НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ОРГАНИЧЕСКОЙ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

БИЧАХЧЯН АРПЕНИК СЕЙРАНОВНА

1,3-ДИЕН-МОНО- И -БИСФОСФОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО И НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук по специальности

02.00.03 – «Органическая химия»

Научный руководитель:
д.х.н., профессор
М.Ж. Овакимян

ЕРЕВАН – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 3

ГЛАВА 1. ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫЕ ФОСФОНИЕВЫЕ СОЛИ 6
(Литературный обзор)

1.1. Синтезе на базе реакций нуклеофильного замещения 7

1.2. Синтезы на основе реакций нуклеофильного присоединения к α,β-ен-фосфониевым солям 18

1.3. Синтезы на основе реакций нуклеофильного присоединения к α,β- и β,γ-инфосфониевым солям 30

ГЛАВА 2. 1,3-ДИЕН-МОНО- И -БИСФОСФОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО И НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ 38
(Обсуждение результатов)

2.1. Особенности реагирования бут-2-ин- и бута-1,3-диен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)галогенидов с А-Н соединениями 38

2.1.1. Азотсодержащие нуклеофилы 40

2.1.2. Серу- и кислород-содержащие нуклеофилы 50

2.2. Некоторые особенности щелочного гидролиза 4-функционально замещенных бута-1,3-диентрифенилфосфониевых солей 56

2.3. I. Синтез 4-s- и –n-функционально замещенных 3-хлорбут-2-енилтрибутил-, трипропил- и трифенилфосфониевых солей II. Электрофильное бромирование бромом триалкил-3-хлорбута-1,3-диенфосфониевых солей 59

2.4. Необычное замещение хлора у винильного атома углерода тиолят-анионами в хлориде 3-хлорбут-2-енилтрифенилфосфония 65

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 67

ВЫВОДЫ 100

ЛИТЕРАТУРА 102

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Бурное развитие химии органических производных фосфора, в частности, галогенидов четырехзамещенного фосфония обусловлено, с одной стороны, перспективностью их использования при решении принципиальных теоретических вопросов, с другой – их все возрастающей практической значимостью. Инсектициды, фунгициды, пластификаторы и стабилизаторы для полимеров, мономеры и добавки для получения огнестойких материалов, экстрагенты – таков далеко не полный перечень их практического использования.

В последние годы в лаборатории фосфорорганических соединений ИОХ НАН РА был разработан удобный одностадийный способ синтеза бута-1,3-диен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)хлорида из трифенилфосфина и 2,3,4-трихлорбут-1-ена, являющегося продуктом низкотемпературного хлорирования отхода производства хлоропренового каучука – 1,3-дихлорбут-2-ена. Названные диендигалогениды, а также их бут-2-иниленовые изомеры являются удобными моделями для синтеза на их основе новых представителей функционально замещенных фосфониевых солей, представляющих потенциальный как теоретический, так и практический интерес.

Важнейшей задачей исследования является также поиск новых биологически активных соединений среди четвертичных фосфониевых солей, синтезированных на основе хлоропрена – мономера известного хлоропренового каучука.

Цель работы. Изучение особенностей реагирования изомерных бут-2-ин- и бута-1,3-диен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)галогенидов с NH- (гидроксиламин, незамещенный гидразин, бензилгидразин, 3,5-диметилпиразол), SH- (этан-,бутан-, 2-метилбутан- и 2-гидроксиэтантиолы) и OH- (этанол, пропанол) нуклеофилами. Выявление ряда особенностей щелочного гидролиза синтезированных нами 4-N-, -S- и -O-функционально замещенных бута-1,3-диенилтрифенилфосфониевых солей. С целью функционализации 4-бром-3-хлорбут-2-енилтрифенил- и - трибутилфосфоний бромидов изучение их реакции с рядом SH- и NH-нуклеофилов. Изучение антибактериальной активности ряда произвольно выбранных синтезированных нами серу- и азотсодержащих фосфониевых солей. Получение триалкил-3-хлорбута-1,3-диенилфосфоний бро-

мидов и изучение их поведения в реакциях как нуклеофильного,так и электрофильного присоединения. Изучение поведения 3-хлорбут-2-енилтрифенилфосфоний хлорида относительно алкантиолов в присутствии триэтиламина.

Научная новизна. Установлен необычный ход реакции бута-1,3-диен-1,4-диилбис-(трифенилфосфоний)галогенидов с алкантиолами в присутствии триэтиламина в мягких условиях, приводящий к образованию 4-алкилсульфанилбута-1,3-диенилтрифенилфосфониевых солей. Предложен наиболее вероятный химизм найденной реакции, включающий в себя первоначальное 1,4-присоединение алкантиолов и последующее 1,4-расщепление трифенилфосфониевого катиона. Осуществлена α-анионотропная фенильная миграция в полученных 4-S-бута-1,3-диенилтрифенилфосфониевых солях в условиях щелочного гидролиза. Установлено, что в отличие от последних сходным образом синтезированные 4-N- и -O-функционально замещенные фосфониевые соли в тех же условиях щелочного гидролиза образуют в основном продукт анионизации функционально замещенной непредельной группы и трифенилфосфиноксид. Впервые в ряду как α,β-, так и β,γ-непредельных фосфониевых солей осуществлено электрофильное бромирование на примерах 3-хлорбута-1,3-диенилтрипропил- и -трибутилфосфониевых солей. Последние вовлечены в реакции нуклеофильного присоединения с азотистыми гетероциклами – 3,5-диметилпиразолом и имидазолом, а также с фенилгидразином. Выявлен необычный ход реакций 3-хлорбут-2-енилтрифенилфосфоний хлорида с алкантиолами в присутствии триэтиламина, приводящий к продуктам замещения атома хлора при sp^2-гибридизованном атоме углерода тиолят-анионами.

Практическая ценность. Получены с высокими выходами смеси диастереомеров 2,3-ди(гидроксиамино)бутан-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)галогенидов взаимодействием 1,3-диен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)галогенидов с гидроксиламином, найден легкий способ их разделения варьированием растворителей. Разработан удобный одностадийный метод синтеза 4-(алкилсульфанил)бута-1,3-диенилтрифенилфосфоний галогенидов на базе бута-1,3-диен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)галогенидов. Щелочным гидролизом полученных 4-S-замещенных бута-1,3-диентрифенилфосфоний галоганидов синтезированы с хорошими выходами дифенил(1-фенил-4-алкилсульфа-

нилбут-2-енил)фосфиноксиды, представляющие потенциальный практический интерес в качестве металлокомплексообразователей. Осуществлен синтез ряда 4-S- и -N-функционально замещенных 3-хлорбут-2-енилтрифенил- и -трибутилфосфониевых солей, обладающих высокой антибактериальной активностью.

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 8 статьях и в 2 тезисах докладов конференций.

Апробация работы. Основные положения диссертации доложены на III Научной конференции Армянского химического общества (с международным участием) «Успехи в области органической и фармацевтической химии», Ереван, 2012 г. и Международной конференции «Frontiers in Chemistry», Armenia, Yerevan, 2013 г.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 115 страницах компьютерного набора и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (132 библиографических ссылок), содержит 3 рисунка, 1 таблицу.

ГЛАВА 1.

ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫЕ ФОСФОНИЕВЫЕ СОЛИ

(ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

Важнейшее положение в арсенале синтетических биологически активных веществ занимают фосфорорганические соединения, которые нашли широкое применение в сельском хозяйстве в качестве пестицидов, гербицидов и рострегуляторов растений, а также в медицине – в качестве лекарственных препаратов. В современной медицинской практике наибольшее распространение получили фосфорорганические лекарственные препараты, содержащие в молекуле четырехкоординированный атом фосфора. К последним могут быть отнесены четвертичные фосфониевые соли, фосфонаты и фосфиноксиды. В частности, особый интерес химиков-исследователей прикован к функционально замещенным фосфониевым солям ввиду присущей им в сильной степени уникальной биологической активности. Последние являются производными тетраэдрального фосфониевого иона $P^{+}H_4$, в которых радикал при фосфоре может быть углеродным, простым или функционально замещенным, циклическим или алициклическим, гетерильным и др.

Начиная с 1972 г методы синтеза фосфониевых солей обобщались в различных курсах, опубликованных, в частности, Беком, а позднее Йодденом. В дальнейшем появились специальные периодические издания Королевского Общества Химии под названием «Органофосфорная химия» в 22 томах под редакцией Триппета, Смита и, наконец, Аллена.

Из вышеизложенного очевидны как масштабность исследований, посвященных фосфорорганическим соединениям, в частности, фосфониевым солям, так и их многообразие, обусловленных, безусловно, как их теоретической, так и практической значимостью. Например, найдено, что [(ацетиламино)метил]фосфониевые соли проявляют высокую антихолинэстеразную активность [1], гексилтрифенилфосфоний бромид обладает холиномиметической активностью [2]. 3-Оксопропилфосфониевые соли запатентованы в качестве микробиоцидов [3], ряд фосфониевых солей – в качестве гербици-

дов [4], фунгицидов [5], бактерицидов [6,7]. Трибутил-(2,5-дихлорфенил)метилфосфоний хлорид используется под названием «фосфон» как рострегулятор растений и т.д.

1.1. СИНТЕЗЫ НА БАЗЕ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Широко известно, что в качестве общего основного способа синтеза четвертичных фосфониевых солей служат S_N2 реакции третичных фосфинов разнообразного строения с электрофильными реагентами. К последним, в основном, относятся органические молекулы, содержащие легко уходящие группы, в том числе, галогены, как, например, алкил-, аллил- и пропаргилгалолениды. Установлено, что скорость реакций S_N2, как правило, увеличивается при переходе от хлоридов к йодидам.

$$R_3P + R'X \longrightarrow R_3\overset{+}{P}R' \; X^-$$

R = алкил, арил; R' = алкил, бензил, аллил, пропаргил.

С другой стороны, в последние годы в литературе появился ряд работ, посвященных получению четвертичных фосфониевых солей в присутствии ультрафиолетового облучения. Так, Дж.Киддлом осуществлен синтез ряда трифенилфосфониевых солей, содержащих как алкильные, так и функционально замещенные группировки, с высокими выходами взаимодействием трифенилфосфина с соответствующими галогенидами всего за 2-4 *мин* при микроволновом облучении [8].

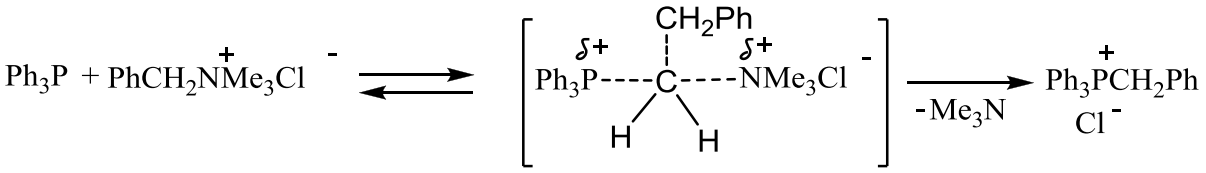
$$Ph_3P + RX \xrightarrow{h\nu} Ph_3P\overset{+}{R} \; X^-$$

$R = C_2H_5, C_3H_7, C_2H_5OC(O)CH_2, 4\text{-}NO_2PhCH_2, PhCH{=}CHCH_2;$
$X = Br, J.$

В ходе изучения кватернизации трифенилфосфина бензилгалогенидами или же бензиламмониевыми солями при микроволновом облучении Ян Квенгрос и др. [9] констатировали более легкое протекание реакции во втором случае, обусловленное, по мнению авторов, ионной структурой электрофила.

$$R_3P + PhCH_2X \xrightarrow{h\nu} R_3\overset{+}{P}CH_2PhX^-$$

R = *n*-Bu, Ph; X = Br, Cl.



Экспериментально доказано, что названные реакции легче протекают при замене трифенилфосфина на его бромгидрат. Так, Бестманом и др. описан метод получения трифенилалкилфосфониевых солей взаимодействием бромгидрата трифенилфосфина как с алкиларилэфирами, так и со сложными эфирами карбоновых кислот [10].

$$(C_6H_5)_3P \cdot HBr + Ar\,O{-}R \longrightarrow ArOH + \left[(C_6H_5)_3\overset{+}{P}R\right]Br^-$$

$R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9, C_6H_5CH_2$; $Ar = C_{10}H_7, C_6H_5$.

$$R'COO{-}R + (C_6H_5)_3P \cdot HBr \longrightarrow R'{-}CO_2H + \left[R\overset{+}{P}(C_6H_5)_3\right]Br^-$$

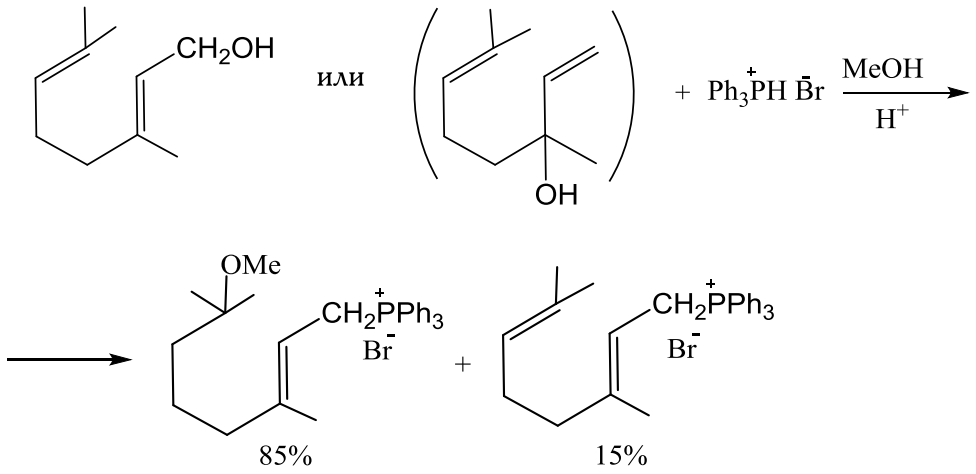
$R = CH_3, C_2H_5$; $R' = C_{17}H_{35}, C_6H_5, C_6H_5CH_2$.

Н.Гаманакой установлено, что третичные фосфины могут быть проалкилированы в виде бромгидратов первичными спиртами. Выходы конечных продуктов достаточно высокие [11].

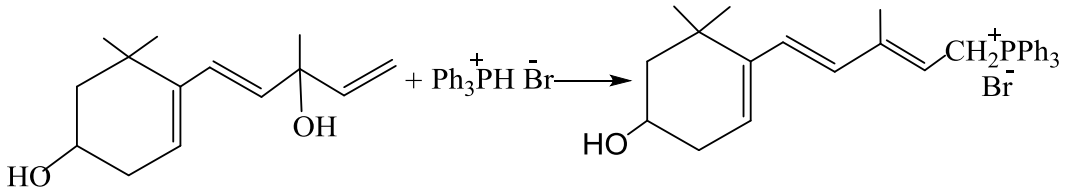
$$Ph_3P \cdot HBr + RCH_2OH \xrightarrow[-\,H_2O]{160^0} Ph_3P\overset{+}{C}H_2R\;Br^-$$

$R = н\text{-}C_4H_9, C_6H_{13}, CH_2{=}CH{-}CH_2, CH_2Ph$.

Показано, что в качестве алкилирующих средств могут быть использованы также полученные из первичных спиртов ацетаты, лактоны, карбонаты, метансульфоны [11-13]. На основе линалоола и гидробромида трифенилфосфина осуществлен синтез 7-метокси-3,7-диметилокт-2-енилтрифенилфосфоний бромида, включающий в себя также присоединение метанола к изопропилиденовой двойной связи [14].



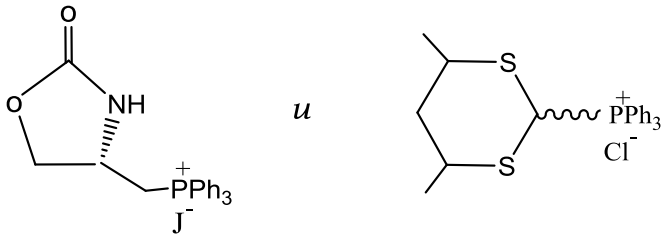
Заслуживает внимания также синтез фосфониевых солей взаимодействием гидробромида трифенилфосфина с природными непредельными спиртами, сопровождающимся переносом реакционного центра [15].



Большой ряд трифенилфосфониевых солей, содержащих группы как алифатического, так и ароматического рядов, синтезирован авторами работы [16] взаимодействием трифенилфосфина с соответствующими спиртами в присутствии трифторуксусной кислоты.

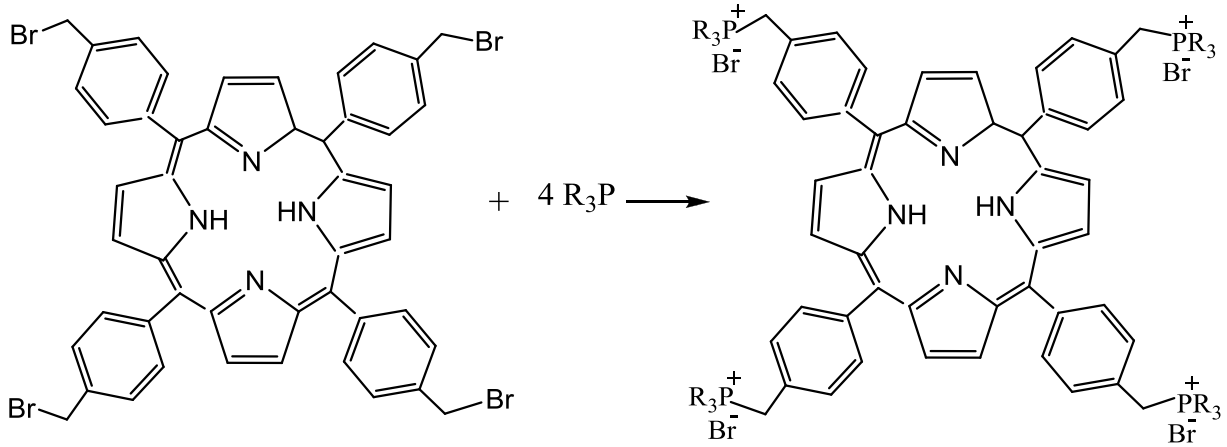
$$R = CH_3,\ C_6H_{13},\ CH_2{=}CH{-}CH_2,\ C_6H_4(o\text{-}CH_3),\ C_6H_5CH_2CH_2,\ \begin{array}{c} CH(C_6H_5) \\ | \\ C{=}CH_2 \\ | \\ COOEt \end{array}.$$

Синтезирован ряд трифенилфосфониевых солей с O-, S- и N-содержащими гетероциклами [17,18] кватернизацией трифенилфосфина соответствующими галогенидами, напр.:



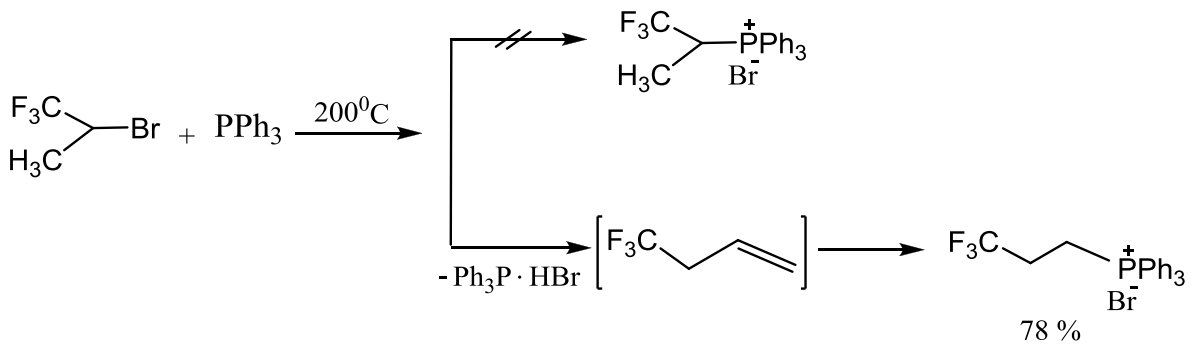
Авторы предполагают, что обьемистая трифенилфосфониевая группа имеет лишь слабое преимущество для экваториального положения дитиоциклогексановой системы, по-видимому, из-за конкуренции отталкивающих 1,3-взаимодействий в аксиальных конформерах и возможного S_{3p} – P_{3d} аномерного взаимодействия.

Большой интерес представляет, несомненно, разработанный П.Кубатом и др. стратегический подход к новым положительно заряженным порфиринам [19]. Так, взаимодействием мезо-тетракис(бромо-*р*-толил)порфирина с трибутил- и трифенилфосфинами были получены порфиринтетрафосфоний бромиды, нашедшие широкое применение в качестве фотосенсибилизаторов.

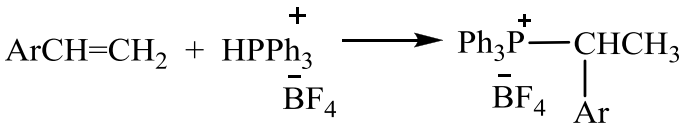


R = Ph, Bu.

Интересная перегруппировка наблюдалась Ульманом и Ханаком при изучении реакции трифенилфосфина с трифторизопропилбромидом, приводящей к образованию 3,3,3-трифторпропилтрифенилфосфоний бромида [20].

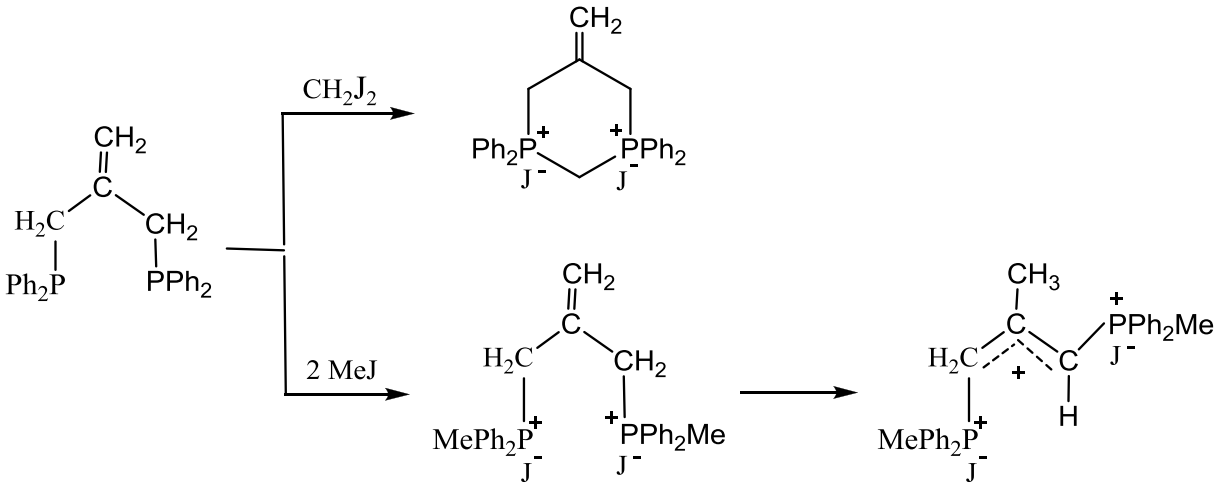


Реакцию можно представить протекающей через последовательные стадии отщепления бромистого водорода трифенилфосфином и присоединения бромгидрата к промежуточно образовавшемуся 3,3,3-трифторпроп-1-ену. Предлагаемый нами химизм реакции находится в полном соответствии с результатами исследований Окума и Изаки по взаимодействию стирола и его аналогов с трифенилфосфином в кислой среде, приводящему к образованию 1-арилэтилфосфониевых солей [21.



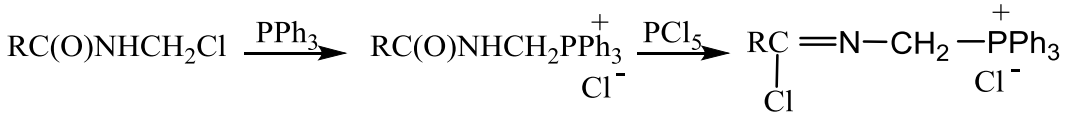
Ar = Ph, *n*-BrPh, *n*-ClPh, *n*-MeOPh, *n*-MePh.

