнаруживают поглощение в этой области. Это относится и к таким производным антрахинона, как например, 2-метилантрахинон (Ia), 2-метил-3-фторантрахинон (Iв), фосфониевая соль (IIIв), хотя их поглощение в этой области, как правило, более слабое по сравнению с соединениями, содержащими транс-группировки $-CH=CH-$. Относительно транс-дизамещенных производных этилена, судя также и по нашим наблюдениям, можно сделать вывод, что они обязательно поглощают в области $955\text{—}980\text{ см}^{-1}$. Однако обратное утверждение не всегда будет верным. В ИК спектрах всех синтезированных нами веществ содержатся также характерные полосы карбонильного поглощения хинонов в области $1670\text{—}1685\text{ см}^{-1}$, мало зависящие от заместителей. Смещение полосы валентных колебаний $O-H$ в спектре продукта (VIII), полученного из 3,5-дихлорсалицилового альдегида, и ее значительное уширение ($3420\text{—}3370\text{ см}^{-1}$) свидетельствуют об участии этой группы в образовании водородной связи. Причем это, по-видимому, внутримолекулярная связь с находящимся в орто-положении атомом хлора, так как в спектре не наблюдается расщепления полосы карбонильного поглощения хинона, что должно бы иметь место, если бы одна группа $C=O$ принимала участие в образовании водородной связи [9].

Нами установлено также, что фосфораны типа (IV) можно ацилировать хлорангидридами кислот в условиях двухфазной системы.



При этом, как и следовало ожидать, ацильная группа присоединяется к илльному атому углерода с образованием С-ацилированного фосфорана (XIV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений (IIIa) и (V) сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, остальные — в таблетках с KBr (прибор UR-10).

(2 - Антрахинонилметил) трифенилфосфоний бромид (IIIa). Смесь 6 г 2-бромметилантрахинона (IIa) и 5.5 г трифенилфосфина нагревали без доступа влаги воздуха в 100 мл безводного толуола. При нагревании исходные вещества растворились и постепенно начал выпадать осадок фосфониевой соли (IIIa). Смесь кипятили в течение 3 ч, осадок соли отфильтровывали из горячего раствора, промыли нагретым толуолом. Полученное желтоватое вещество достаточно чистое, при необходимости его можно переосадить из хлороформа эфиром. Выход 87 %, т. пл. 320 °C (разл.). ИК спектр: ν (C=O) 1676 см^{-1} (с). Найдено %: С 69.50, 69.84; Н 4.34, 4.46; Br 13.94, 13.90; Р 5.88, 5.64. $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{BrO}_2\text{P}$. Вычислено %: С 70.35; Н 4.29; Br 14.18; Р 5.50.

(3 - Метил - 2 - антрахинонилметил) трифенилфосфоний бромид (IIIб) получали аналогично из 9.5 г 2-бромметил-3-метилантрахинона (IIб) и 8.3 г трифенилфосфина в 150 мл толуола. Выход 100 %, т. пл. 270 °C (разл.). Найдено %: Br 13.62, 13.86. $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{BrO}_2\text{P}$. Вычислено %: Br 13.84.

(3 - Фтор - 2 - антрахинонилметил) трифенилфосфоний бромид (IIIв) получен аналогично из 4.8 г 2-бромметил-3-фторантрахинона (IIв) и 4.5 г трифенилфосфина с выходом 82 %, т. пл. 268 °C. ИК спектр: ν (C=O) 1680 см^{-1} . При перекристаллизации из воды образуется кристаллогидрат, плавящийся с разложением около 170 °C. Найдено %: Br 13.83, 13.98. $\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{BrFO}_2\text{P}$. Вычислено %: Br 13.74.

Качественная реакция на фосфониевые соли (IIIa—в). При добавлении к раствору фосфониевой соли (IIIa—в) капли щелочи появляется изумрудно-зеленая окраска. В растворимых в воде жидкостях (спирт, диметилформамид, диметилсульфоксид) при достаточном количестве воды окраска исчезает в течение 1—2 мин. Опыт лучше проводить в несмешивающихся с водой растворителях. Берут в пробирку 1—2 капли испытуемого раствора, прибавляют 0.5—1 мл хлороформа или CH_2Cl_2 , несколько капель водной щелочи и смесь взбалтывают. Органический слой окрашивается в зеленый цвет и в такой гетерогенной среде окраска сохраняется долго. Окрашивание наблюдается также при прибавлении вместо щелочи раствора карбоната натрия, аммиака или триэтиламина. Однако пиридин в гомогенной среде не вызывает появления окраски.

Капельный вариант пробы: на бумагу наносят каплю испытуемого раствора и потом каплю щелочи. Появление зеленой окраски свидетельствует о наличии фосфониевой соли в испытуемом растворе. Более чувствительна реакция в пробирке в гетерогенной среде.

Реакция фосфониевых солей (IIIa—в) с альдегидами в двухфазной системе (метод а). К суспензии 5 ммоль фосфоний бромида (IIIa—в) в 30 мл CH_2Cl_2 или CHCl_3 (полностью соль растворяется в ходе реакции) добавляли несколько капель раствора 6 ммоль альдегида в 5 мл того же растворителя. Далее прибавляли 10 мл 50 %-ного NaOH и при несильном перемешивании добавляли остальное количество альдегида в течение 20 мин. Перемешивали еще 20 мин и оставляли при комнатной температуре на 20—40 мин до исчезновения зеленой окраски фосфорана (IVa—в) (иногда для этого необходимо было добавить еще небольшое количество альдегида). По окончании реакции разбавляли смесь водой и перемешивали. При этом водный слой всплывает наверх и достигается лучшее разделение. Органический слой отделяли (если в нем

содержится осадок частично выпавшего транс-изомера, то его отфильтровывают). Оставшееся после удаления растворителя вещество промывали водой от следов щелочи, потом этанолом (отмывается Ph_3PO). Остаток после высушивания растворяли при подогревании в небольшом количестве ксилола, при наличии нерастворимой примеси (следы фосфониевой соли) раствор фильтровали, прибавляли в него маленький кристалл иода и кипятили в колбе с обратным холодильником в течение нескольких часов для превращения смеси изомеров в транс-изомер. Выделившиеся после охлаждения ксилола осадки 3-R-2-(2-арилэтил)антрахинонов (см. таблицу) отделяли. Дополнительные количества веществ осаждали из фильтрата добавлением петролейного эфира или гексана. Таким путем получены желтые кристаллы 1-фенил-2-(2-антрахинонил)этена (V), 1-(4-фторфенил)-2-(3-фтор-2-антрахинонил)этена (XIII) и оранжевый 1-(4-метоксифенил)-2-(3-метил-2-антрахинонил)этен (XI) (см. таблицу). Аналогично можно получить и продукты реакции с более активными альдегидами.

Реакция Виттига в присутствии Et_3N (метод б). В 50 мл этанола растворяли при подогревании 3 ммоль вещества (IIIa—в) и 3.5 ммоль альдегида. После растворения всей соли быстро охлаждали почти до комнатной температуры и, пока не начала выпадать в осадок исходная фосфониевая соль, приливали 6 ммоль триэтиламина. Раствор окрашивался в зеленый цвет фосфоранов (IVa—в), окраска постепенно исчезала и осаждался образующийся продукт. Наиболее активные альдегиды реагируют за несколько минут, другие — в течение 1 ч и больше. Смесь оставляли на несколько часов для завершения реакции и кристаллизации продукта. Исчезновение зеленой окраски в реакционной колбе еще не значит, что реакция окончена. Ее конец определяли капельной пробой со щелочью на отсутствие фосфониевой соли. Выпавший продукт отсасывали, промывали спиртом и водой. Это может быть почти чистый транс-изомер (что можно определить по температуре плавления) либо смесь изомеров. В некоторых случаях дополнительное количество продукта получали незначительным разбавлением фильтрата водой (в нем уже больше примеси цис-изомера). Смесь изомеров обычно превращали в чистый транс-изомер, как описано в методе а. В случае чувствительных к иоду или к нагреванию веществ (VII, X, XII) кристаллизацией выделяли только образующиеся в результате реакции транс-изомеры без изомеризации. По этому методу получены желтые 1-(3-нитрофенил)-2-(2-антрахинонил)этен (VI), 1-(2,4-дихлорфенил)-2-(2-антрахинонил)этен (VII), 1-(3-пиридил)-2-(2-антрахинонил)этен (IX); вишневые 1-(2-гидрокси-3,5-дихлорфенил)-2-(2-антрахинонил)этен (VIII), 1-(5-бромфурил)-2-(2-антрахинонил)этен (X) (кристаллизация из CCl_4); оранжевый 1-(5-бромфурил)-2-(3-метил-2-антрахинонил)этен (XII) (из бензола).