Г.Шмидбауром и др. были получены на основе 1,1′-бис(дифенилфосфинометил)этена как циклическая, так и ациклическая фосфониевые соли [22] по нижеследующей схеме:

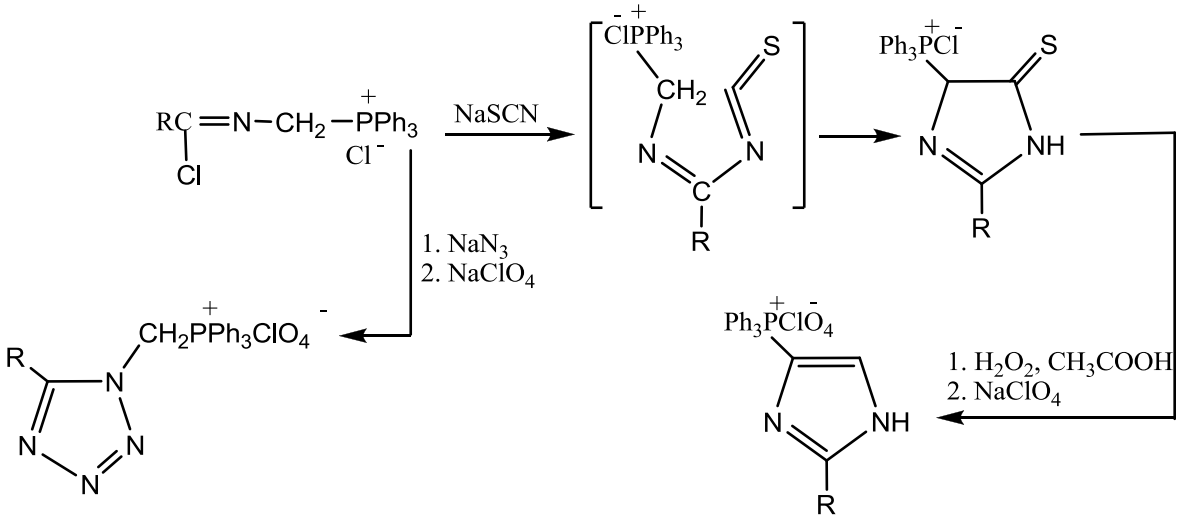


Как видно из схемы, депротонированием линейной соли получена 1,3-бис(фосфонио)пропенидная соль, представляющая собой модель свободного аллильного аниона.

Группой ученых были синтезированы трифенилациламинометилфосфониевые соли взаимодействием трифенилфосфина с N-(хлорметил)амидами карбоновых кислот, которые далее под действием пентахлорида фосфора переведены в соответствующие имидоилхлоридозамещенные фосфониевые соли [23,24].

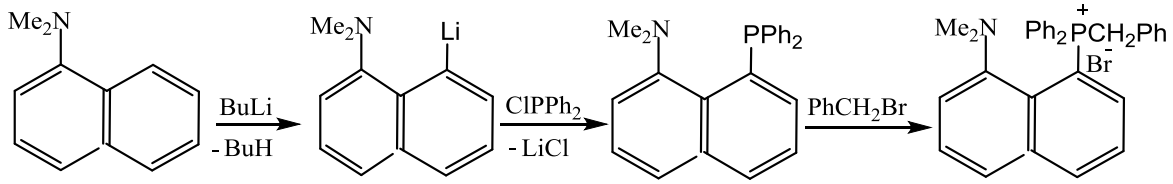


Полученные имидоилхлоридные производные фосфониевых солей были вовлечены в реакции конденсации с натрийазидом и натрийроданидом, приведшие к новым типам гетерилметилфосфониевых солей.



R = $C(CH_3)_3$, C_6H_5, *n*-$CH_3C_6H_4$, *n*-ClC_6H_4.

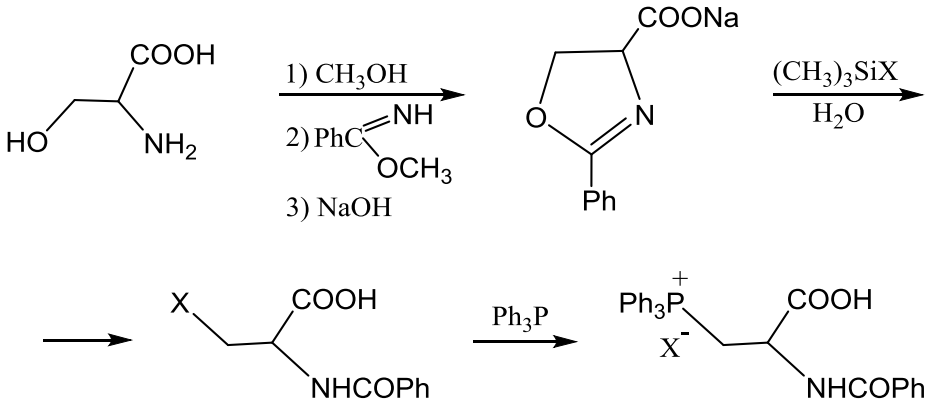
Ф.Карре и др. исследованы координативные пери-взаимодействия в 8-диметиламинонафт-1-илдифенилбензилфосфоний бромиде, синтезированном из 1-диметиламинонафталина по следующей схеме [25]:



Авторы по ходу структурных исследований в области новых аминофосфонионафталиновых систем выявили укороченные N-P расстояния, свидетельствующие о существовании сильного координационного взаимодействия между атомами азота и

ониевого атома фосфора. В противоположность этому, Шименз с сотр. аргументируют наблюдаемые укороченные N-P расстояния по сравнению с суммой Ван-дер-Ваальсовых расстояний в таких пери-нафталиновых системах структурными особенностями, обусловленными 1,8-дизамещенным нафталиновым скелетом [26]. По этой причине авторы считают, что нет необходимости говорить о гипервалентном координационном взаимодействии либо в фосфониевых солях, либо в 1-амино-8-нафтилфосфинах.

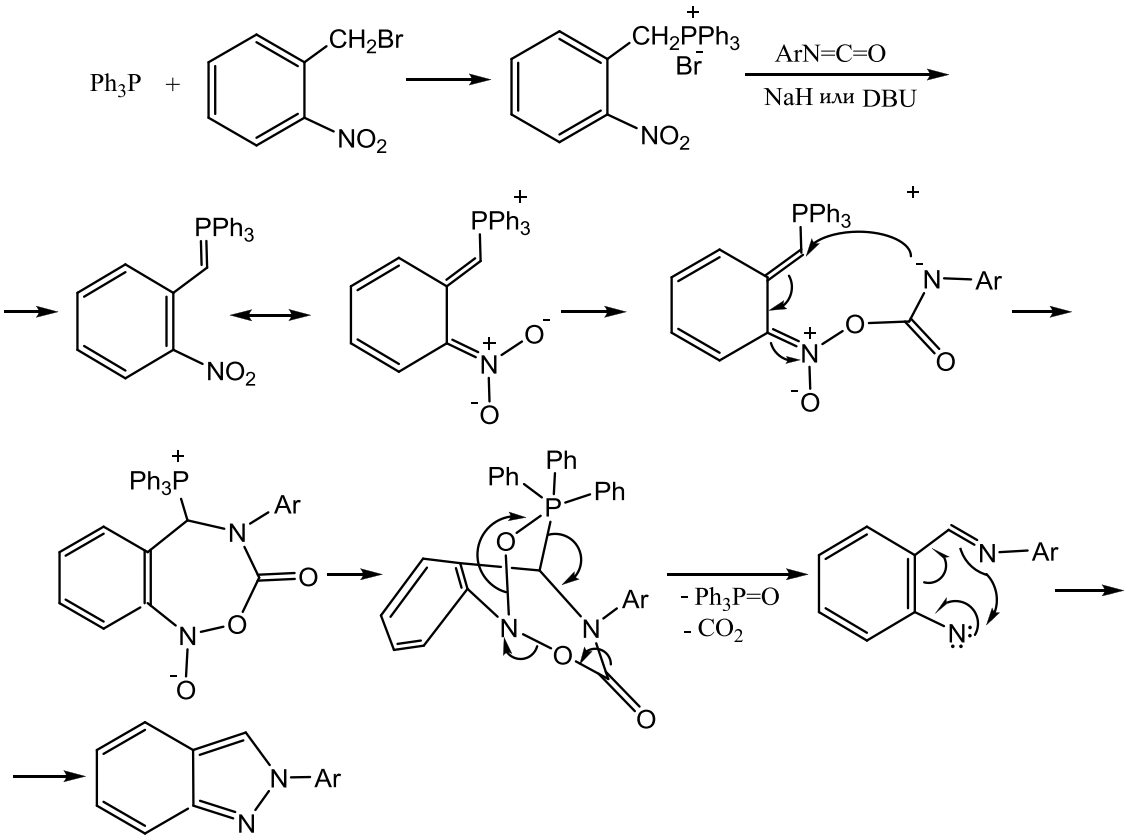
Практический интерес представляет осуществленный Майером и др. стереоспецифический синтез трифенилфосфониевых солей, содержащих L-(N-бензоил)аланильный радикал, на основе L-серина по нижеследующей схеме [27]:



X = Br, J.

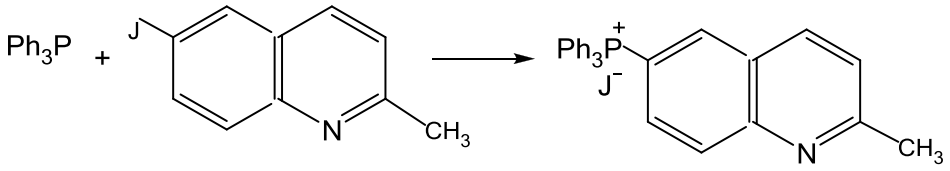
Как видно из схемы, ключевой стадией процесса является раскрытие кольца полученной из L-серина оксазолиновой соли триметилсилилгалогенидами, приводящее к β-бром- или β-йодаланинам. Взаимодействием последних с трифенилфосфином были получены соответствующие четвертичные фосфониевые соли с выходами ~ 80 %. Энантиомерная чистота полученных фосфониевых солей определялась с помощью данных ^{31}P ЯМР спектра в присутствии алкалоида «цинхон».

Осуществлен синтез ряда 2-арил-2Н-индазолов с удовлетворительными выходами с помощью реакции Виттига. В качестве фосфониевой соли использован синтезированный реакцией S_N2 замещения 2-нитробензилтрифенилфосфоний бромид, который вовлекался в реакции с арилизоцианатами в присутствии каталитических количеств гидрида натрия или DBU (1,8-диазобицикло[5.4.0]ундец-7-ена) [28]. Образование арилиндазолов авторам представляется по нижеследующей схеме:



Следует отметить, что индазолы представляют большой интерес с точки зрения фармакологии, поскольку индазольное кольцо составляет основу ряда лекарственных препаратов, в том числе гранизетрона 5Н-Т, использующегося в качестве антиэметика в химиотерапии.

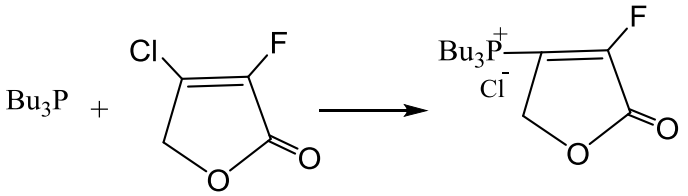
Арилгалогениды, в отличие от галогенидов алифатического ряда, не реагируют непосредственно с фосфинами в обычных условиях. Для их взаимодействия требуются высокие температуры (170-250 ^{0}C) и специальные катализаторы. То же самое касается гетероароматических соединений, в особенности, если они активны. Так, напр., Шевчук, Чернюк и др.[29] сплавлением эквимолярных количеств трифенилфосфина с 6-хинальдин йодидом в запаянной ампуле при 230-240 ^{0}C получили йодид 6-трифенилфосфонийхинальдина с выходом чуть меньше 50 % [29].



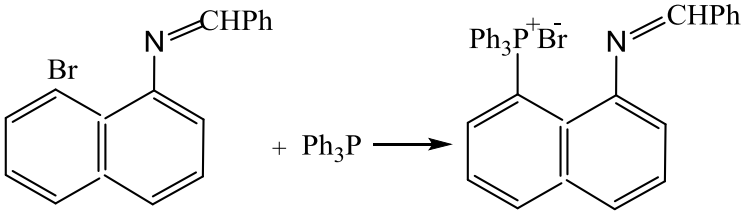
Трифенил-2-гетерилфосфониевые соли были получены с высокими выходами также другими авторами нагреванием при более низких температурах (100-170 ^{0}C) в вакууме 5-17 *мм.рт.ст.* трифенилфосфина с гетерилгалогенидами (Het = 2-пиридил-, 2-хинолил-, 2-бензтиазолил- и 2-бензоксазолил) [30].

$$Ph_3P + Cl-Het \longrightarrow Ph_3\overset{+}{P}Het\ Cl^-$$

Тот же тип реакций использован Палетом и др. при синтезе фосфониевой соли из трибутилфосфина и ненасыщенного хлорсодержащего лактона [31].



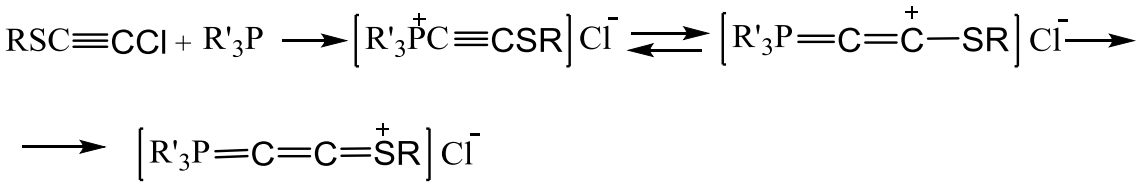
Аллен и Кроппер взаимодействием трифенилфосфина с 1-бром-8-бензальимино-нафталином, полученным в свою очередь конденсацией бензальдегида с 1-амино-8-бромнафталином в присутствии ионов Ni (II) в этаноле, получили продукт замещения брома трифенилфосфином – 1-трифенилфосфониобромидо-8-бензальиминонафталин [32].



Г.Виеге и Э.Франкимонтом взаимодействием трифенилфосфина с бромэтинилбензолом получен трифенилфенилэтинилфосфоний бромид, образование которого авторами представляется протекающим через бромфосфониевую ионную пару по схеме [33].

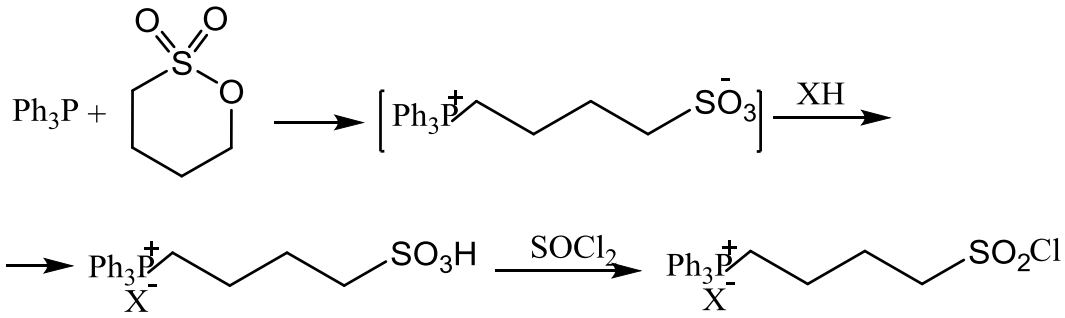
$$Ph_3P + PhC{\equiv}CBr \longrightarrow \left[Ph_3\overset{+}{P}Br\ \overset{-}{C}{\equiv}CPh \right] \longrightarrow Ph_3\overset{+}{P}\underset{Br}{-}C{\equiv}CPh$$

Определенный интерес представляют полученные С.Г.Дьячковой и др. трифенил-, тристирил- и три(фенэтил)фосфониевые соли взаимодействием соответствующих третичных фосфинов с алкилтиохлорацетиленами [34].



R = C_2H_5, C_3H_7; R' = $CH_2CH_2C_6H_5$, $CH{=}CHC_6H_5$.

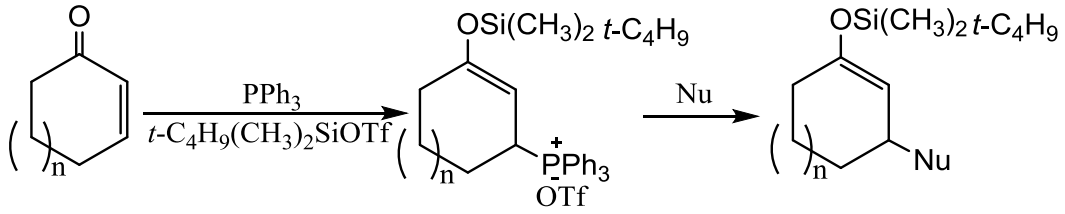
Большой практический интерес в промышленности и производстве представляют фосфониевые ионные жидкости. Ду, Ли и Денгом были синтезированы в качестве ионных жидкостей трифенилфосфониевые соли, функционализированные сульфонильной или хлорсульфонильной группой [35].



X = CF_3SO_3H, CF_3COOH, CF_3COO, *n*-$MePhSO_3$.

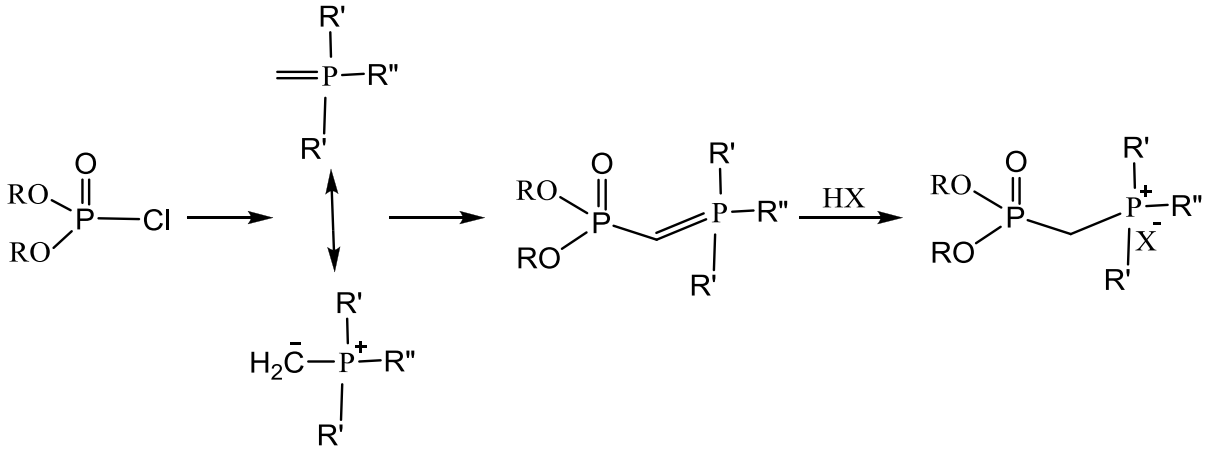
Как видно из приведенной схемы, на первой стадии процесса имеет место реакция нуклеофильного замещения с образованием фосфобетаинового производного, реагирующего далее с кислотами.

Ф. Мейер с сотр. показали, что 3-*трет*-бутилдиметилсилилоксициклоалк-2-енилтрифенилфосфониевые соли, полученные фосфониосилилированием α,β-енонов эквимольными количествами трифенилфосфина и *трет*-бутилдиметилсилилтрифталата в ТГФ при 0 ^{0}C, легко подвергаются нуклеофильному замещению трифенилфосфониевой группировки C-, N- и S-нуклеофилами образуя ряд функционально β-замещенных силил- и енолэфиров [36].



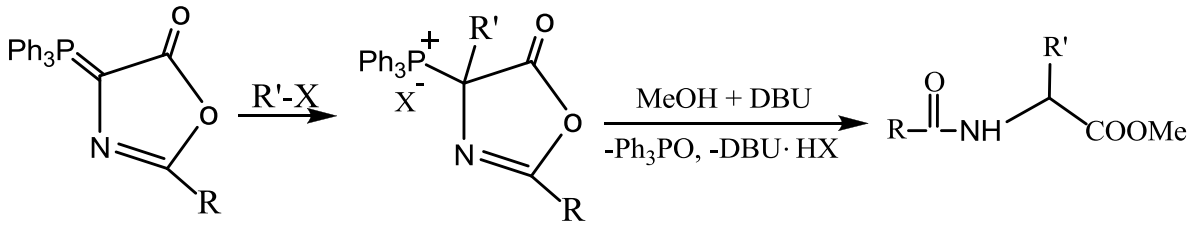
Nu = $(CN)_2CHLi$; Et_2NH; $PhSO_2Na$; n = 0, 1.

Из литературы известно, что триалкиламмониоалкилфосфонаты являются катионными фосфолипидными веществами, нашедшими применение в качестве ДНК трансфектов. Е.Гиенин, А. Герве и др. осуществили синтез триалкилфосфониевых аналогов названных соединений, которые оказались более эффективными трансфектами и в то же самое время менее токсичными [37].



R = $C_{14}H_{29}$, $C_{18}H_{35}$; R', R" = алкил.

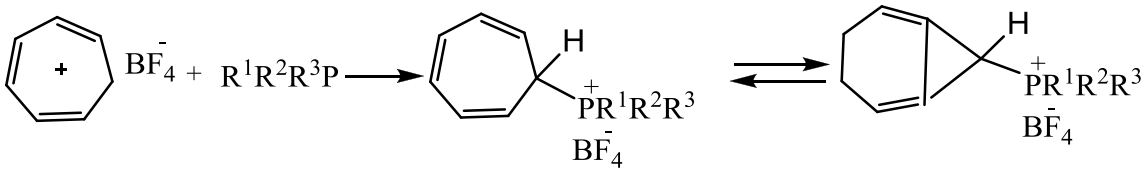
Сходным образом Р.Мазуркевичем с сотр. алкилированием 4-трифенилфосфоранилиден-5(4Н)оксазалонов алкилгалогенидами был получен ряд 4-алкил-4-трифенилфосфонио-5(4Н)оксазолонов. Авторами было показано, что полученные фосфониевые соли при обработке метанолом в присутствии DBU (1,8-диазобицикло[5.4.0]ундец-7-ена) подвергаются гидродефосфонированию, сопровождающемуся разрывом Р-С связи с образованием сложных эфиров N-ацил-α-аминокислот [38] .



R = Ph, *трет*-Bu; R' = Me, CH_2OMe; X = J, Br.

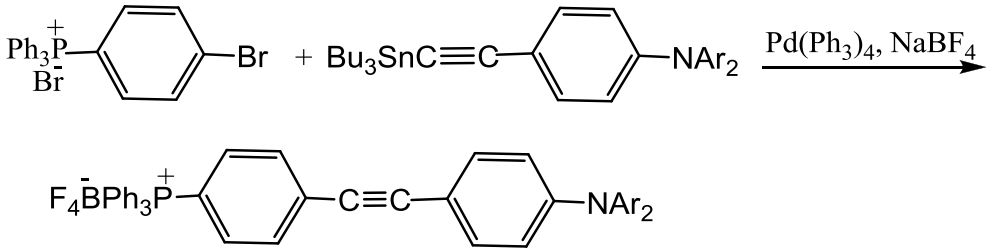
О.И.Колодяжным и др. синтезирован ряд циклогептатриенилфосфониевых солей взаимодействием тропилийтетрафторбората с рядом третичных алкил-, арил- и аминофосфинов при -20 ^{0}С. Установлено, что полученные фосфорсодержащие циклогептатриены существуют в равновесии с изомерными норкарадиеновыми формами. Пока-

зано, что положение названного равновесия в значительной степени определяется обьемом фосфорного заместителя, с увеличением которого возрастает содержание норкарадиеновой формы [39].



$R^1 = R^2 =$ *трет*-Bu, $R^3 = Me$; $R^1 = R^2 = R^3 = Ph$; $R^1 = R^2 = R^3 = NEt_2$.

Определенный интерес представляет осуществленная Ламбертом с сотр. реакция С-С сочетания между арилалкинилстаннаном и *п*-бромфенилтрифенилфосфоний бромидом [40].

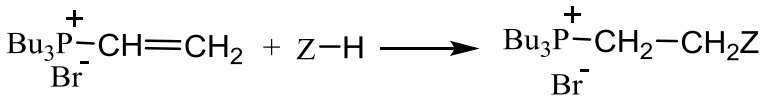


Ar = *п*-$CH_3OC_6H_4$.

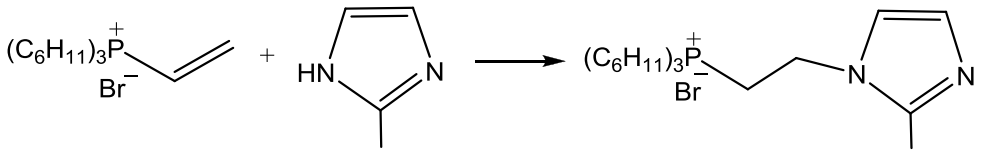
1.2. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К α,β -ЕНФОСФОНИЕВЫМ СОЛЯМ

Один из широко используемых целенаправленных способов синтеза β-функционально замещенных этилфосфониевых солей, известный в литературе под названием «фосфониоэтилирование», основан на реакциях присоединения к винилфосфониевым солям А-Н нуклеофилов, где А = С, N, O, S, P и другие элементы.

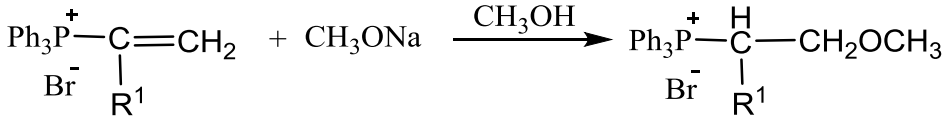
Впервые реакции фосфониоэтилирования трибутилфосфоний бромидом осуществлены Кюхом и Грейсоном с СН-кислотами (изобутирофенон, этилацетоацетат), NH- (диэтиламин, N-метилимидазол, бензимидазол), OH- (этанол), SH- (тиофенол) и PH-соединениями [бис(2-цианоэтилфосфиноксид)] [41].



Взаимодействием же трициклогексилвинилфосфоний бромида с 2-метилимидазолом был получен с высоким выходом соответствующий продукт азоталкилирования.

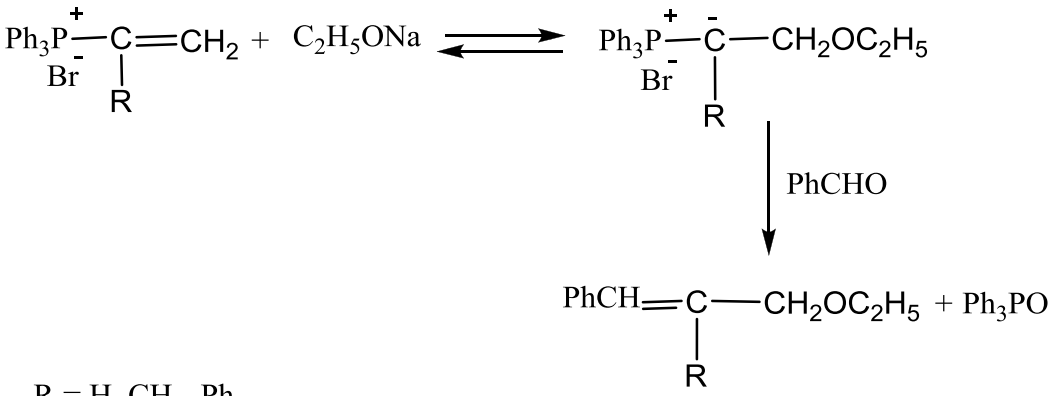


Швецером и Веманом установлено, что порядок присоединения спиртов не меняется и в случае фосфониевых солей с α-метил- или - фенилвинильной группой [42] .



$R^1 = CH_3, C_6H_5.$

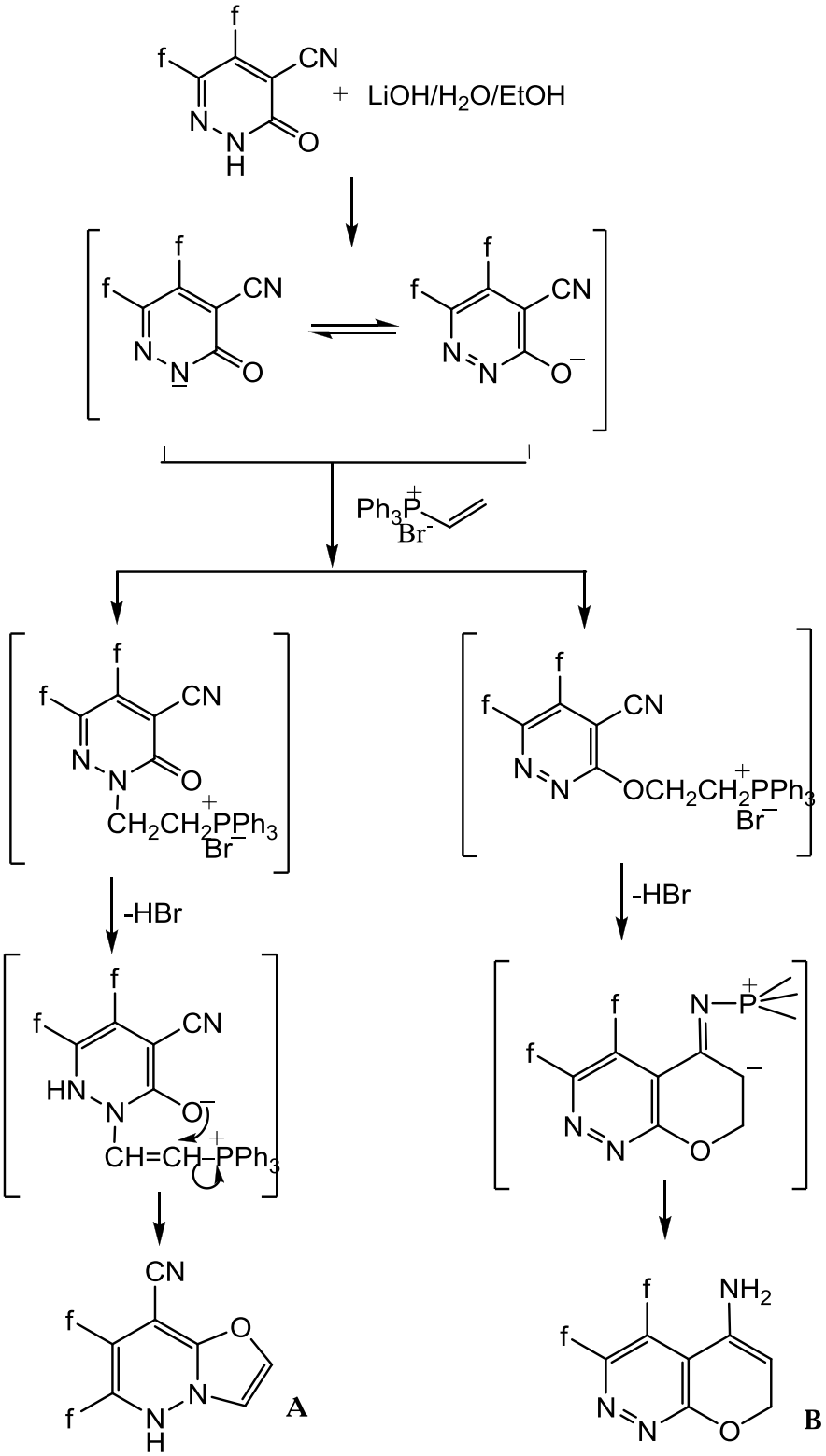
Имамото и др. показано, что взаимодействие тех же солей с этилатом натрия в присутствии бензальдегида приводит к продуктам олефинирования промежуточно образующихся илидов по схеме [43]:



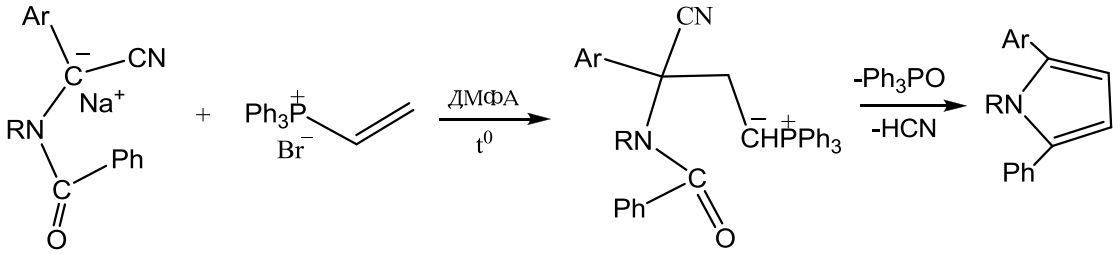
R = H, CH_3, Ph.

Абдоу с сотр. была изучена реакция винилтрифенилфосфоний бромида с 4-циано-5,6-дифур-2′-ил-2Н-пиридазин-3-оном в водно-этанольном растворе гидроксида лития, приведшая к образованию 2,3-дифур-2′-ил-4-циано-5,8-оксазоло[2,3-*b*]-1,2-дигидропиридазина (**A**) и 5-амино-3,4-дифур-2′-ил-пирано[2,3-*c*]-1,2-дигидропиридазина (**B**) [44].

Авторами реакция представляется протекающей по схеме, включающей в себя на первой стадии присоединение NH-реагента по α,β-двойной связи.

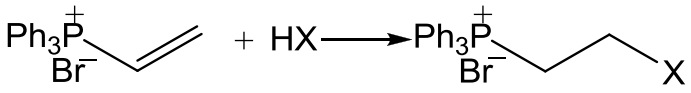


Дж. Куни и В. Мак-Евен осуществили синтез ряда N-алкил-, гетерил-, арилзамещенных пирролов взаимодействием трифенилвинилфосфоний бромида с натриевыми солями открыто-цепочечных аналогов соединений Райссерта [45].



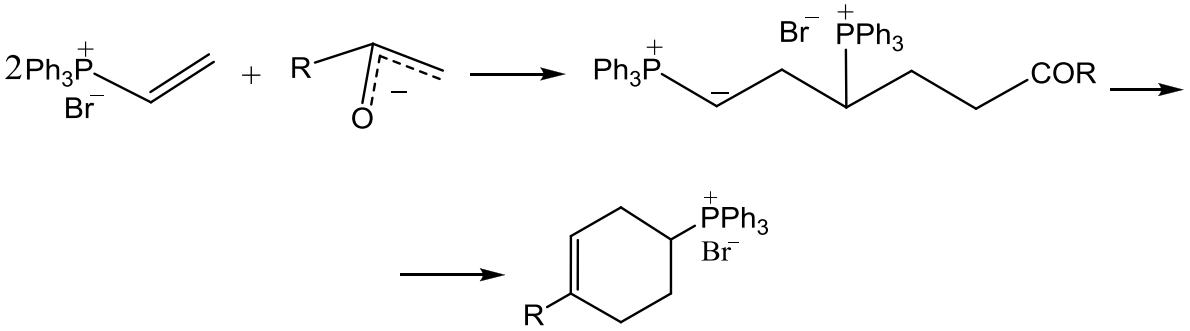
R= Ph, CH_2Ph, *изо*-C_6H_{13}, H_2C, OMe; Ar= Ph, Cl, OCH_3, OCH_3.

Ряд аддуктов трифенилвинилфосфоний бромида с β-дикарбонильными соединениями получен Швейцером и Копеем [46].



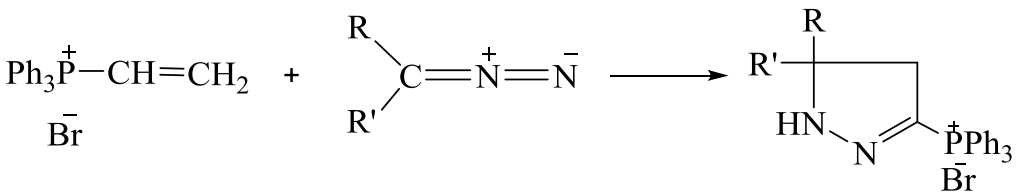
X= $CH(COPh)_2$, $CH(COCH_3)_2$, $CH(COOEt)_2$, HC(COPh)(COOEt), HC($COCH_3$)(COPh), HC($COCH_3$)(COOEt), HC(O)(O).

Исключительно эффективный метод одностадийного трехкомпонентного 2+2+2 - конструирования функциональных циклогексенов с участием двух молекул трифенилвинилфосфоний бромида и одной молекулы карбонильного соединения по схеме, включающей в себя внутримолекулярную реакцию Виттига, предложен Гарри Познером и Шу-Бином [47].

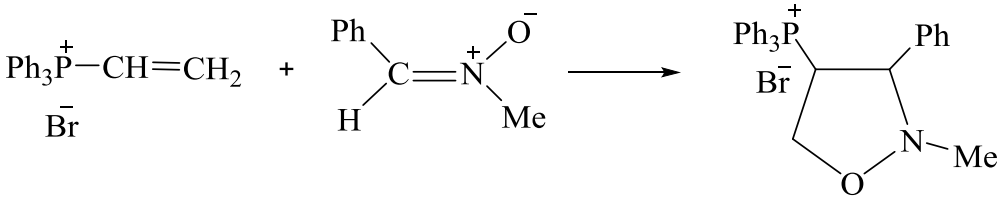


R= Alk

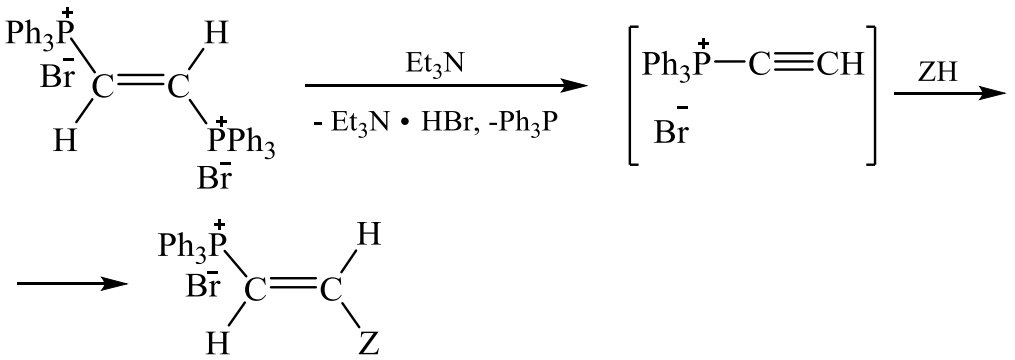
Винилфосфониевые соли могут вступать в реакции циклоприсоединения с биполярными соединениями, такими, как диазосоединения [48], нитрены [49] и т.д., с образованием гетероциклических производных фосфониевых солей.



R = R' = H, Me, Ph.



Определенный интерес представляют реакции перехода к β-гетерилзамещенным винилфосфониевым солям от 1,2-виниленбисфосфониевой соли через ацетиленовый интермедиат. Этот путь позволяет осуществить Е-стереоселективный синтез большого числа β-замещенных винилфосфониевых солей [50].

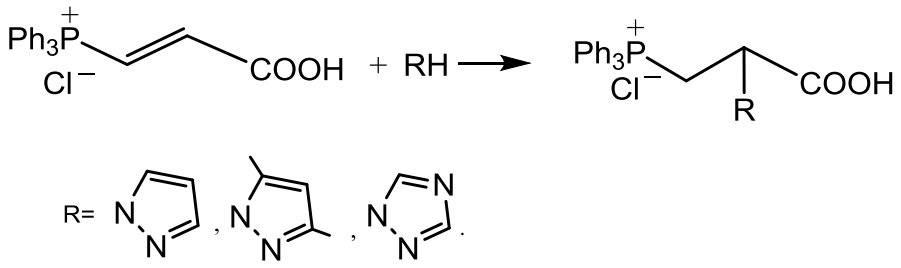


Z = OAlk, OAr, SAlk, SAr, N(H)Alk, PPh_2 .

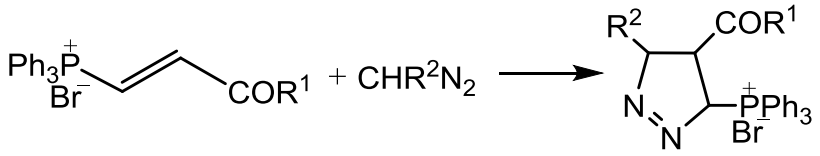
Из литературных данных известно, что трифенилвинилфосфониевые соли, содержащие у sp^2-гибридизованного атома углерода винильной группы электроноакцепторные заместители, весьма реакционноспособны в реакциях как нуклеофильного присоедине-ния, так и замещения.

М.Г. Инджикян с сотр. было установлено, что как незамещенный пиразол, так и 3,5-диметилпиразол уже при комнатной температуре легко реагируют с трифенил-*β*-карбоксивинилхлоридом с образованием соответствующих аддуктов с почти количественными выходами [51]. В отличие от указанных азолов выход целевого продукта в

случае менее нуклеофильного триазола составляет 43 %, а аминотетразол вовсе не вступает в реакцию присоединения.

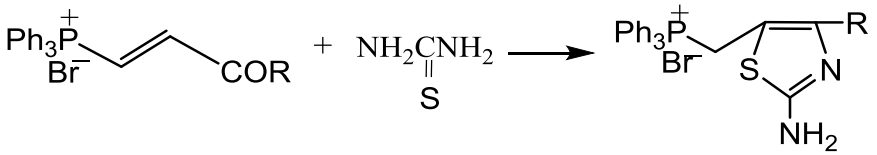


Большого внимания заслуживают исследования, посвященные реакциям 1,3-диполей с трифенил-*β*-активированными винилфосфониевыми солями. Так, напр., Збиралом с сотр. реакциями названных солей с такими 1,3-диполями, как диазосоединения, были получены фосфониевые соли с пиразолиновым кольцом [52].



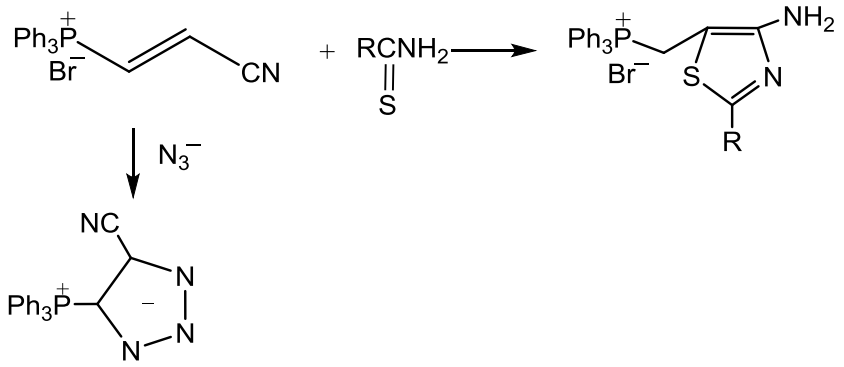
R^1= Me, Et, Ph, OEt; R^2= H, COOEt, COPh.

Взаимодействием тех же солей с тиомочевиной были получены трифенилфосфониевые соли, содержащие в боковом радикале тиазольный цикл [53].

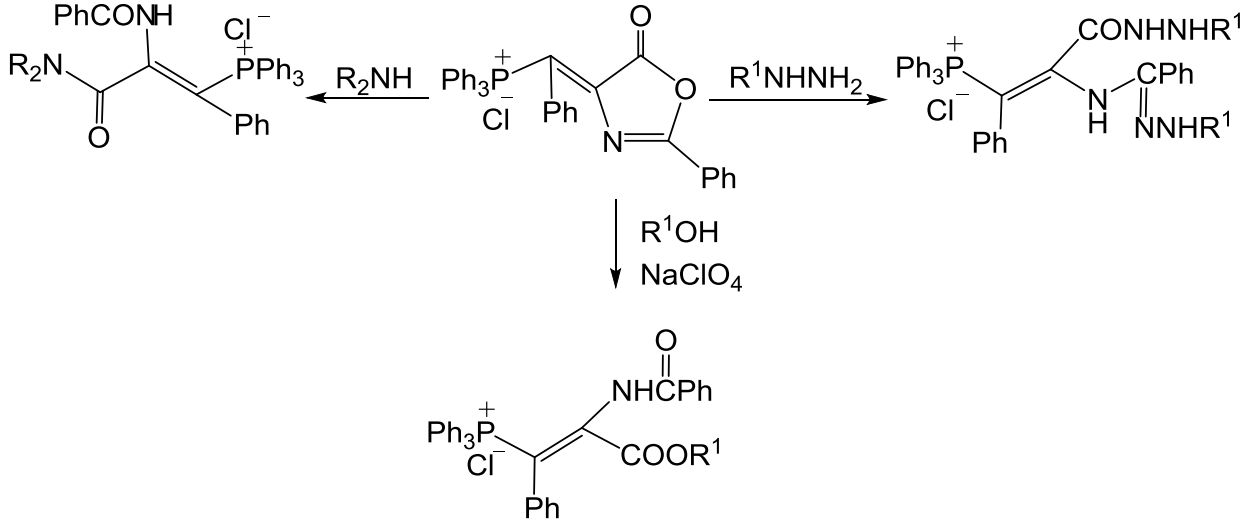


R= CH_3, C_2H_5, C_6H_5.

Иваничем и Збиралом осуществлены также исследования, посвященные реакциям *β*-циановинилфосфониевых солей с такими нуклеофилами как азид натрия, $R(NH_2)C{=}S$ ($R{=}COR^{/}$, $COOCH_3$, CN и др.) [54], например:

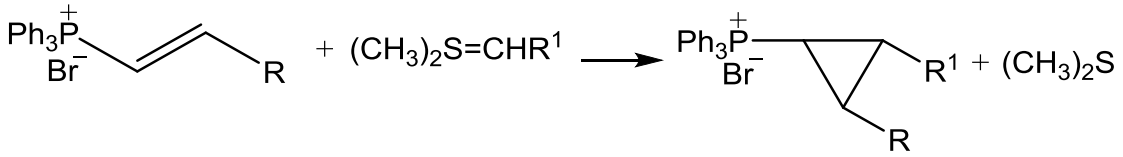


Удобный способ получения фосфониевых солей с ациламиногруппой в β-положении винильной группы предложен Броварецом и др. [55]. Ими установлено, что фосфониевые соли, полученные взаимодействием трифенилфосфина с 2-фенил-4-хлорметил-5(4H)-оксазолином и его аналогами, под действием воды, спирта, аминов, гидразина и его производных дециклизуются в β-амидовинильные фосфониевые соли.



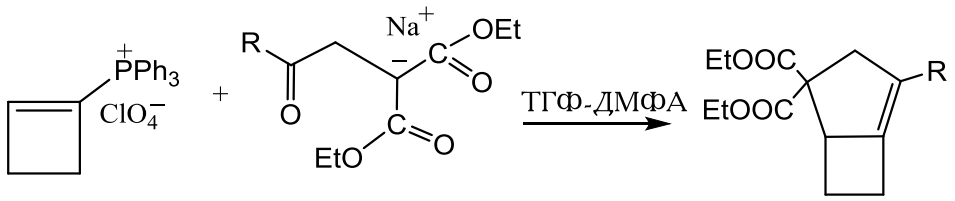
R= H, Me, Ph; R^1= Me, Et, $PhCH_2$.

Определенный интерес представляют в синтетическом плане реакции активированных электроноакцепторными заместителями в β-положении винилфосфониевых солей с S-илидами, приводящие к фосфониевым солям, в которых циклопропановое кольцо непосредственно связано с атомом фосфора [56].