Бензоил (2 - антрахинонил) метилтрифенилфосфоран (XIV). К суспензии 1.13 г фосфониевой соли (IIIa) в 30 мл CH_2Cl_2 (соль полностью растворяется в ходе реакции) прибавили 5 мл 50 %-ного NaOH, затем при слабом перемешивании прибавляли по каплям в течение 30 мин раствор 0.3 г бензоилхлорида в 10 мл CH_2Cl_2 . Смесь перемешивали еще 10 мин и органический слой отделяли. Растворитель отгоняли, остаток растворяли при кипячении в бензоле, раствор фильтровали, к фильтрату прибавляли гексан. Получали темно-красный осадок фосфорана (XIV), выход 70 %, т. пл. 205 °C (разл.). ИК спектр (см^{-1}): ν (C=O хинона) 1677, ν (COC=P) 1510.

Выводы

Фосфорилиды, содержащие циклы антрахинона, — глубокоокрашенные вещества изумрудно-зеленого цвета, сохраняющиеся в безводных растворах в течение нескольких часов, однако не настолько стабильны, чтобы их можно было выделять и хранить в обычных условиях.

Реакцию Виттига для получения непредельных производных антрахинона можно вести в двухфазной системе CH_2Cl_2 —50 %-ный NaOH . С наиболее активными альдегидами реакция идет и в присутствии Et_3N в гомогенном растворе. В двухфазной системе антрахинониметиленфосфораны вступают в реакцию С-ацилирования с бензоилхлоридом.

Появление характерной окраски при действии щелочи может быть использовано как качественная реакция на антрахинонилсодержащие фосфониевые соли.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Tsuge O., Tashiro M., Shikai J. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, vol. 42, p. 181—185.
- [2] Bestmann H. J., Lang H. J., Distler W. — Angew. Chem., 1972, Bd 84, S. 65.
- [3] Schweizer E. E., Goff S., Murray W. P. — J. Org. Chem., 1977, vol. 42, p. 200—205.
- [4] Вольева В. Б., Новикова И. А., Остапчу-Свешникова Г. Д., Ершов В. В. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 2416—2417.
- [5] Листман В. Н. В кн.: Юбилейная конференция по химии фосфорорганических соединений, посвященная 100-летию со дня рождения академика А. Е. Арбузова. Тезисы докладов. — Киев, 1977, с. 214.
- [6] Горелик М. В. Химия антрахинонов и их производных. — М.: Химия, 1983. 296 с.
- [7] Sharf H.-D., Weitz R. — Tetrahedron, 1979, vol. 35, p. 2263—2267.
- [8] Листман В. Н., Коваленко С. В. — ЖОХ, 1980, т. 50, с. 1523—1528.
- [9] Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. — М.: Мир, 1980, с. 280.

Житомирский
педагогический институт

Поступило в Редакцию
30 июля 1984 г.

УДК 547.341

Журнал общей химии, т. 55, вып. 4

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛУПРОДУКТЫ И КРАСИТЕЛИ

VIII.* СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ОРГАНИЛТЕТРАХЛОРФОСФОРАНОВ С ВИНИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ

В. В. Кормачев, Ю. Н. Митрасов, А. Г. Корнилов

Литературные данные по реакциям винилалкиловых эфиров с органилтетрахлорфосфоранами немногочисленны [2-9]. Образующиеся при этом органил-2-алкоксивинилтрихлорфосфораны [4] склонны к термораспаду [2, 3, 6], который протекает с расщеплением связи $\text{C}-\text{O}$. При этом, по данным работы [9], возможен также и разрыв связи $\text{P}-\text{C}_{\text{алкил}}$, в то время как связь $\text{P}-\text{C}_{\text{арил}}$ сохраняется. Однако результаты последней работы несколько противоречивы, что побудило нас более подробно изучить продукты этой реакции, которые использовались нами как исходные соединения в синтезе новых типов азокрасителей.

В качестве модельной мы использовали реакцию фенилтетрахлорфосфорана (I) с винилэтиловым эфиром. Процесс осуществляли по методу, описанному в работе [4], в среде инертного органического растворителя. После прибавления эквимольного количества винилэтилового эфира к 30 %-ному бензольному раствору фосфорана (I) при $-5 \div 0^\circ\text{C}$ реакционная смесь остается гомогенной, однако при температуре выше 5°C образуется кристаллический осадок фенил-2-этоксивинилтетрахлорфосфорана (II). При использовании более разбавленного раствора фосфорана (I), а также в четыреххлористом углероде и дихлорэтано фосфоран (II) выпадает в виде масла, в спектре ЯМР ^{31}P которого содержится единственный сигнал в области 90 м. д. Такое значение химического сдвига свидетель-

* Сообщение VII см. [1].