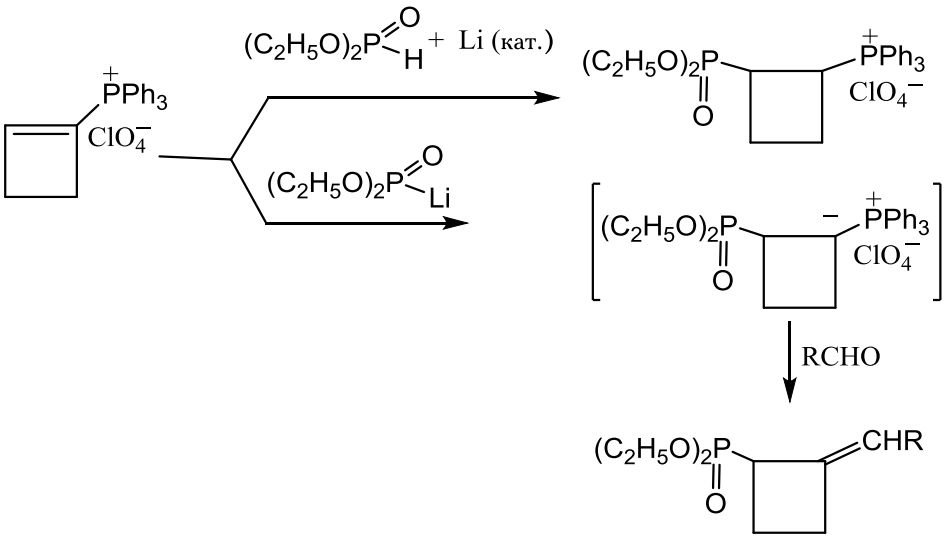


R = H, COMe, COPh, COPr, CN, COOMe; R^1= COPh, COOMe.

В литературе имеется ряд работ, посвященных изучению взаимодействия трифенилциклобутенилфосфоний перхлората с СН-кислотами [диэтил(формилметил)-, (2-оксопропил(бензоилметил)- и диэтил(3-оксобутил)малонатами] [57], диэтилфосфитом в присутствии как каталитических, так и эквимольных количеств лития [58], приведшие к аддукту Михаэля, а в ряде случаев к продуктам дальнейшей их трансформации. Так, например:

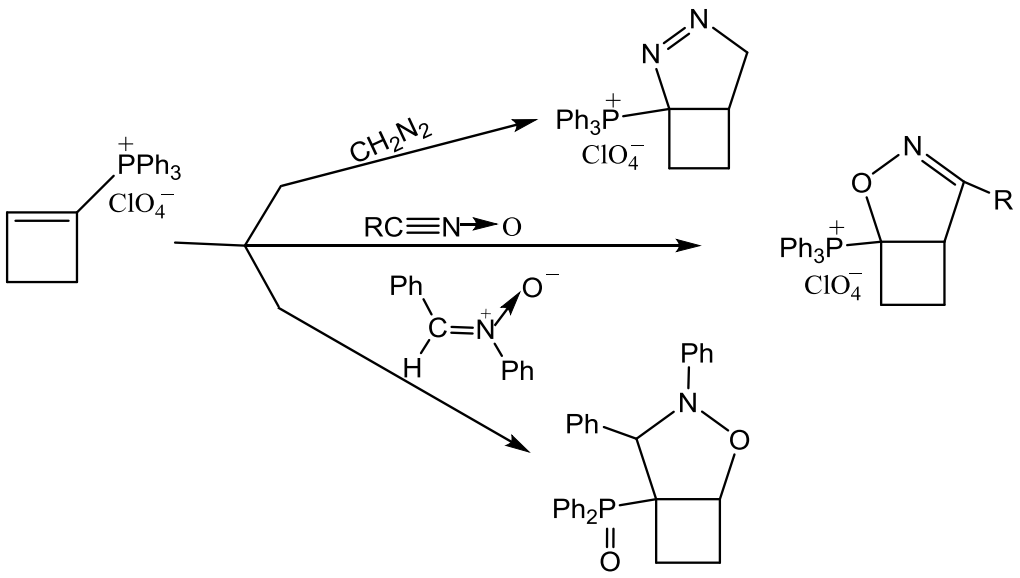


R= H, Me, Ph.

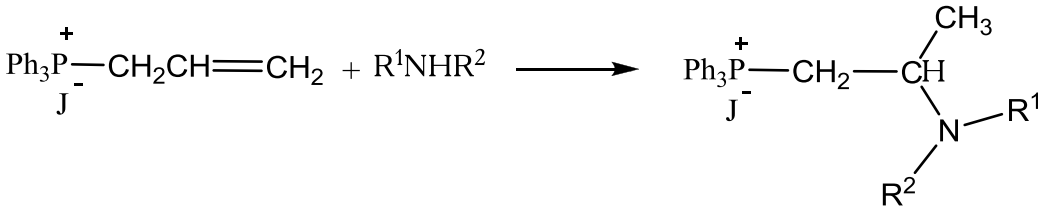


R = *н* - Pr, C_6H_5, 4-$NO_2C_6H_4$, 2-фурил, CH=CH–C_6H_5.

Осуществлены также реакции 1,3-циклоприсоединения той же соли с такими 1,3-диполями, как диазометан, алкилизоцианаты и N-дифенилнитрон, приводящие к соответствующим бициклическим фосфониевым солям [59].

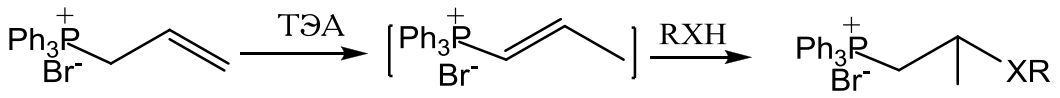


В литературе имеется много работ, посвященных изучению реакций аллилтрифенилфосфониевых солей с А-Н нуклеофилами. Так, Н.А.Несмеянов с сотр. осуществили синтез ряда N-замещенных(2-аминопропил)трифенилфосфоний йодидов взаимодействием аллилтрифенилфосфоний йодида, представляющего собой потенциальную α,β-пропенильную соль, с избытком первичных, вторичных аминов, а также газообразного аммиака [60].



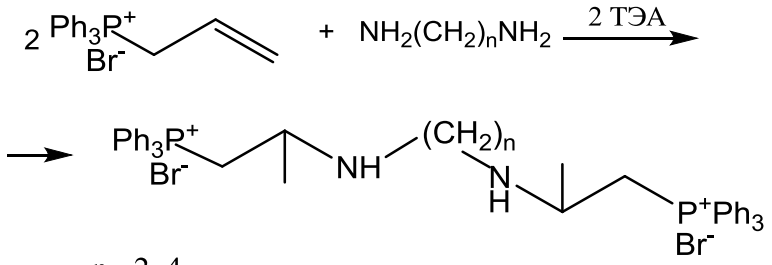
$R^1 = R^2 = H$, Me, Et; $R^1 + R^2 = (CH_2)_5$, $CH_2CH_2OCH_2CH_2$; $R^1 = H$, $R^2 =$ *изо*-Pr.

В лаборатории фосфорорганических соединений ИОХ НАН РА установлено, что аллилтрифенилфосфоний бромид в присутствии эквимольного количества триэтиламина легко реагирует как с меркаптанами и спиртами с образованием 2-О- и -S-функционально замещенных пропилтрифенилфосфоний бромидов, так и с этилен- и гексаметилендиаминами, приводя к продуктам N,N′ - бисалкилирования последних с высокими выходами [61-63].



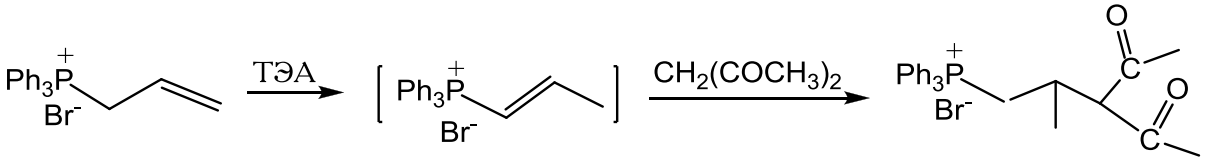
R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, *изо*-C_3H_7, C_6H_{13}; X = O.

R = C_2H_5, C_4H_9, *трет*-C_5H_{11}, $CH_2CH_2N(CH_3)_2$, CH_2CH_2OH; X = S.

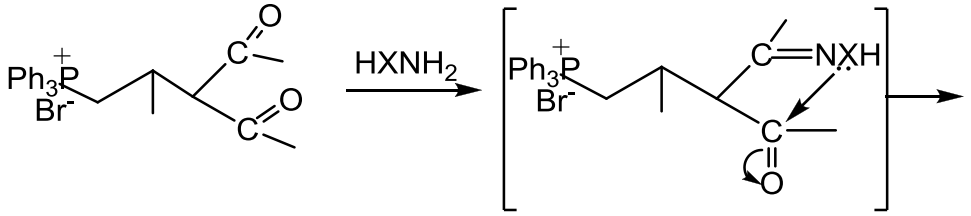


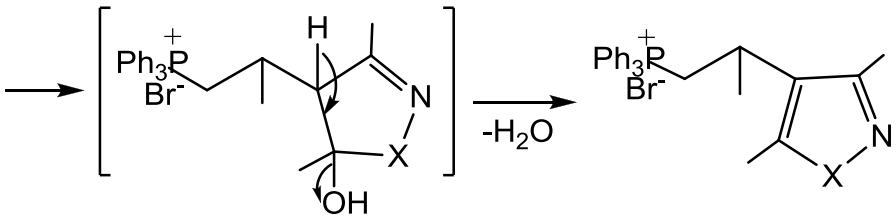
n= 2, 4.

Теми же авторами [64] осуществлено присоединение СН-кислот, в частности, ацетилацетона и ацетоуксусного эфира к прототропному изомеру аллилтрифенилфосфоний бромида в присутствии эквимольного количества триэтиламина, приведшее к соответствующим аддуктам по нижеследующей схеме [64], например:



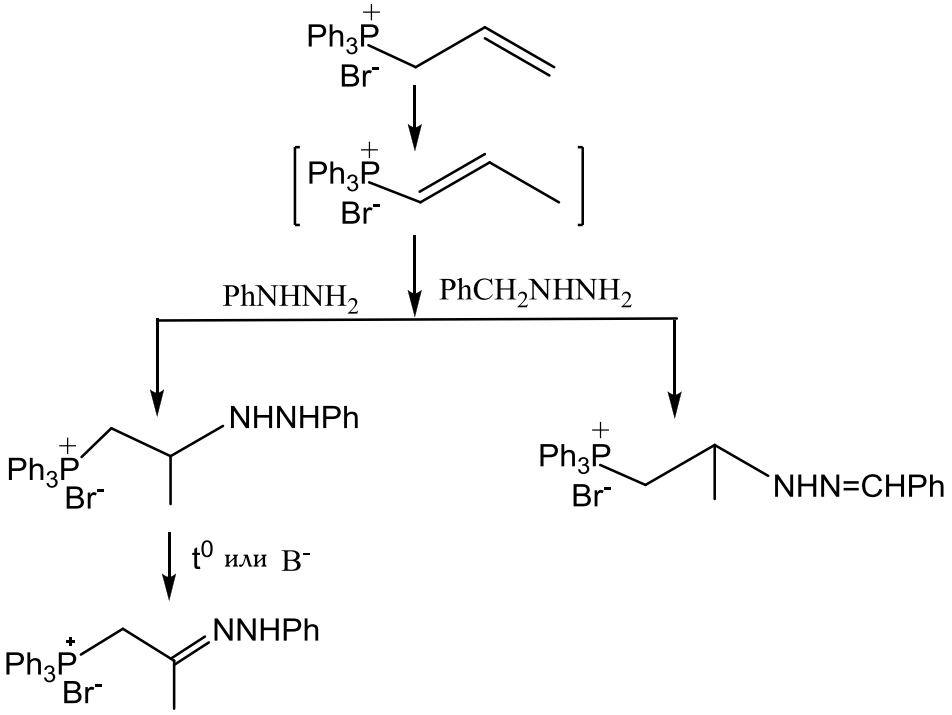
Полученный аддукт с целью гетероциклизации был вовлечен в реакции с незамещенным гидразином и его фенильным и бензильным производными, а также с гидроксиламином. Во всех случаях авторами получены продукты гетероциклизации – четвертичные фосфониевые соли, содержащие 3,5-диметилпиразольный и изоксазольный заместители в β-положении бокового радикала.



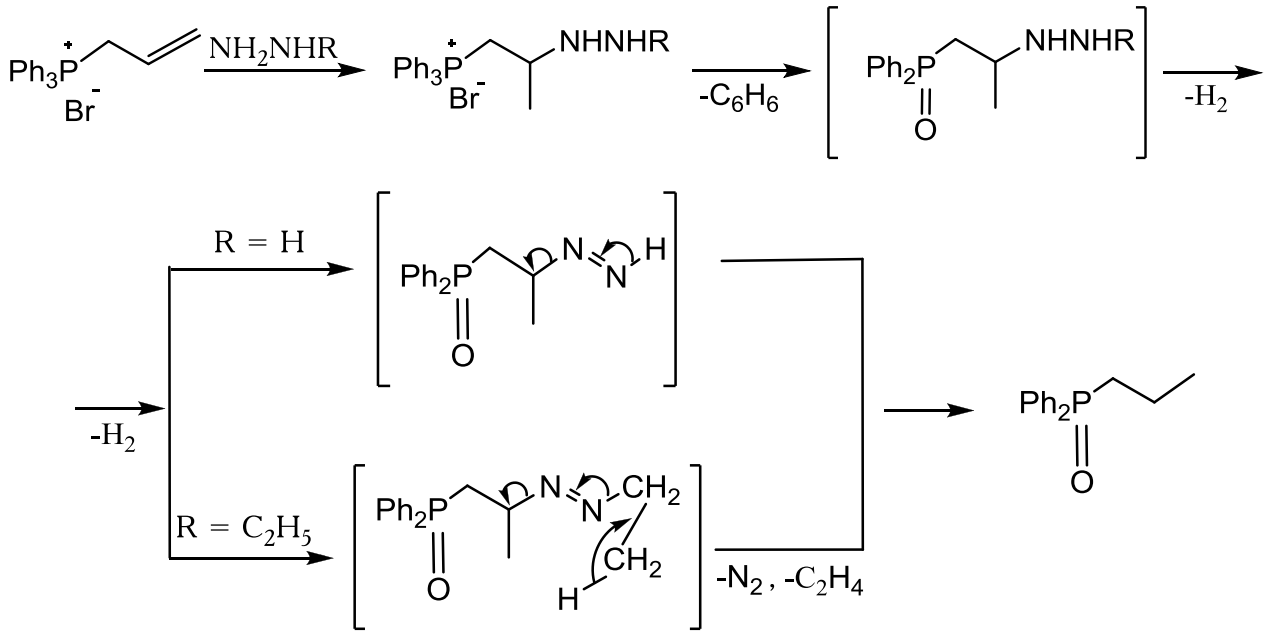


X = NR: R=H, Ph, CH_2Ph; X = O.

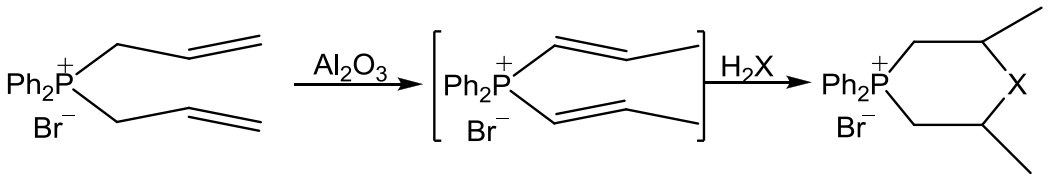
Ряд работ Овакимян М.Ж. с сотр. был посвящен изучению реакции потенциальных α,β-ненасыщенных фосфониевых солей с азотистыми бинуклеофилами, в частности, фенил-, бензил-, этил- и незамещенным гидразинами. Авторами установлено, что 1:1 аддукт, образовавшийся в результате реакции нуклеофильного присоединения фенилгидразина к пропенилтрифенилфосфоний бромиду, являющемуся прототропным изомером аллилтрифенилфосфоний бромида, легко подвергается самостоятельному дегидрированию в условиях умеренного нагревания или в гетерогенной среде в присутствии основания, приводя к соответствующему гидразоновому производному, тогда как взаимодействие бензилгидразина с той же фосфониевой солью непосредственно приводит к образованию с высоким выходом трифенил[2-(2-бензилиденгидразинил)пропил]фосфоний бромида [65-67].



Неожиданные данные теми же авторами получены при переходе к этил- и незамещенному гидразинам. В обоих случаях в качестве продукта реакции вместо ожидаемого аддукта нуклеофильного присоединения ими был выделен и идентифицирован дифенилпропилфосфиноксид с выходом ~ 50 % [68]. Реакция представлялась авторам протекающей по нижеследующей схеме:

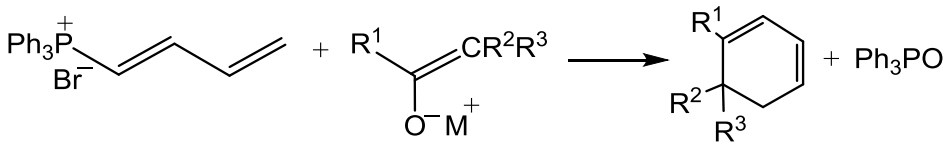


Определенный интерес представляют исследования Саамана, посвященные реакциям дифенилдиаллилфосфониевых солей с OH-, SH-, NH-содержащими нуклеофильными реагентами. Как и следовало ожидать, в результате проведенных реакций нуклеофильного присоединения по обеим α,β-непредельным группам фосфониевого интермедиата были синтезированы дифенилфосфониевые соединения с атомом фосфора и гетероатома в шестичленном цикле [69,70].



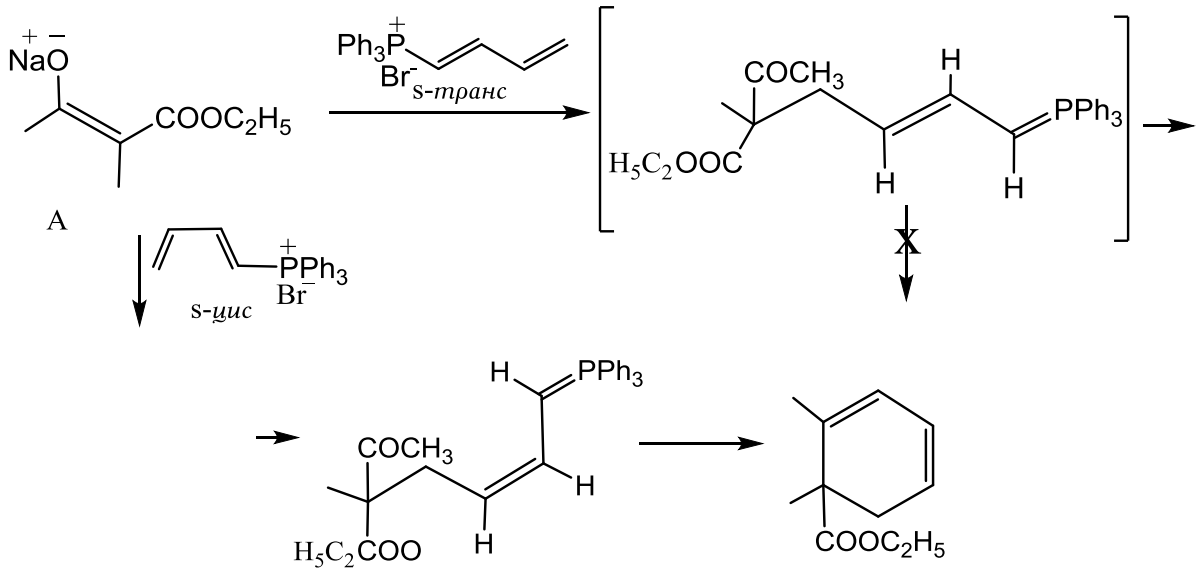
X= O, S, NCH_3, NH.

Фуксом и др. разработан одностадийный способ синтеза замещенных циклогексадиенов исходя из *транс*-1,3-бутадиенилтрифенилфосфоний бромида и енолятов [71].



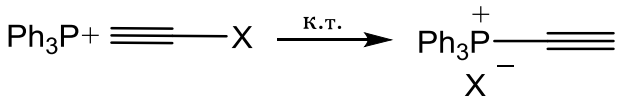
R^1= H, R^2= CH_3, R^3= $COCH_3$; R^1=R^2=CH_3, R^3=$COCH_3$; R^1=R^2=CH_3, R^3=$CO_2C_2H_5$.

Из строения полученных соединений очевидно, что в результате проведенной реакции имело место С-алкилирование, сопровождающееся реакцией Виттига. Ими же установлено, что *транс*-аллилилид, полученный в результате присоединения енолята **А** к *транс*-бута-1,3-диенилфосфониевой соли, в отсутствие ловушки (напр., бензальдегида) распадается на исходные компоненты. В то же самое время *цис*-аллилилид циклизуется в циклогексадиен.



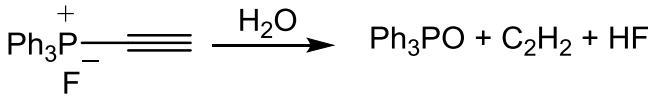
1.3. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К α, β - И β,γ -ИНФОСФОНИЕВЫМ СОЛЯМ

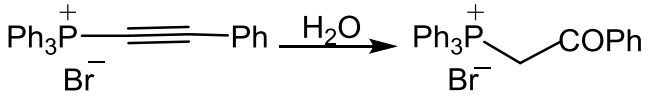
Первые сведения о синтезе и превращениях этинилфосфониевых солей появились в литературе в 1962 г. Так, Вие и Франхимонта [72], а также Миллер, Орцех, Велх, Циглер, Дикстайн [73] взаимодействием трифенилфосфина с фтор- и бромацетиленами в эфире при комнатной температуре получили галогениды трифенилэтинилфосфония.



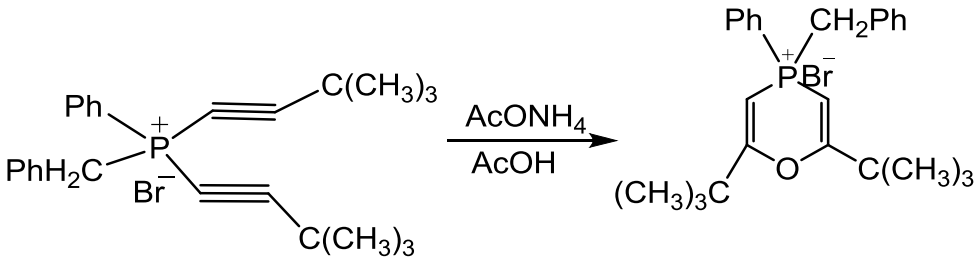
X = Br, F.

Авторами показано, что фторид трифенилэтинилфосфония под действием воды спонтанно разлагается на трифенилфосфиноксид, ацетилен и фтористый водород, в то время как бромид трифенилфенилэтинилфосфония присоединяет молекулу воды, образуя фосфониеую соль с фенацильной группой.

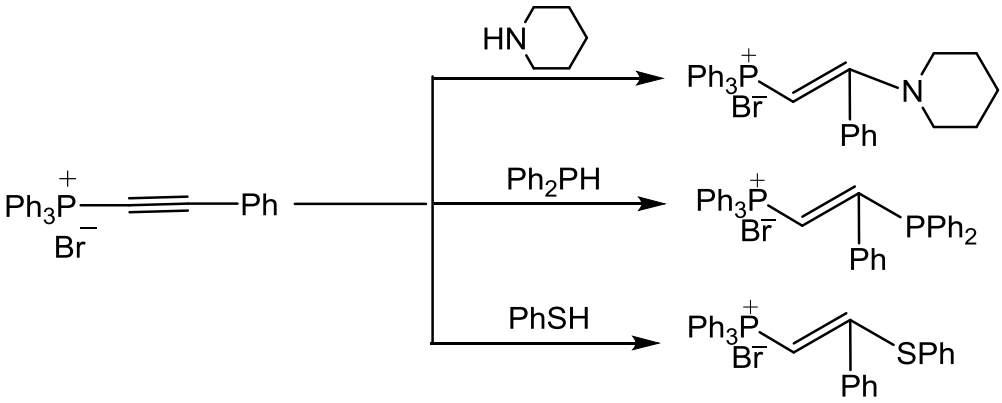




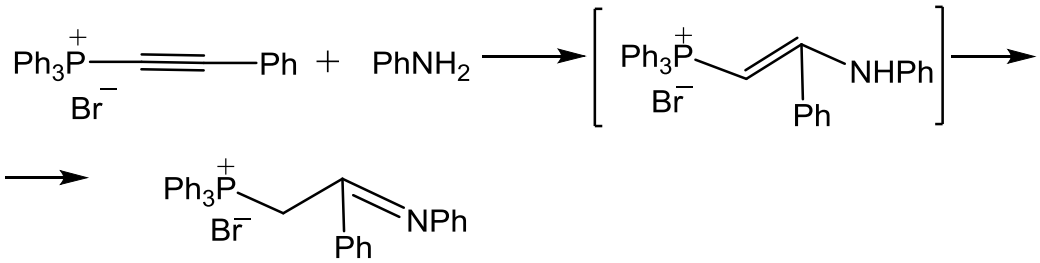
Сколимовским и Сималти было установлено, что бензилфенилди(*трет*-бутилэтинил)фосфоний бромид довольно устойчив в присутствии воды. Однако в присутствии аммоний ацетата в уксусной кислоте он присоединяет молекулу воды, образуя вместо азотсодержащего гетероцикла 4-фосфониопиран [74] по схеме:



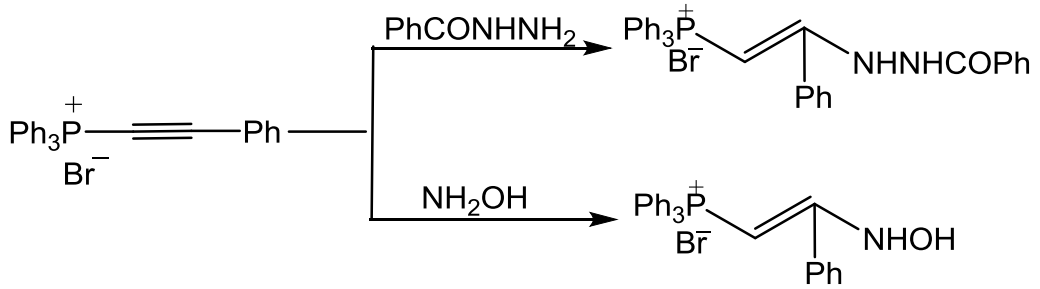
Гофманом и Ферстером были осуществлены реакции нуклеофильного присоединения A-H соединений (A = N, P, S) к трифенил(фенилэтинил)фосфоний бромиду [75].



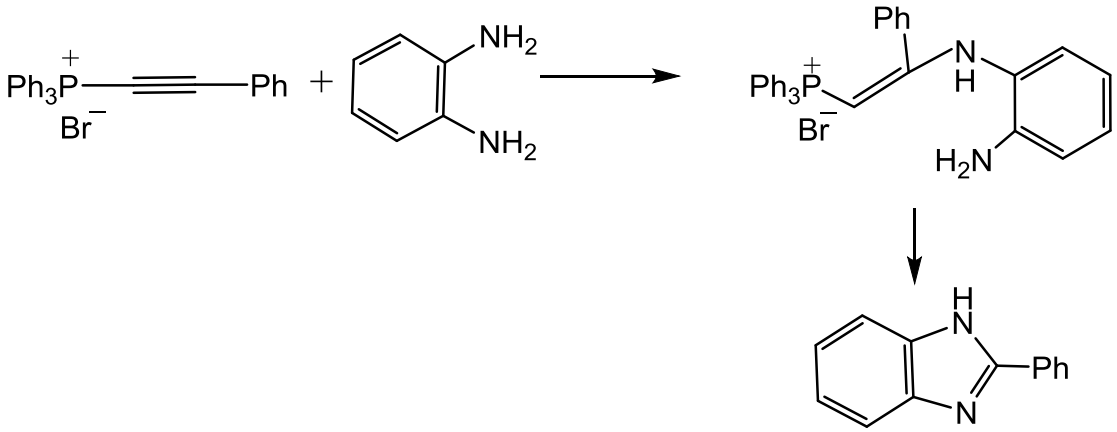
Взаимодействием той же фосфониевой соли с анилином был получен продукт прототропной изомеризации первоначально образовавшегося аддукта по схеме:



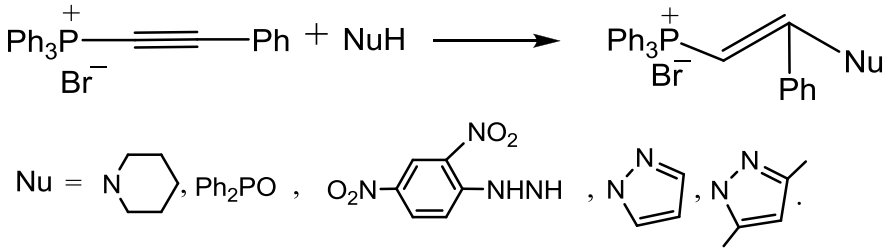
Исследования, посвященные реакциям трифенил(фенилэтинил)фосфоний бромида с большим числом нуклеофильных АН реагентов – бензоилгидразина, гидроксиламина, *о*-аминобензофенона, *о*-аминофенола, *о*-аминобензтиола, *о*-аминоанилина, этилендиамина, 2,3-диаминопиридина, 1,2- и 1,8-диаминонафталинов и, наконец, бензофенонгидразона, опубликованы в 1979 г. Моритой с сотр. [76], напр.:



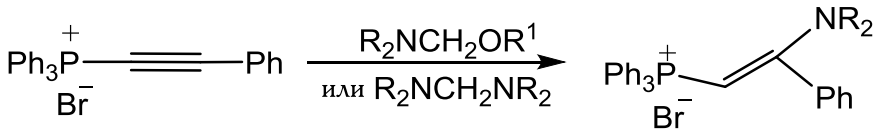
Авторами установлено, что взаимодействие той же фосфониевой соли с вициональными бинуклеофилами приводит к аддуктам, которые при высоких температурах могут быть зациклизованы в соответствующие гетероциклы.



В 2007 г. Багдасаряном Г.Б. и др. получены продукты нуклеофильного присоединения к трифенил(фенилэтинил)фосфоний бромиду пиперидина [77], 2,4-динитрофенилгидразина [78], дифенилфосфиноксида [79], пиразола и 3,5-диметилпиразола [80].

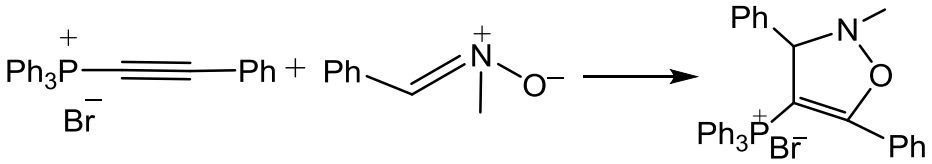


Авторами также был получен ряд диалкиламиновинилзамещенных четвертичных фосфониевых солей взаимодействием α–диалкиламиноэфиров или дипиперидинометана с трифенил(фенилэтинил)фосфоний бромидом.



R_2N= Et_2N, Pr_2N, $(CH_2)_5N$; R^1= Me, Et.

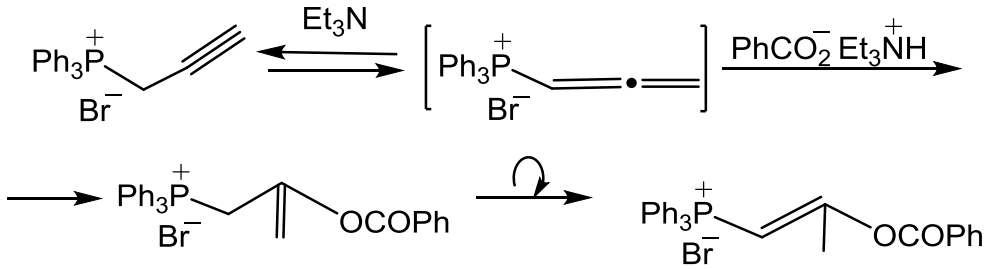
Таш М., Пленат Ф. и др. установили, что трифенил(фенилэтинил)фосфоний бромид в хлороформе уже при комнатной температуре реагирует с нитронами, образуя продукты 1,3-циклоприсоединения с количественными выходами [49], напр.:



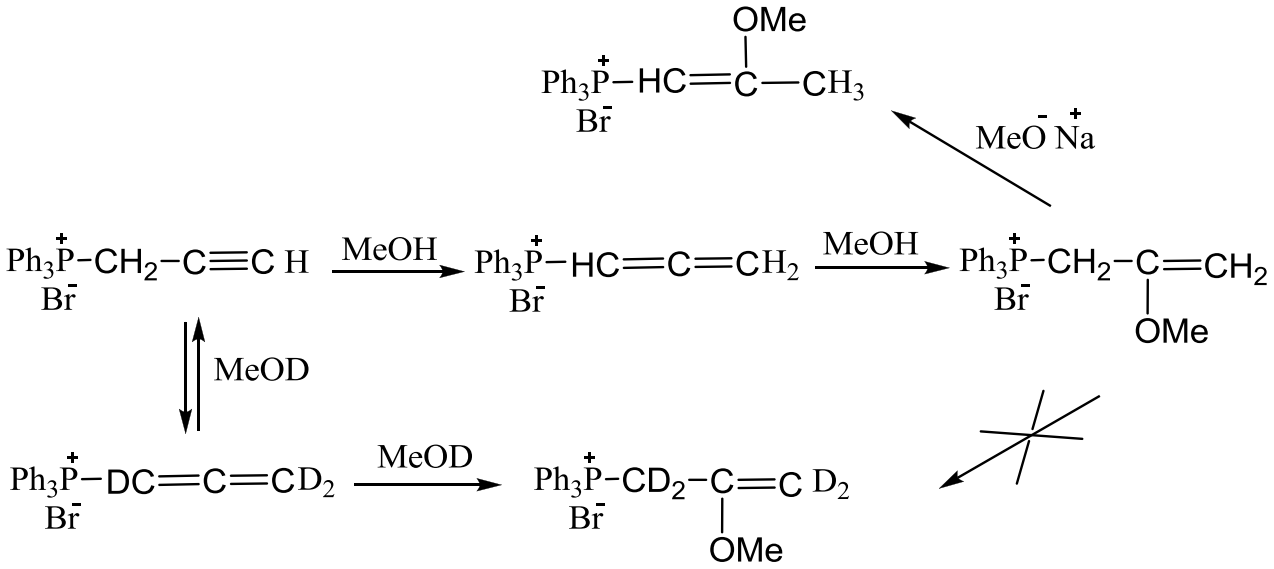
Наряду с α,β-ацетиленовыми фосфониевыми солями не меньшей реакционноспособностью относительно нуклеофильных реагентов наделены четвертичные фосфониевые соли, содержащие пропаргильного типа группы. Последние в присутствии каталитических количеств основных реагентов, а в ряде случаев уже при стоянии претерпевают прототропную изомеризацию в алленовые изомеры. Исходя из сказанного очевидно, что указанные фосфониевые соли в синтетическом плане представляют большой практический интерес.

Впервые Апплеярд и Стирлинг в 1969 г. реакцией трифенилпропаргилфосфоний бромида с бензоат-анионом в присутствии триэтиламина получили аддукт, образование

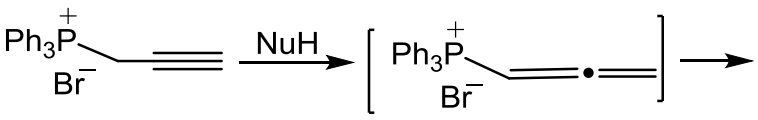
которого, как и следовало ожидать, авторам представлялось протекающим через алленовый интермедиат [81].

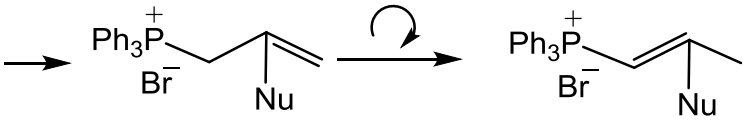


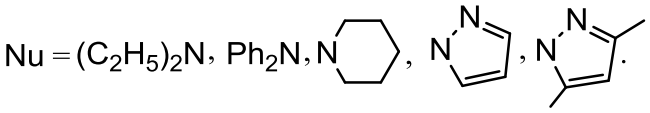
Швейцером с сотр. осуществлены реакции той же соли с первичными аминами ароматического и алифатического рядов [82-84], азиридинами [85] и спиртами [82]. Авторами на примере реакции трифенилпропаргилфосфоний бромида с метиловым спиртом получены неоспоримые данные в пользу образования алленового интермедиата.



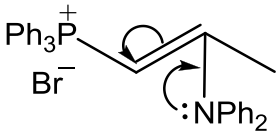
Реакции пропаргилтрифенилфосфоний бромида с рядом азотистых нуклеофилов – диэтил- и дифениламинами, пиперидином, а также пиразолом и его 3,5-диметильным производным были осуществлены группой армянских исследователей [86,87,79]. Во всех случаях в результате проведенных реакций были получены енаминофосфониевые соли. Авторам реакция представляется протекающей через алленовый интермедиат.



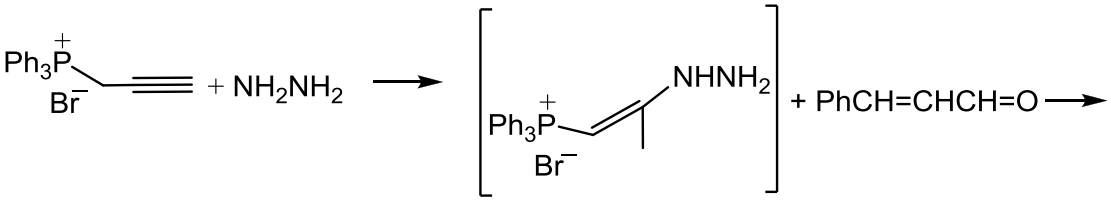


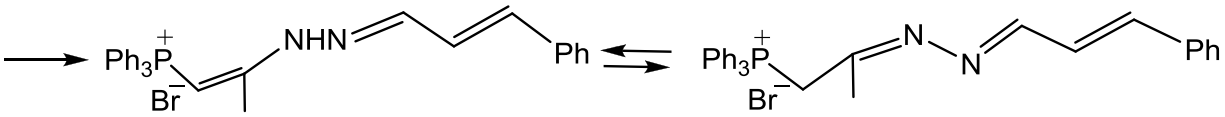


Следует отметить, что авторами было выявлено с помощью данных ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ^{31}P спектральных исследований в аддукте с дифениламином смещение электронной пары с атома азота на соседний с фосфором sp^2 – гибридизованный атом углерода.

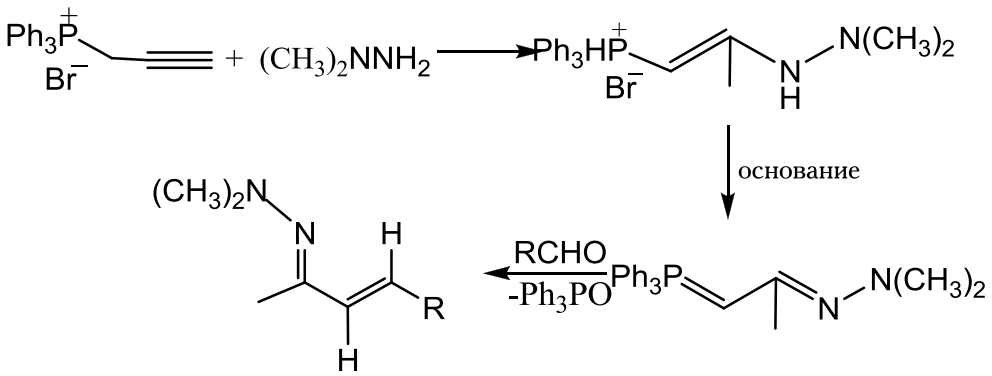


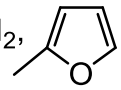
Взаимодействием пропаргилтрифенилфосфоний бромида с эквимольным количеством незамещенного гидразина и последующей обработкой реакционной смеси ароматическими альдегидами различного строения Швейцером и Гирве получены соответствующие ненасыщенные фосфониевые соли, находящиеся как в енаминовой, так и азиновой формах [88].



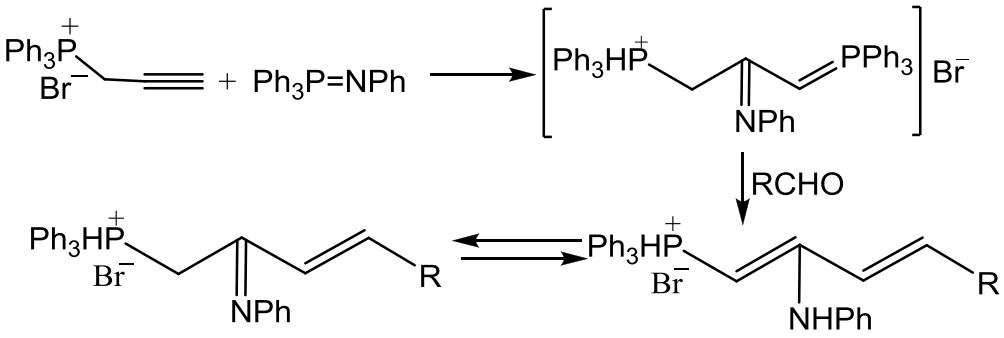


Известно, что 1-азадиены являются удобными исходными материалами для конструирования β-антибиотиков и 6-членных гетероциклов [89]. β-Енгидразинофосфониевые соли, полученные в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров Палаццио, Апарисио и Сантосом из пропаргилтрифенилфосфоний бромида и N,N-диметилгидразина, действием основания были переведены в соответствующие фосфораны. Реакцией же последних с алифатическими, гетероароматическими и ароматическими альдегидами получены целевые азадиены по нижеследующей схеме [90,91]:



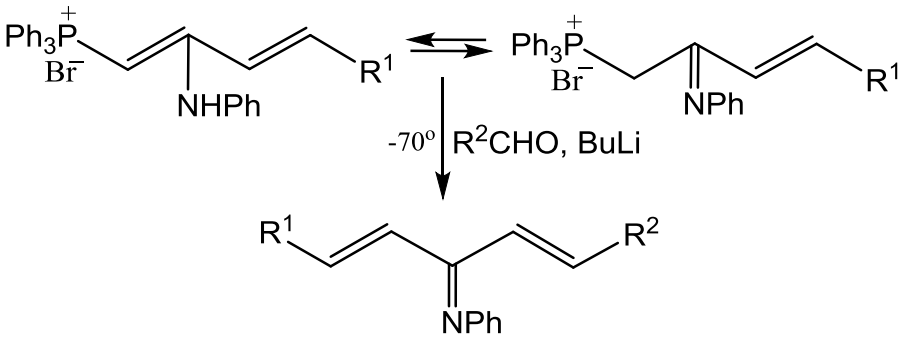
R = H, Ph, Me-Ph, Ph-CH_2CH_2,  .

Барлуенга и др. взаимодействием пропаргилтрифенилфосфоний бромида с λ^5-фосфазенами при комнатной температуре и последующей реакцией промежуточно образовавшегося илида с альдегидами алифатического и ароматического рядов получили с высокими выходами фосфониевые соли с азадиеновой группировкой [92,93].



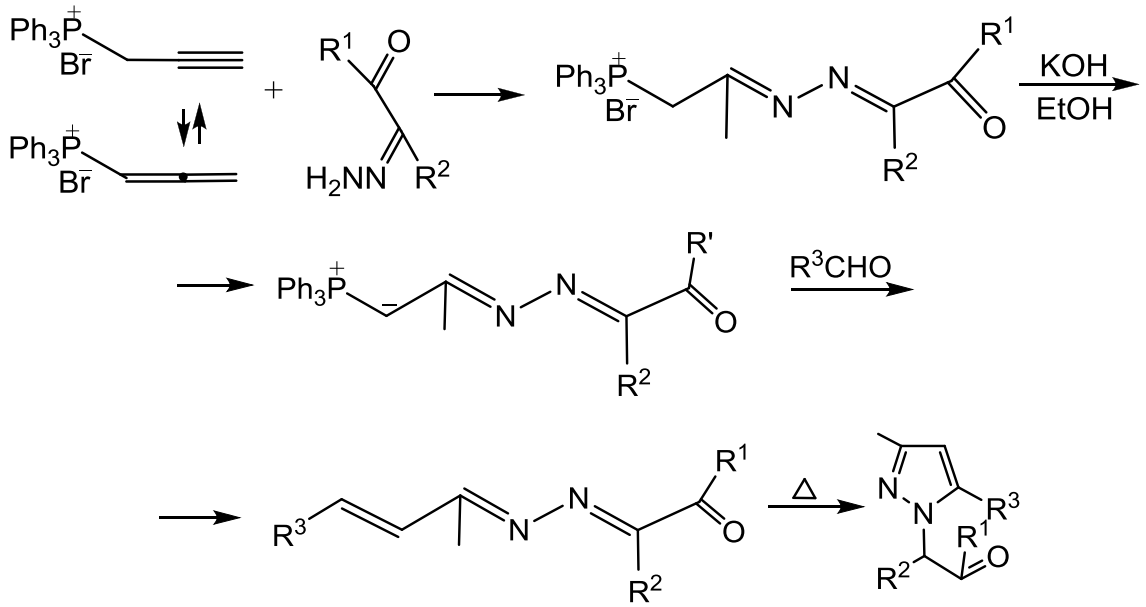
R = H, Et, арил.

Металлированием полученной смеси изомерных фосфониевых солей бутиллитием с последующим добавлением альдегидов авторами получены 2-винил-1-аза-1,3-диены.



R^1 = H, C_2H_5, C_6H_5; R^2= C_6H_5, $CH{=}CHC_6H_5$.

Трифенилфосфониевые соли, содержащие в боковой цепи азиновую группу в сочетании с карбонильной группой, являются удобными синтонами для получения пиразольных производных. Швейцером с сотр. было изучено взаимодействие трифенилпропаргилфосфоний бромида с моногидразонами α-дикетонов [94] и α- гидразонофенилацетатом [95]. Полученные 1:1 аддукты действием основания были переведены в соответствующие фосфораны, образующие с альдегидами разнообразного строения продукты Виттига. Термолиз последних приводит к функционально замещенным пиразолам по нижеследующей схеме, напр:



R^1 = CH_3, OEt, Ph; R^2 = H, CH_3, Ph; R^3 = H, CH_3, Ph, Ph-CH=CH.

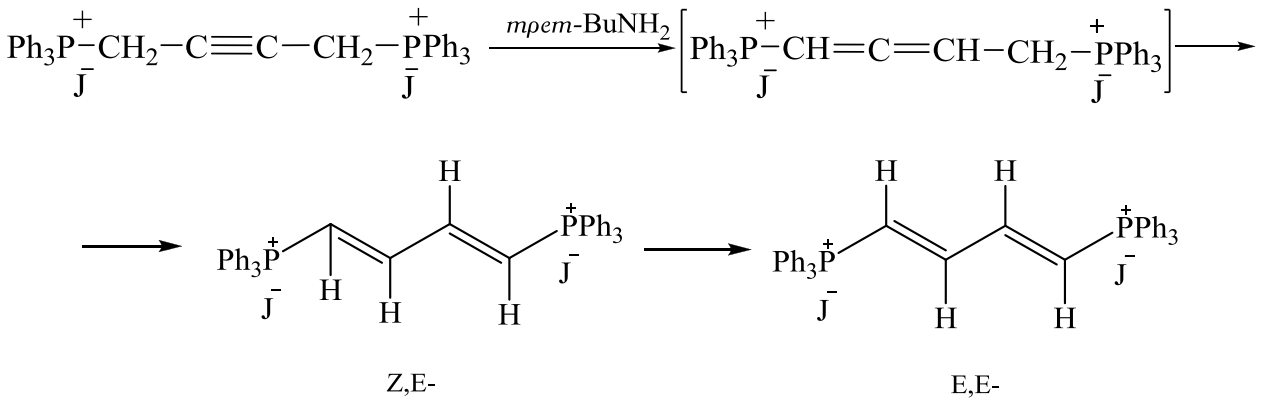
Из материала, приведенного в литературном обзоре, видно, что четвертичные фосфониевые соли вступают в широкий круг реакций, в частности, нуклеофильного замещения, присоединения к α,β-ен- и α,β- *и* β,γ- инилфосфониевым солям, реакцию Виттига и др. Многообразие такого поведения фосфониевых солей обусловлено, несомненно, способностью атома фосфора образовывать пятикоординационные интермедиаты благодаря его большому атомному радиусу и возможности участия d - орбиталей в образовании $p\pi$-$d\pi$ связи.

ГЛАВА 2.

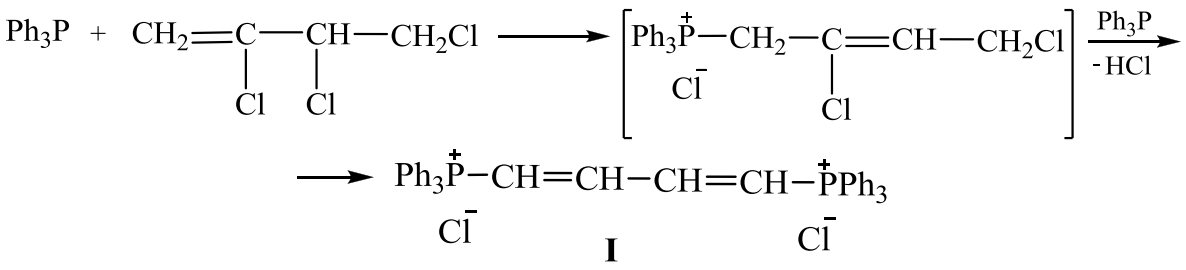
1,3-ДИЕН-МОНО- И -БИСФОСФОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО И НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ)

2.1. ОСОБЕННОСТИ РЕАГИРОВАНИЯ БУТ-2-ИН- И БУТА-1,3-ДИЕН-1,4-ДИИЛ-БИС(ТРИФЕНИЛФОСФОНИЙ)ГАЛОГЕНИДОВ С А-Н СОЕДИНЕНИЯМИ

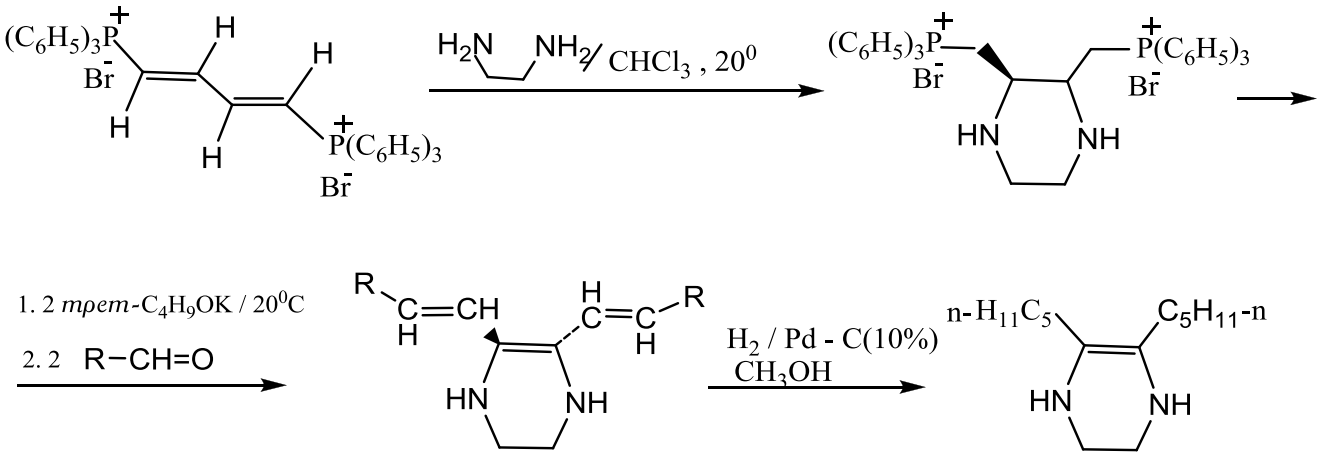
Как было видно из литературного обзора, один из основных путей синтеза функционально замещенных фосфониевых солей включает в себя реакции нуклеофильного присоединения к α,β-ненасыщенным фосфониевым солям А-Н соединений, где А = S, N, O, P и др. элементы. В качестве основных объектов наших исследований, в первую очередь, были выбраны дигалогениды 1,4-бис(трифенилфосфония) с 1,3-бутадиениленовой и бут-2-иниленовой общей группой. 1,3- Диендифосфониевые соли и их моновиниленовые аналоги впервые были синтезированы в 1983 г Кристау с сотр. взаимодействием третичных фосфинов с бутеноил- и этаноилбромидами, соответственно [96]. Несколько позднее теми же авторами были синтезированы *Z,E*- и *E,E*-изомеры названных 1,3-диендифосфониевых дийодидов двойной прототропной изомеризацией бут-2-ин-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)йодида с помощью *трет*-бутиламина [97].



В 2005 г. в лаборатории фосфорорганических соединений ИОХ НАН РА был разработан новый альтернативный одностадийный путь синтеза бута-1,3-диен-1,4-диилбис-(трифенилфосфоний)хлорида (**I**) взаимодействием трифенилфосфина с 2,3,4-трихлорбут-1-еном, являющимся многотоннажным отходом производства хлоропренового каучука в Армении [98,99]. Реакция представлялась авторами протекающей по схеме:



Небезынтересно отметить, что теми же авторами непосредственным взаимодействием 2-хлорбут-2-ен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)бромида с трифенилфосфином был найден еще один удобный метод синтеза бромистого аналога диендифосфониевой соли **I**. Последний впервые Кристау с сотр. был вовлечен в реакцию с этилендиамином в хлороформе, приведшую уже при комнатной температуре к образованию 2,3-бис(трифенилфосфонийметил)пиперазиндибромида, являющегося удобным прекурсором нового гетероциклического реагента бис-Виттига. В качестве карбонильных соединений в реакцию Виттига были вовлечены масляный и кротоновый альдегиды [100].



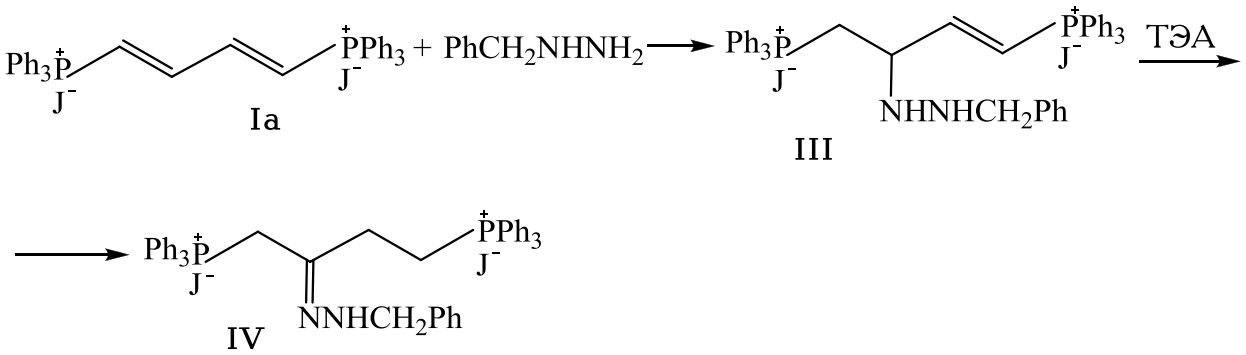
R = *n*-C_3H_7, CH=CH-CH_3.

Группой французских исследователей были изучены реакции структурного изомера йодистого аналога соли **I** – бут-2-ин-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)йодида (**II**) с рядом азотистых нуклеофилов, а также фенолом и тиофенолом [101]. Ими было установлено, что под действием диэтил- и бензиламинов, а также, как ни удивительно, фенола, имеет место прототропная изомеризация фосфониевой соли **II** в фосфониевую соль с бута-1,3-диениленовым общим радикалом **I**. Следует заметить, что прототропная изомеризация соли **II** в соль **I** под действием фенола, по всей вероятности, происходит вследствие комплексации тройной связи с фенольным водородом, сопровождающимся образованием фенолят-аниона. К образовавшейся диендифосфониевой соли, как утверждают авторы, в процессе реакции из использованных реагентов присоединяется только бензиламин. Одновременно авторами было установлено, что менее нуклеофильные реагенты, такие, как анилин, N-метиланилин и даже тиофенол присоединяются непосредственно к обладающей высокой электрофильностью тройной связи биссоли **II**.

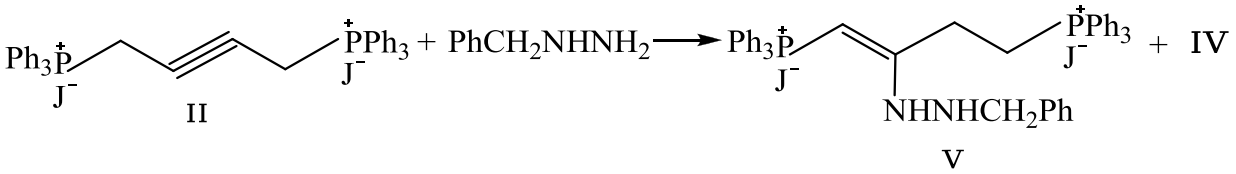
Располагая удобным одностадийным способом получения хлористой соли **I,** а из нее бута-1,3-диен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)йодида (**Ia**), нами с целью расширения ассортимента функционально замещенных бисфосфониевых солей на основе бут-2-ин-**II** и бута-1,3-диен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)галогенидов **I,Ia** были изучены их реакции с рядом A-H соединений, представляющих собой NH-, SH- и OH-нуклеофилы.

2.1.1. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ НУКЛЕОФИЛЫ

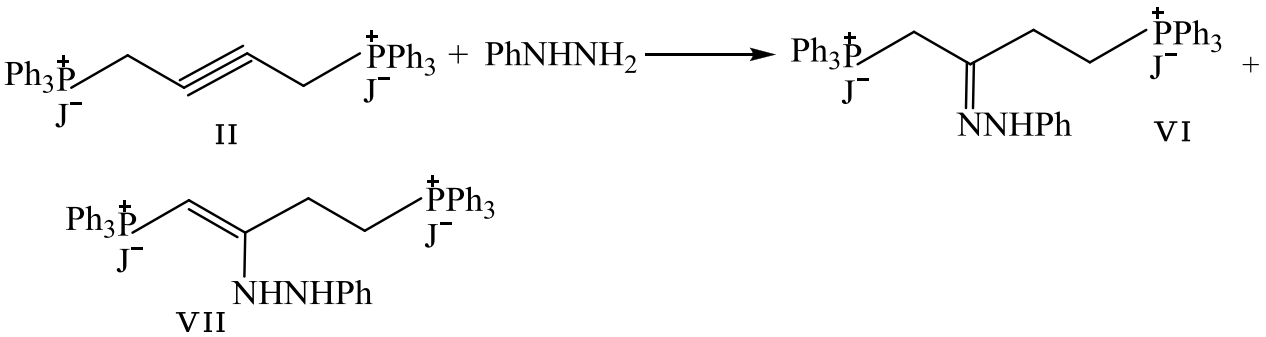
Исследования показали, что диендифосфониевая соль **Ia** реагирует с двумольным количеством бензилгидразина в хлороформном растворе уже при +5 ^{0}C с образованием 1:1 аддукта **III** по одной из двойных связей с высоким выходом [102,103]. Обработкой бензилгидразинового производного **III** при комнатной температуре триэтиламином был получен продукт его двойной прототропной изомеризации – 2-N-бензилгидразонобутан-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)иодид (**IV**).



Следует отметить, что то же соединение **IV** наряду с его енгидразиновым изомером **V** был получен из бут-2-инилендифосфониевой соли **II**.

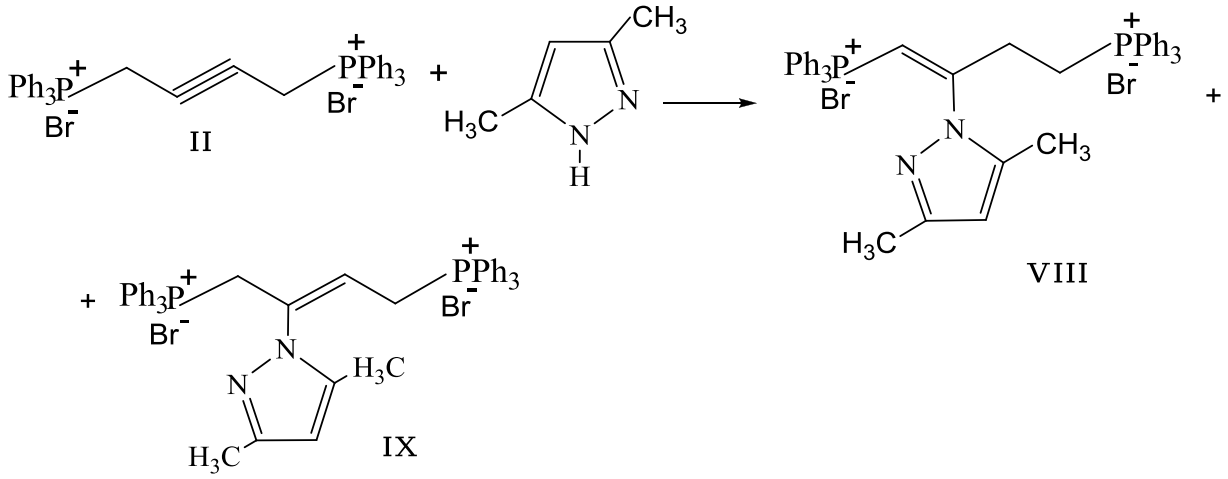


Ранее в лаборатории фосфорорганических соединений ИОХ НАН РА было установлено, что диендифосфониевая соль **I** реагирует с фенилгидразином с образованием с высоким выходом 2-фенилгидразонобутан-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)хлорида [104]. Наши исследования показали, что бисфосфониевая соль **II** в условиях нагревания с фенилгидразином в хлороформе образует смесь изомерных бисфосфониевых солей с 2-фенилгидразонобутилен- (**VI**) и 2-фенилгидразино-бут-1-ениленовым (**VII**) общими радикалами с выходом всего 65 % в соотношении ~1:2 [102].

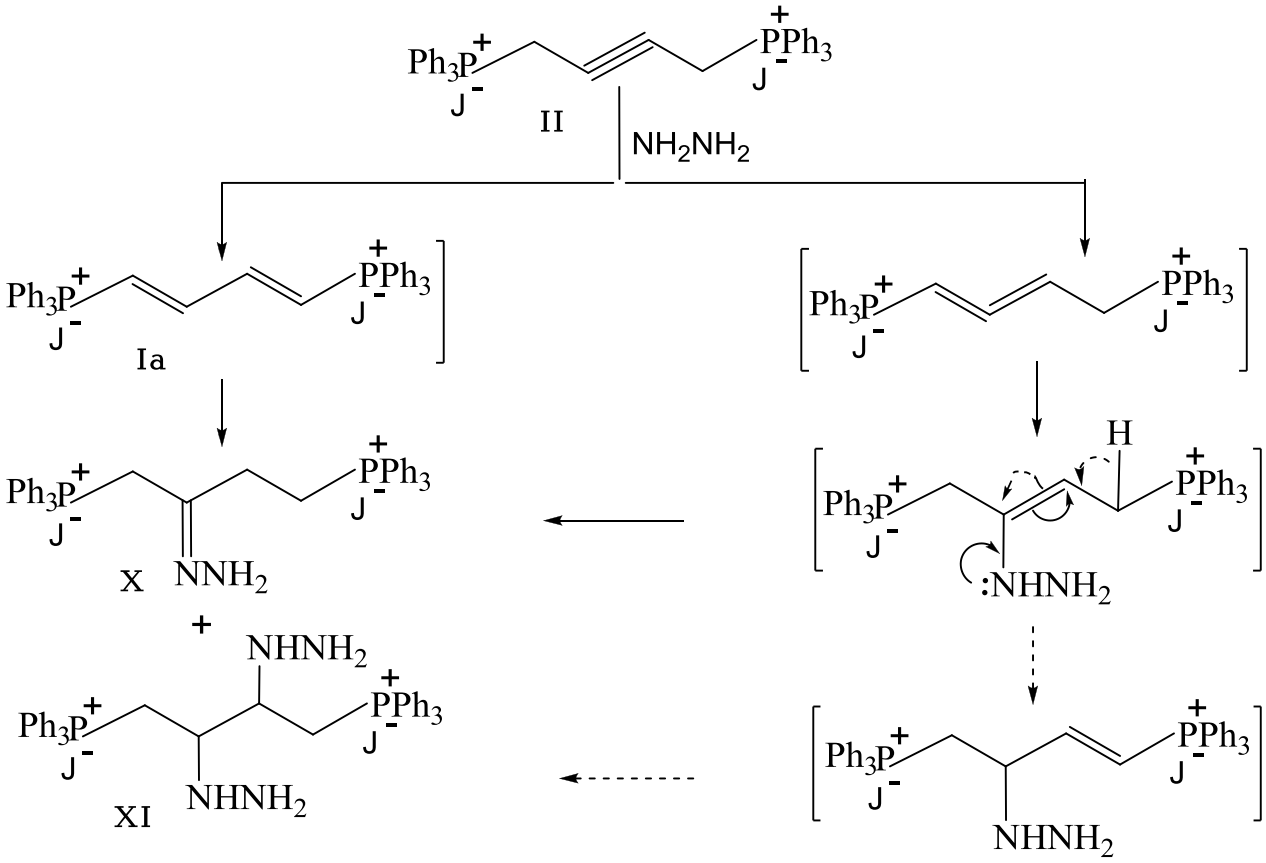


Нами была осуществлена также реакция бромистого аналога фосфониевой соли **II** с малоосновным 3,5-диметилпиразолом, приведшая уже при комнатной температуре к образованию двух изомерных 1:1 аддуктов – бисфосфониевых солей **VIII** и **IX** с бут-1-ен- и -2-ениленовыми общими радикалами. Реакция представляется протекающей по схеме, аналогичной предложенной в работе, через непосредственную атаку нуклеофила

фила по электрофильной тройной связи [102].

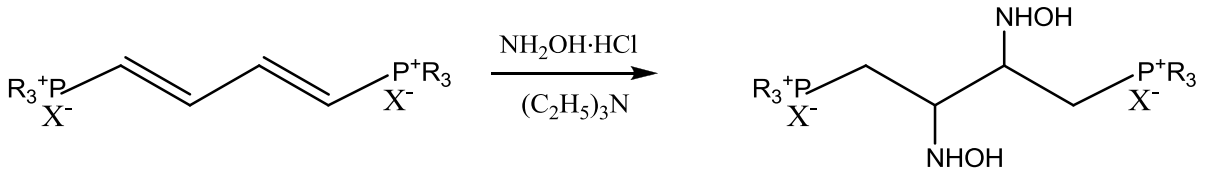


Взаимодействие фосфониевой соли **II** с 60 %-ным водным гидразином привело к образованию как ожидаемого гидразонового производного **X** с небольшим выходом (22 %), так и продукта двойного нуклеофильного присоединения **XI** по обеим двойным связям предполагаемого 1,3-диенбисфосфониевого интермедиата с выходом 43 %. Естественно, одновременно нельзя исключить вариант протекания реакции через аллено-образование и последующие реакции присоединения, прототропной изомеризации и повторного присоединения.



Следует отметить, что образование продукта двойного присоединения наблюдалось нами и в случае реагирования бисфосфониевых солей **I** и **Ia** с гидроксиламином, являющимся одним из широко используемых нуклеофильных реагентов в органическом синтезе. В настоящее время известно, что соединения, содержащие N-OH группировку, проявляют эффективные антималярийные, антимикробные, антираковые и др. ценные свойства. Не менее значимы с той же точки зрения оксимные производные [105]. Из сказанного следовало ожидать, что введение гидроксиамино- или гидроксииминофункций в состав фосфониевых солей может привести к новым фосфорорганическим молекулам с потенциально ценными биологическими свойствами.

В первую очередь нами были вовлечены в реакции хлористая (**I**) и йодистая (**Ia**) 1,3-диен-1,4-диилбистрифенилфосфониевые соли с 2-х мольными количествами гидрохлорида гидроксиламина в присутствии триэтиламина в хлороформном растворе [106,103]. В результате проведенных реакций были получены диастереомерные смеси 2,3-ди(гидроксиамино)бутан-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)галогенидов **XII**-**XV** в виде двух диастереомерных солей в эквимольном соотношении с выходами 70 и 82 %, соответственно. Получены также соответствующие диастереомеры 2,3-ди(гидроксиамино)-бутан-1,4-диилбис(трибутилфосфоний)бромида (**XVI**, **XVII**) с выходом ~ 78 % с диастереомерным избытком 40 % из бута-1,3-диен-1,4-диилбис(трибутилфосфоний)бромида (**Iб**).



I, Ia, Iб **XII-XVII**

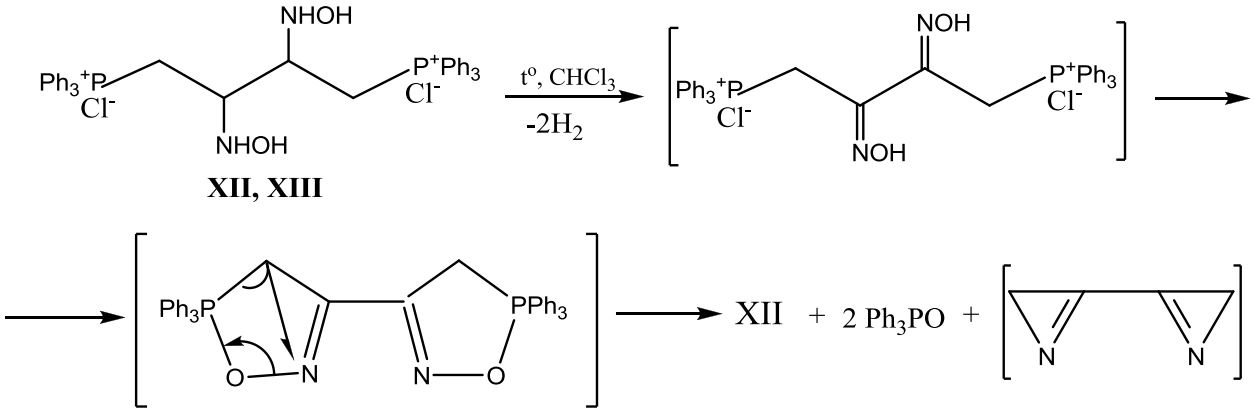
I R=Ph; X=Cl.
Ia R=Ph; X=J.
Iб R=Bu, X=Br.

XII, XIII R=Ph; X=Cl.
XIV, XV R=Ph, X=J.
XVI, XVII R=Bu, X=Br.

Варьированием растворителей нами были разделены полученные диастереомерные хлористые и йодистые бистрифенилфосфониевые соли с сигналами в ЯМР ^{31}P спектрах при δ 30,87 (**XII**), 32,23 (**XIII**) и 30,67(**XIV**), 31,78 (**XV**) м.д., соответственно.

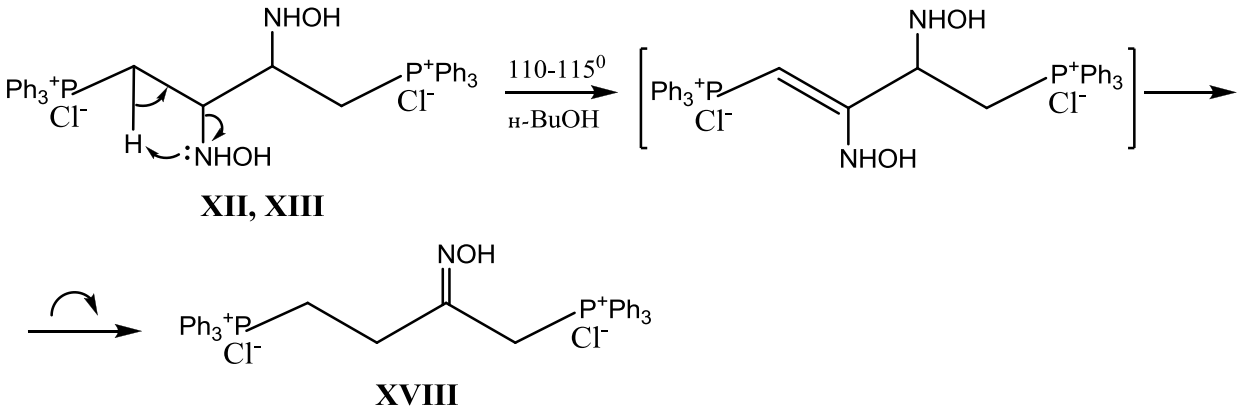
Нахождение гидроксильного протона у диастереомеров **XII** и **XIV** в более слабом поле (δ, 7,6 и 7,42 м.д, соответственно) по сравнению с хим.сдвигами протонов ОН группы при δ, 7,4 и 7,25 м.д. изомеров **XIII** и **XV**, соответственно, косвенно свидетельствует в пользу dl- формы диастереомеров **XII** и **XIV** с учетом возможности образования водородных связей между двумя вицинальными гидроксильными группами.

Основываясь на ранее выявленные в лаборатории фосфорорганической соединений ИОХ НАН РА данные относительно склонности трифенил- и трибутил-2-гидроксиаминопропилфосфониевых солей к самостоятельному дегидрированию как в условиях нагревания в ДМФА или хлороформе, так и под действием основания в соответствующие син- и анти-изомерные оксимные производные [107], полученная смесь диастереомеров **XII, XIII** была подвергнута кипячению в хлороформе. Однако в результате нагревания диастереомер **XII** почти без изменения вернулся обратно, и в качестве единственного продукта реакции был получен трифенилфосфиноксид. Последний образуется, по-видимому, наряду с невыделенным бисазиридином в результате самостоятельного дегидрирования диастереомера **XIII** в соответствующий бисоксим и его расщепления по циклическому механизму, аналогично приведенному Гаудиано и др. для 1,2,5-оксафосф(V)-ол-2-инов [108].



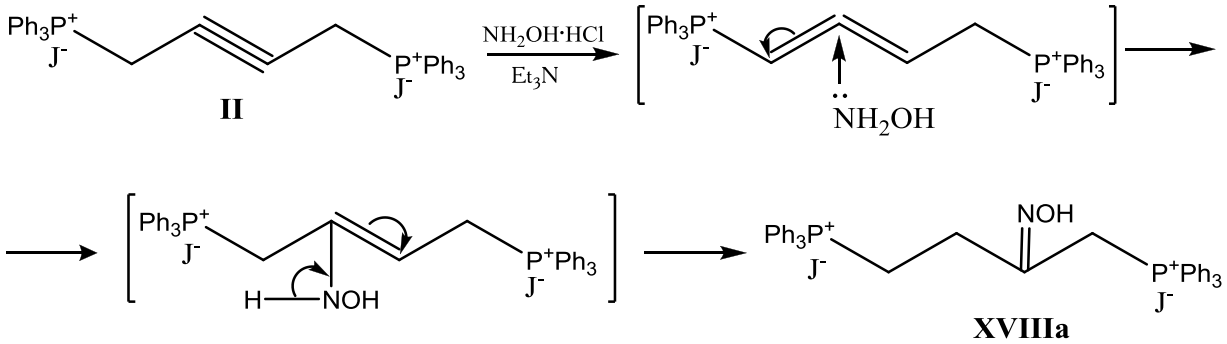
Нагреванием той же диастереомерной смеси **XII** и **XIII** в *н*-бутаноле при 110-115 ^{0}C была получена смесь фосфорсодержащих продуктов, из которой нам удалось выделить и идентифицировать трифенилфосфиноксид и 2-(гидроксиимино)бутан-1,4-диилбис-(трифенилфосфоний)хлорид (**XVIII**). Образование последнего имело место, по всей вероятности, по схеме, включающей в себя на первой стадии 1,2-отщепление гидрок-

силамина с последующей двойной прототропной изомеризацией полученного интермедиата.



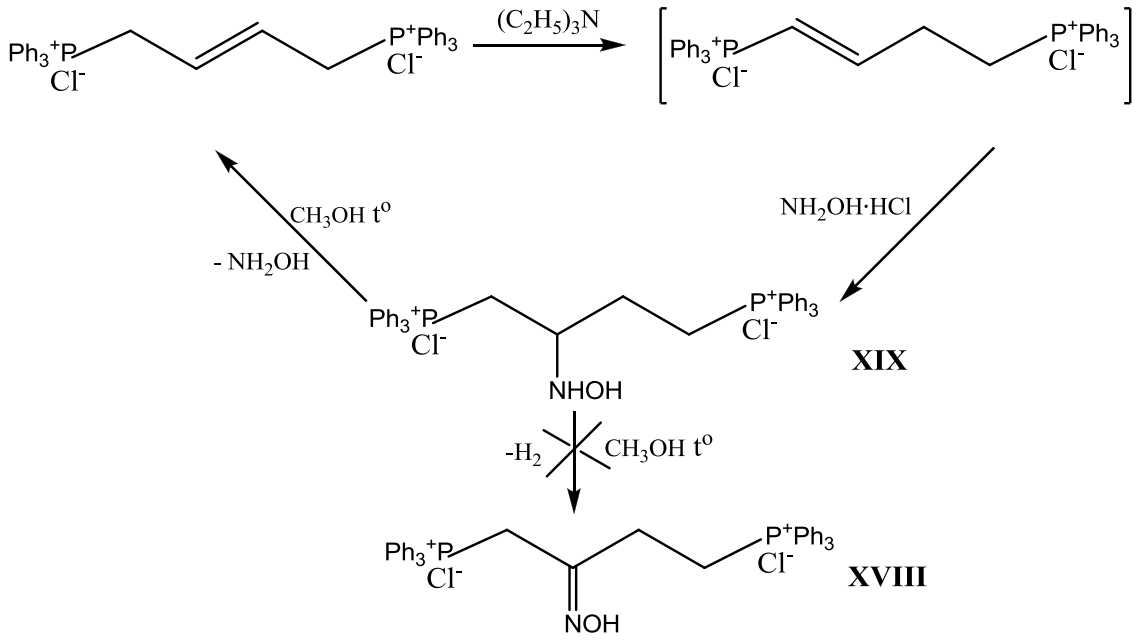
Такой необычный ход реакции с анионизацией гидроксиламина, на наш взгляд, обусловлен либо координацией неподеленной электронной пары азота с протоноподвижным α-водородным атомом фосфониевой соли, либо в результате образования межмолекулярных водородных связей с растворителем.

Следует отметить, что йодистый аналог **XVIIIa** того же продукта реакции **XVIII** с 70%-ным выходом был получен и в результате взаимодействия бут-2-ин-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)йодида (**II**) с гидроксиламин гидрохлоридом в присутствии триэтиламина в хлороформе уже при -5 ^{0}C [106]. Реакция представляется протекающей по нижеследующей схеме, согласно которой сначала имеет место прототропная изомеризация пропаргильного фрагмента в алленовый, а затем уже происходят присоединение нуклеофила и последующая прототропная изомеризация.



Нами была сделана попытка получить ту же фосфониевую соль **XVIII** из аддукта бут-2-ен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)хлорида с гидроксиламином – 2-(гидроксиамино)-

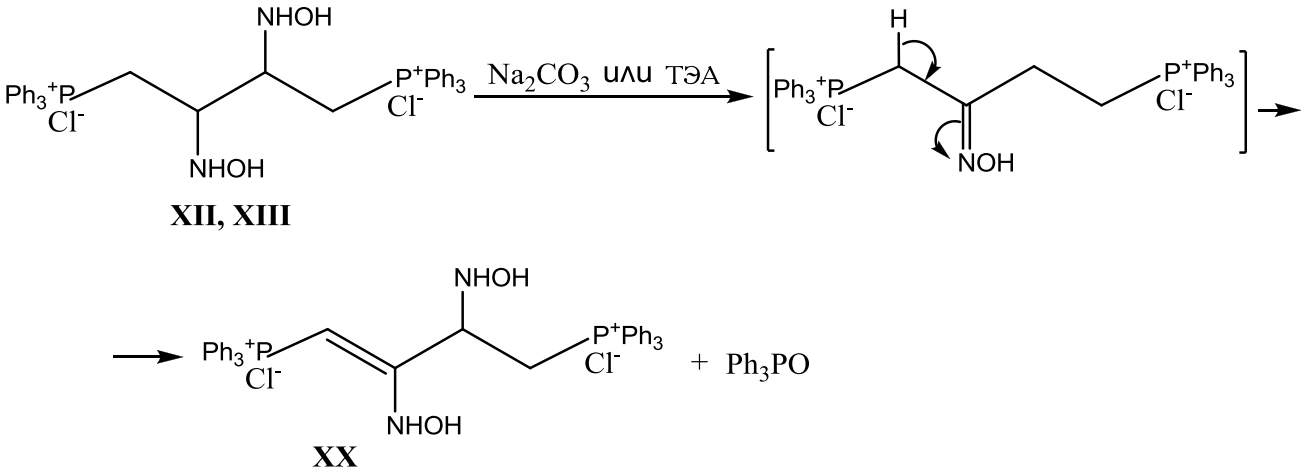
бутан-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)хлорида **XIX,** кипячением в метаноле. Однако вместо ожидаемого самостоятельного дегидрирования соли **XIX** имели место 1,2-расщепление и последующая прототропная изомеризация, приведшие к исходной бут-2-ендифосфониевой соли. Вполне возможно, что предполагаемому 1,2-расщеплению способствуют метоксильные анионы, получающиеся из метанола под действием триэтиламина.



Полученные данные свидетельствуют о большей легкости протекания 1,2-расщепления с анионизацией гидроксиаминогруппы по сравнению с самостоятельным дегидрированием в соли **XIX**.

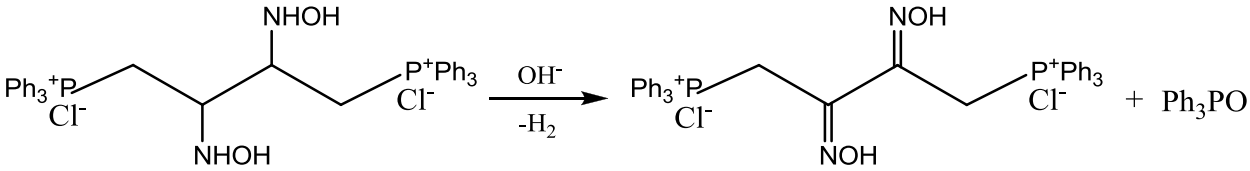
С целью получения бисфосфиноксида с 2,3-ди(гидроксиамино)бутан-1,4-диленовым общим радикалом из диастереомерной смеси солей **XII** и **XIII** нами был проведен мягкий щелочной гидролиз двумольным количеством карбоната натрия в хлороформе при 15 ^{0}C. Однако в результате проведенной реакции были получены трифенилфосфиноксид и монодегидрированный продукт – 2,3-ди(гидроксиамино)бут-1-ен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)хлорид (**XX**), идентифицированный данными элементного анализа, а также ^{1}H и ^{31}P ЯМР спектров. Сходные результаты были получены и в результате реакции, проведенной под действием триэтиламина в присутствии бензола. Тот же монодегидрированный продукт **XX** был получен щелочным гидролизом диастереомера

XII 4-х мольным избытком 10 %-ного водного раствора едкого натра в среде бензола с выходом 73.7 %.



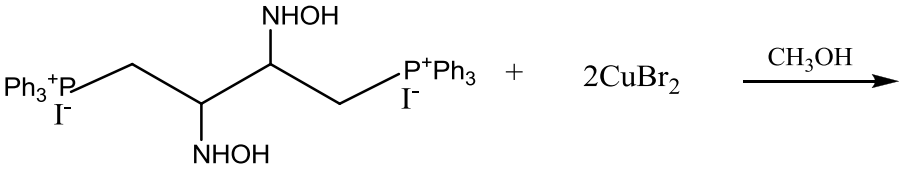
XII, XIII **XX**

Однако щелочной гидролиз диастереомера **XIII** привел к образованию продукта двойного дегидрирования – 2,3-ди(гидроксиимино)бутан-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)хлорида (**XXI**) и трифенилфосфиноксида с выходами 10 и 60 %, соответственно.

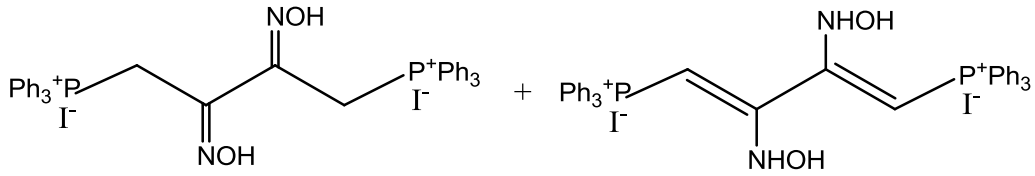


XIII **XXI**

Следует отметить, что йодистый аналог **XXII** бисоксима **XXI** наряду с продуктом его двойной прототропной изомеризации **XXIII** был получен из диастереомера **XV** в метаноле под действием $CuBr_2$ с общим выходом 65 % в соотношении изомеров ~1:4 [109].



XV



XXII **XXIII**

Структура соединения **XXII** установлена, наряду со спектрами ЯМР ^{1}H и ^{13}C, также с помощью РСА.

Рентгеноструктурное исследование. Для дифракционного эксперимента был отобран прозрачно белый кристалл размером 0.4×0.36×0.32 мм. Дифракционные измерения 4171 независимых отражений в области -12≤h≤12, -12≤k≤10, 0≤l≤16, $\theta_{макс}=30^0$ проведены на автодифрактометре “Enraf Nonius” CAD-4 (MoKα излучение (λ = 0.71073 Å), графитовый монохроматор), при комнатной температуре. Параметры триклинной элементарной ячейки измерены и уточнены по 22 рефлексам с 12.99<θ<15.89, равны *a*= 8.894(2)Å, *b*= 9.161(2)Å, *c*= 14.034(3)Å, *α= 106.87(3)*°, *β= 103.84(3)*°, *γ= 94.78(3)*°,*V*= 1048.1(5)Å^3. Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELXTL[n]. Систематические погашения однозначно определили пр.гр. P-1 (z = 1). Массив рефлексов содержал 4171 неэквивалентных рефлексов, из них 2752 наблюдаемых с *I*>2σ(*I*). Структура расшифрована прямыми методами, координаты атомов водорода определены по геометрическим расчетам и уточнены по модели наездника. Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов и изотропном – для атомов водорода, окончательный фактор расходимости *R*=0.044, *S*=1.00.

Структура молекулы соединения **XXII** представлена на рис. 1. Исследования показали, что в структуре имеется внутримолекулярная водородная связь между атомами O5-H5⋯Cl с длиной донорно-акцепторной связи 2.987(2)Å.

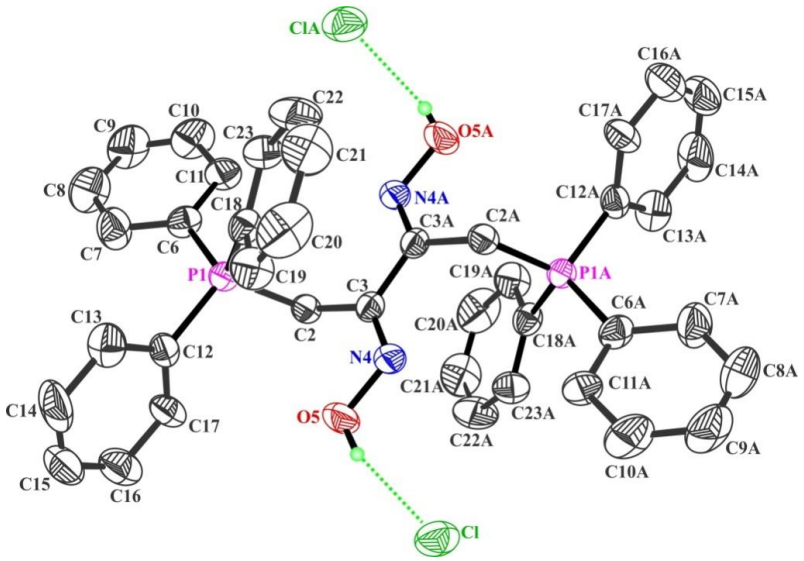
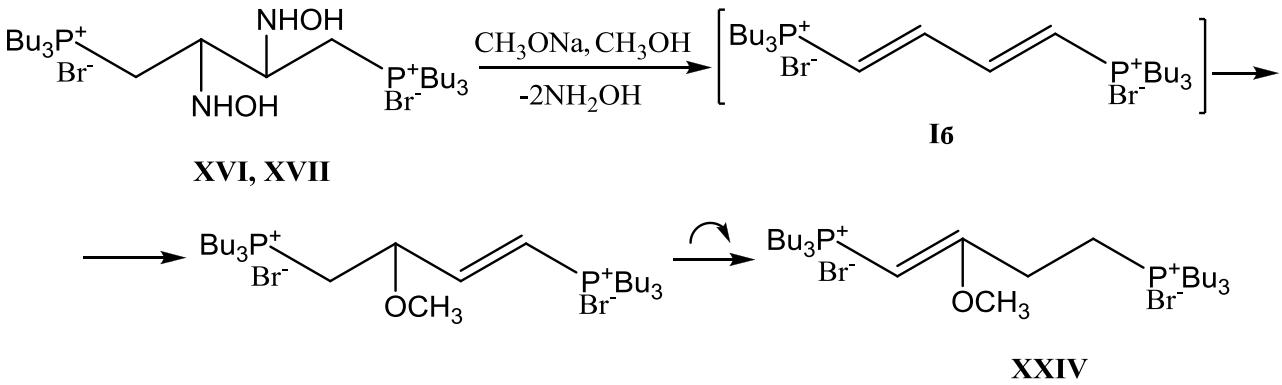


Рис. 1. Атомарная структура соединения **XXII**. Эллипсоиды анизотропных тепловых колебаний изображены с 50 % вероятностью.

Щелочной гидролиз диастереомерной смеси трибутилфосфониевых аналогов **XVI** и **XVII** 10 %-ным водным раствором едкого натра привел к образованию в качестве единственного фосфорного продукта реакции – трибутилфосфиноксида.

Попытка получить сходно построенное бисоксимное производное из диастереомерной смеси **XVI** и **XVII** под действием более сильного основания – метилата натрия в метаноле, не увенчалась успехом. В качестве основного продукта реакции был получен 2-метоксибут-1-ен-1,4-диилбис(трибутилфосфоний)бромид (**XXIV**) с выходом 68 %. Последний, по всей вероятности, получается в результате присоединения метилового спирта по одной из двойных связей соли **I6**, образовавшейся в результате двойного 1,2-элиминирования гидроксиламина в исходной соли **XVI, XVII** по схеме:

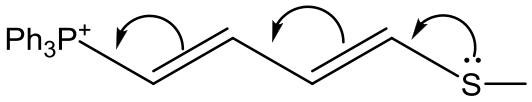


2.1.2. СЕРУ- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ НУКЛЕОФИЛЫ

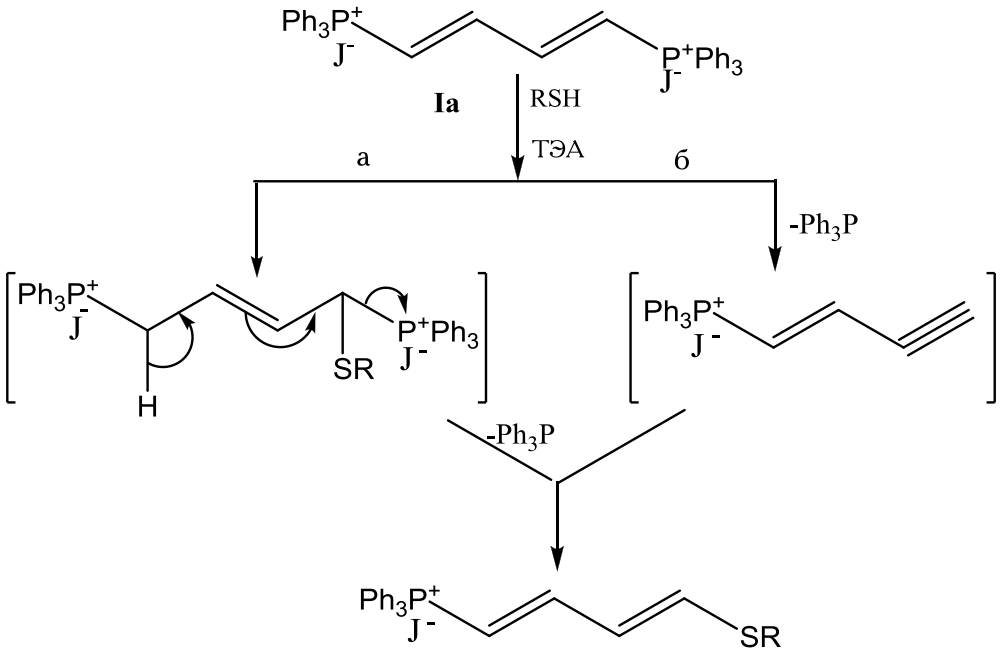
Насколько нам известно, до наших исследований в литературе практически отсутствовали сведения о трифенилфосфониевых солях, содержащих в боковой ненасыщенной цепи серусодержащий заместитель. В литературе мы нашли лишь одну работу, в которой описано получение 3-фенилсульфанилбута-1,3-диен-1-илтрифенилфосфониевого интермедиата, вовлеченного в реакцию Виттига [110]. Между тем тиолы, являющиеся простейшими по структуре органическими соединениями серы, играют важную роль в биохимии клетки и широко используются в органическом синтезе. Исходя из сказанного, на наш взгляд, представляло как практический, так и теоретический интерес вовлечение ряда алкантиолов во взаимодействие с основными обьектами наших исследований, 1,4-бисфосфониевыми солями **I**, **Ia** и **II**. В качестве алкантиолов были использованы этан-, *н*-бутан-, 2-метилбутантиолы и 2-сульфанилэтанол.

Исследования показали, что бута-1,3-диен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)йодид (**Ia**) легко реагирует с названными алкантиолами в хлороформном растворе в присутствии эквимольного количества триэтиламина с образованием, вместо ожидаемых продуктов присоединения по двойной связи, [(4-алкилсульфанил)бута-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфоний йодидов **XXV**- **XXVIII** [103,111,112]. Было также установлено, что, во-первых, реакция в отсутствие триэтиламина не имеет места, во-вторых, фосфониевая соль **Ia** не реагирует в выбранных условиях реакции с триэтиламином. Из сказанного было очевидно, что роль триэтиламина сводится к образованию из алкантиолов тиолят-анионов. Ранее в лаборатории фосфорорганических соединений ИОХ НАН РА была осуществлена подобная реакция фосфониевой соли **I** с избытком диалкиламинов, приводящая, соответственно, к [(4-диалкиламино)бута-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфоний хлоридам [113]. Однако, при планировании той же реакции с алкантиолами мы предполагали, что из-за относительно более выраженных нуклеофильных свойств тиолят-анионов по сравнению с генерированными из диалкиламинов амид-анионами может иметь место конкурентное нуклеофильное присоединение по α,β-ненасыщенной

связи. Возможно, наблюдающийся ход реакции обусловлен образованием продуктов реакции с более энергетически выгодной системой сопряженных связей.



Реакция представляется нам протекающей по одной из схем **а** и **б** аналогично предложенным для образования диалкиламинобутадиенфосфониевых солей в работе [113]. В частности, схема **а** включает в себя первоначальное 1,4-присоединение алкантиола по бутадиеновой системе связей соли **Ia и** последующее 1,4-расщепление. Согласно схеме **б** имеет место первоначальное β-расщепление исходной фосфониевой соли с образованием этинилвинилфосфониевого интермедиата.



XXV-XXVIII

XXV R = C_2H_5; **XXVI** R = C_4H_9; **XXVII** R = *трет*-C_5H_{11}; **XXVIII** R = CH_2CH_2OH.

В случае реакций с алкантиолами, на наш взгляд, кажется более вероятной схема **а**. Следует отметить, что в пользу схемы **а** свидетельствуют полученные Флитчем с сотр. экспериментальные данные по осуществленному 1,4-присоединению к бисфосфониевой соли **I**, 2-пирролкарбальдегид-аниона [114].

Структура соединения **XXV**, наряду со спектром ЯМР ^{1}H, установлена с помощью РСА.

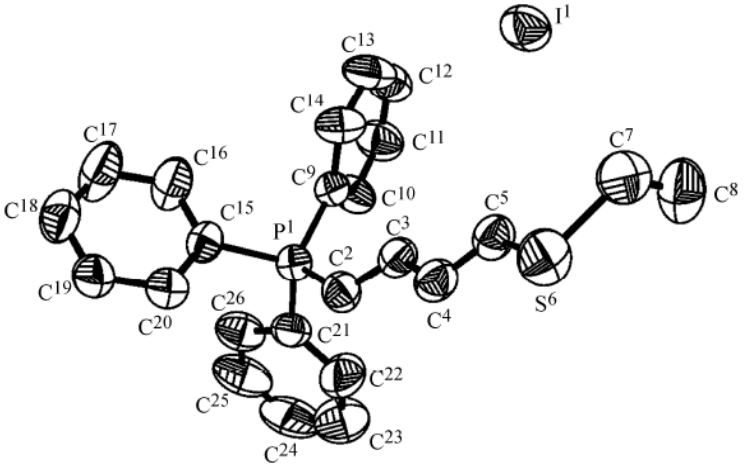


Рис. 2. Общий вид молекулы соединения **XXV**. Тепловые эллипсоиды изображены с 50 %-ной вероятностью.

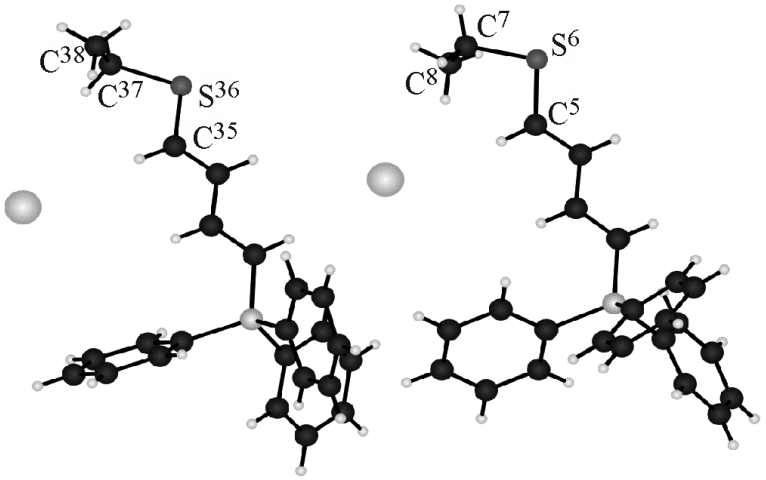


Рис. 3. Общий вид симметрично неэквивалентных молекул соединения **XXV** с различной конформацией этилсульфанильной группы.

Рентгеноструктурный анализ проведен на автоматическом дифрактометре Enraf Nonius CAD-4 при комнатной температуре (графитовый монохроматор, Mo*K*α-излучение, λ 0.71073 А,θ/2θ-сканирование). Учет поглощения проведен по экспериментальным кривым азимутального сканирования (*T*min0.39252, *T*max 0.46941) [115]. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL [116]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном прибли-

жении для неводородных атомов и в изотропном – для атомов водорода. Координаты атомов водорода определены геометрически и уточнены по модели *наездника*. Основные экспериментальные данные и кристаллографические характеристики приведены в табл. 1, а полные кристаллографические данные депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 955844).

Таблица 1.

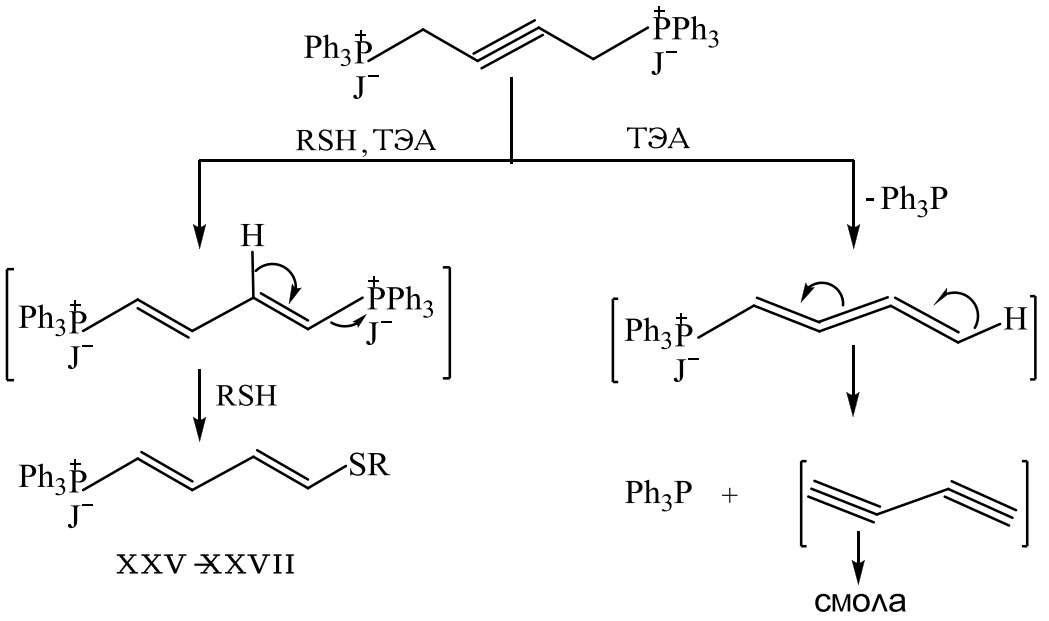
Основные кристаллографические *характеристики и* экспериментальные данные:

Формула	$C_{24}H_{24}PSI$
Молекулярная масса	502.36
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	P21/c
Z	8
a, b, c [Å]	17.989(4), 25.782(5), 10.133(2)
β[град.]	91.28(3)
V [Å^3]	4698.4(17)
Плотность(выч.) [г/см^3]	1.420
μ(MoKα) [мм$^{-1}$]	1.526
Область сканирования	-25≤h≤25; -36≤k≤0; 0≤l≤14
Число измеренных отражений (R_{int})	14384 (0.026)
Число наблюдаемых отражений с I≥2σ(I)	6945
Число уточняемых параметров	489
R1(I≥2σ(I)), wR_2	0.0548, 0.1524

Структура молекулы соединения **XXV** представлена на рис. 2. Результаты РСА показали, что в элементарной ячейке кристалла **XXV** в независимой части содержатся

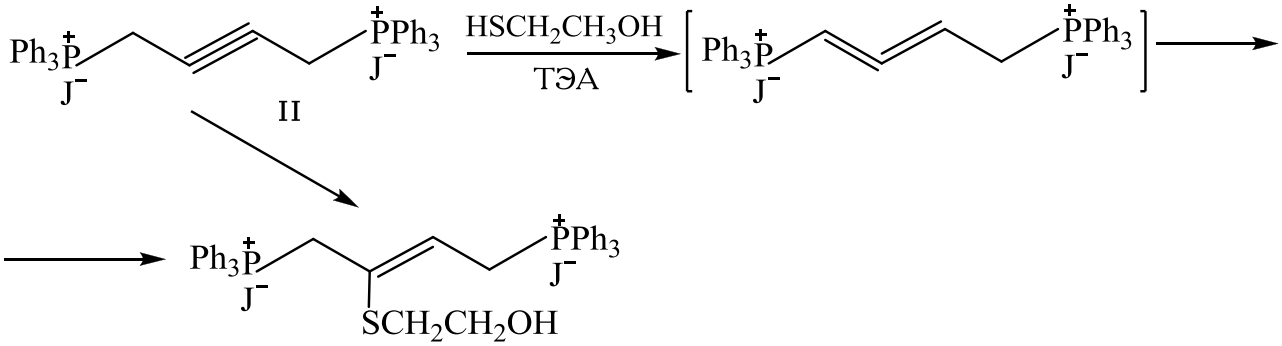
две молекулы исследуемого соединения. Различие между кристаллографически независимыми молекулами состоит в конформации конечной этилтиогруппы. В первой молекуле торсионный угол между атомами C5, S6, C7 и C8 составляет 68,477(19)°, а соответствующий торсионный угол (C35, S36, C37, C38) во второй молекуле - 78,232(18)° (рис. 3).

Как и следовало ожидать, образование наряду с трифенилфосфином [(4-алкилсульфанил)бута-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфоний йодидов **XXV**-**XXVII** наблюдалось и при взаимодействии бут-2-ин-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)йодида (**II**) с этан-, *н*-бутан- и 2-метилбутантиолами в присутствии триэтиламина, но с гораздо более низкими выходами [102]. Реакция сопровождалась значительным смолообразованием. Последние, по всей вероятности, также являются продуктами взаимодействия названных алкантиолов с диендифосфониевой солью **Ia**, образовавшейся в результате двойной прототропной изомеризации бутинилендифосфоний йодида **II.** Низкие выходы конечных продуктов, по-видимому, обусловлены параллельным протеканием в выбранных условиях реакции под действием триэтиламина 1,4-расщепления фосфониевой соли **II** в монофосфониевую соль с бутатриеновой системой связей. Последняя либо сама подвергается осмолению, либо трансформируется в легко полимеризующийся диацетилен.



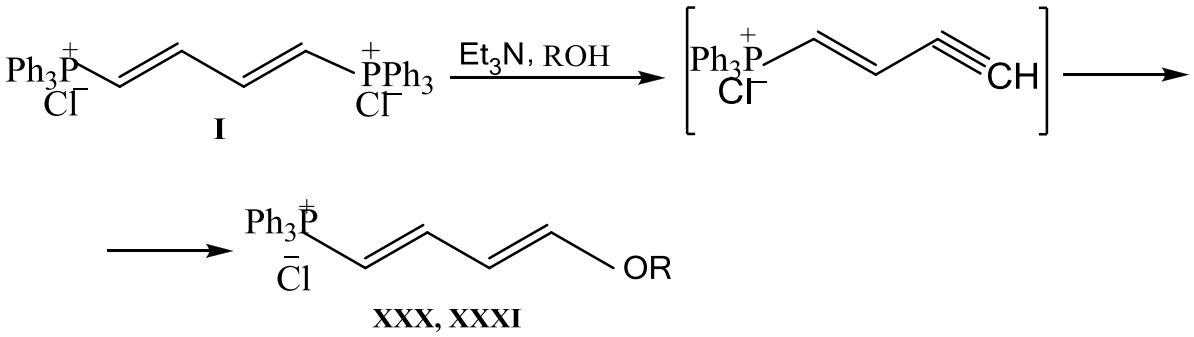
XXV R = C_2H_5, X = J; **XXVI** R = C_4H_9, X = Cl; **XXVII** R = *трет*-C_5H_{11}, X = Cl.

Неожиданная картина наблюдалась при переходе от приведенных алкантиолов к 2-сульфанилэтанолу. В результате проведенного взаимодействия последнего с бисфосфониевой солью **II** в хлороформно-метанольном растворе в присутствии эквимольного количества триэтиламина уже при температуре реакционной смеси +5 ^{0}C был получен продукт присоединения **XXIX** с выходом ~ 70 %. Реакцию можно представить протекающей по схеме, включающей в себя на первой стадии прототропную изомеризацию ацетиленовой группировки в алленовую, но не 1,3-диеновую, поскольку 1,3-диенбисфосфониевая соль **Ia** с 2-сульфанилэтанолом образует **[**4-(2-гидроксиэтилсульфанил)-бута-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфоний иодид (**XXVIII)**. Однако нами не исключается также непосредственное присоединение менее нуклеофильного 2-сульфанилэтанола по электрофильной ацетиленовой связи, как это имело место в работе [101].



XXIX

Аналогично фосфониевым солям **XXV**-**XXVIII** нам удалось синтезировать [(4-алкокси)бута-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфоний хлориды **XXX**, **XXXI** взаимодействием фосфониевой соли **I** с этиловым и пропиловым спиртами в присутствии триэтиламина, однако с выходами всего ~44 и 46 %, соответственно [117]. Обратно была получена непрореагировавшая исходная фосфониевая соль. Более низкие выходы целевых соединений обусловлены, по-видимому, большей стабильностью, и, в то же время, меньшей реакционноспособностью алкоксильных анионов.

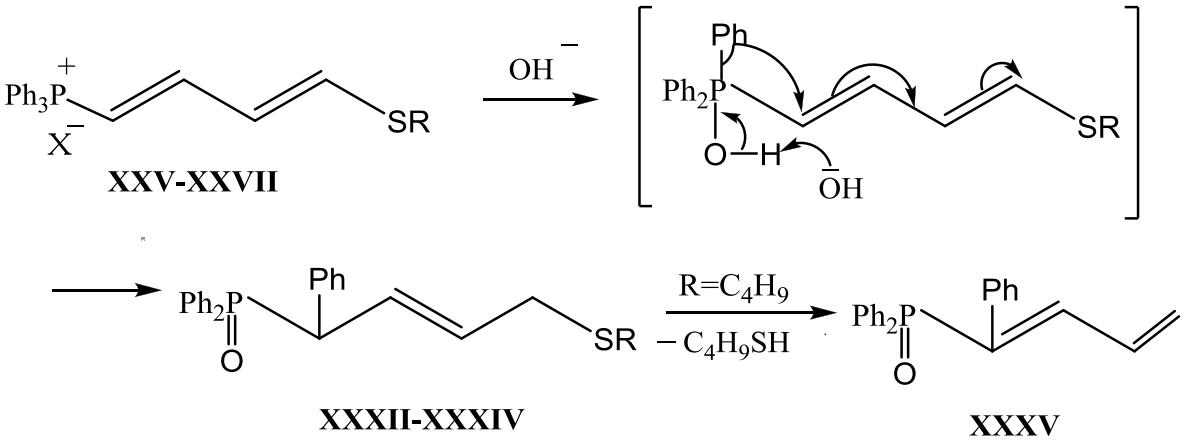


XXX R = C_2H_5; **XXXI** R = C_3H_7.

2.2. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА 4-ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ БУТА-1,3-ДИЕНТРИФЕНИЛФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

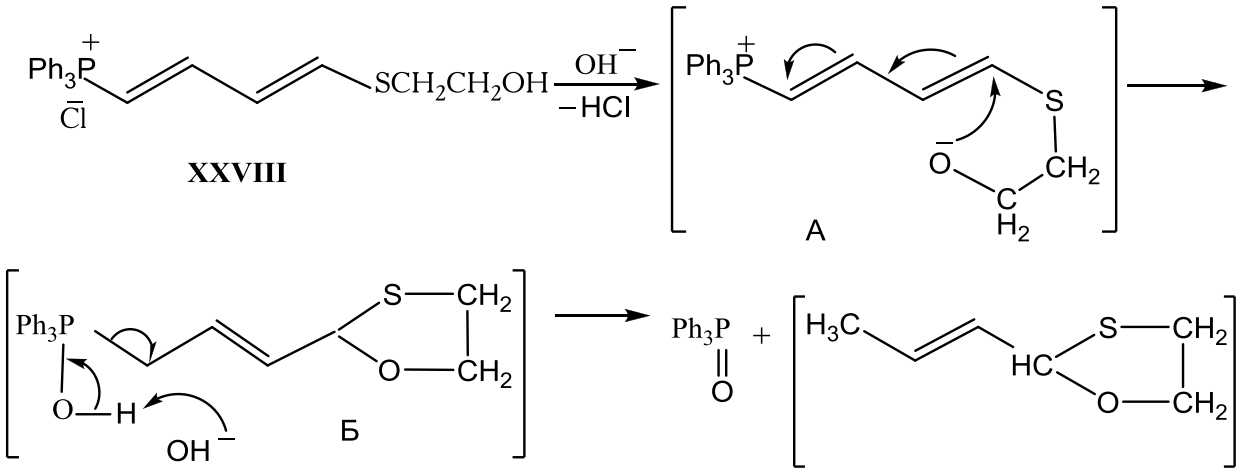
Синтезированные нами 4-S- и O-замещенные бута-1,3-диенилтрифенилфосфониевые соли наряду с ранее полученными N-замещенными аналогами, помимо самостоятельного интереса, представляли практический интерес в качестве реагентов, подлежащих изучению разнообразных трансформаций. К одной из интереснейших перегруппировок α,β-ненасыщенных трифенилфосфониевых солей можно отнести α-анионотропную фенильную миграцию под действием щелочи, сопровождающуюся протонированием β-углеродного атома винильной группы. Исходя из сказанного нами в первую очередь был проведен щелочной гидролиз фосфониевых солей **XXV**-**XXVII** под действием 10-кратного избытка 25 %-ного водного раствора едкого натра при нагревании на кипящей водяной бане [117]. Следует отметить, что в указанных условиях впервые была осуществлена Брофи и др. названная перегруппировка в бута-1,3-диенилтрифенилфосфоний бромиде [118]. Как показали наши исследования, щелочной гидролиз фосфониевых солей **XXV** и **XXVII** приводит с выходами 68 и 77.6 %, соответственно, к дифенил(1-фенил-4-алкилсульфанилбут-2-енил)фосфиноксидам **XXXII** и **XXXIII**, являющимся продуктами α-анионотропной фенильной миграции. Следует отметить, что в случае соли **XXVI** наряду с перегруппированным фосфиноксидом **XXXIV** образуется и продукт 1,4-расщепления последнего – дифенил(1-фенилбута-1,3-диенил)-

фосфиноксид (**XXXV**). Аналогичная картина наблюдалась и при щелочном гидролизе той же фосфониевой соли под действием *трет*-бутилата калия в ТГФ уже при -5-10 ^{0}С.

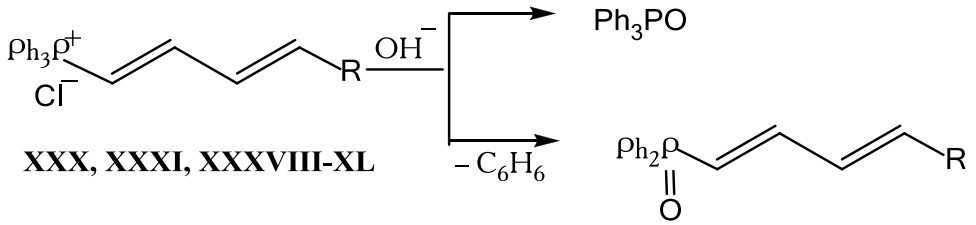


XXV, XXXII R = C_2H_5, X = J; **XXVII, XXXIII** R = *трет*-C_5H_{11}, X = Cl.
XXVI, XXXIV R = C_4H_9, X = Cl.

В отличие от фосфониевых солей **XXV-XXVII** неожиданная картина наблюдалась при переходе к сходно построенной фосфониевой соли **XXVIII**, содержащей при атоме серы 2-гидроксиэтильный заместитель. В качестве единственного фосфорсодержащего продукта щелочного гидролиза был получен трифенилфосфиноксид с выходом 82 %. Полученные данные трудно представить иначе, чем через промежуточное образование в щелочной среде О-фосфобетаина (А), трансформирующегося в условиях реакции в фосфониевую соль (Б) с легко анионизирующейся β,γ - непредельной группой по схеме:



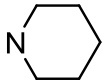
Далее с целью изучения влияния на ход реакции щелочного гидролиза природы функционального заместителя в δ-положении бута-1,3-диеновой системы связей трифенилфосфониевой соли по аналогии с [4-(алкилсульфанил)бута-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфониевыми солями в тех же условиях был проведен щелочной гидролиз [4-(алкокси)бута-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфоний хлоридов **XXX, XXXI**. В качестве основного продукта реакции был выделен трифенилфосфиноксид наряду с незначительными количествами продуктов щелочного гидролиза, сопровождающегося анионизацией фенильной группы - дифенил(4-алкоксибута-1,3-диенил)фосфиноксидов **XXXVI**, **XXXVII**. Аналогичная картина наблюдалась и при щелочном гидролизе в тех же условиях синтезированных по методике [113] [4-(диалкиламино)бута-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфониевых солей **XXXVIII-XL**, приведшем наряду с превалирующим количеством трифенилфосфиноксида к соответствующим дифенилфосфорильным соединениям с 4-диалкиламинобута-1,3-диенильной группой **XLI-XLIII** с низкими выходами. Образование фосфиноксидов **XXXVI**, **XXXVII, XLI-XLIII** из сходно построенных трифенилфосфониевых солей **XXX, XXXI**, **XXXVIII-XL** представляется протекающим по схеме общепринятого тримолекулярного механизма щелочного гидролиза, включающей в себя анионизацию фенильной группы в интермедиате с пятиковалентным атомом фосфора:



XXX, XXXI, XXXVIII-XL

XXXVI, XXXVII, XLI-XLIII

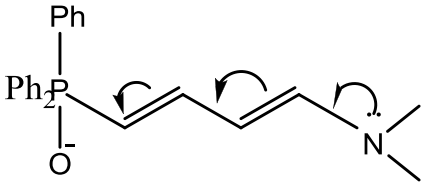
XXX, XXXVI $R = OC_2H_5$; **XXXI, XXXVII** $R = OC_3H_7$; **XXXVIII, XLI** $R = N(C_2H_5)_2$.

XXXIX, XLII $R = N(C_3H_7)_2$; **XL, XLIII** R = 

.

Такое различие в поведении 4-S- **XXV-XXVII,** -N- **XXXVIII-XL** и -O- **XXX, XXXI** замещенных бута-1,3-диенилтрифенилфосфониевых солей в реакции щелочного гидролиза, по всей вероятности, вызвано большей степенью резонирования неподеленной элек-

тронной пары на атоме азота и, в меньшей степени, на атоме кислорода, по сравнению с серой, с π-электронной сопряженной системой связей, препятствующей миграции фенильного аниона в пятиковалентном фосфорном интермедиате.



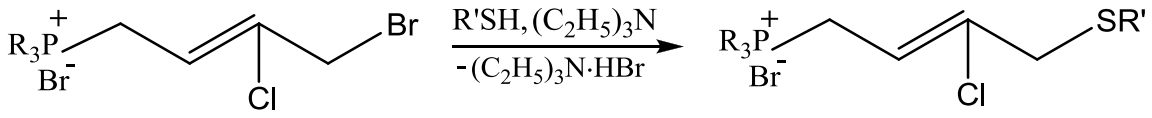
В пользу этого предположения свидетельствует величина хим.сдвига α-водородных атомов в 4-S-алкилбута-1,3-диенилфосфониевых солях в более слабом поле (δ~7.1 м.д.), в то время как в сходно построенных 4-N-диалкилбута-1,3-диенилфосфониевых солях α-протоны проявляются в более сильном поле (δ~5.7 м.д.). С другой стороны, в результате этого же процесса происходит гидролиз, сопровождающийся анионизацией образовавшейся β,γ-непредельной группы, вследствие чего и образуется парный трифенилфосфиноксид, как это имеет место при щелочном гидролизе фосфониевой соли **XXVIII**. Следует отметить, что, к сожалению, парный с трифенилфосфиноксидом бесфосфорный продукт реакции при щелочном гидролизе фосфониевых солей **XXVIII**, **XXX, XXXI** и **XXXVIII-XL** нам не удалось выделить и идентифицировать.

Из вышеизложенного можно заключить, что в то время как наличие в δ-положении бута-1,3-диеновой группы в трифенилфосфониевых солях алкилтиогруппы не препятствует протеканию анионотропной фенильной миграции, в сходно построенных диалкиламино- и алкоксибута-1,3-диенфосфониевых солях она практически не имеет места.

2.3. I. СИНТЕЗ 4-S- И –N-ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ 3-ХЛОРБУТ-2-ЕНИЛ- ТРИБУТИЛ-, ТРИПРОПИЛ- И ТРИФЕНИЛФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ II. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ БРОМИРОВАНИЕ БРОМОМ ТРИАЛКИЛ-3-ХЛОРБУТА-1,3-ДИЕНФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

В качестве обьектов исследований нами были выбраны также генетически связанные с бисфосфониевыми солями с 1,4-бута-1,3-диениленовым общим радикалом синтезированные на базе хлоропрена 1,4-бисфосфониевые соли с 2-хлорбут-2-ениле-

новым общим радикалом, а также их монофосфониевые аналоги – трифенил-, трипропил- и трибутилфосфониевые соли с 4-бром-3-хлорбут-2-енильным радикалом. Последние, содержащие в молекуле чрезвычайно реакционноспособный атом брома, представляли, на наш взгляд, потенциальный практический интерес с точки зрения реалиизации их функционализации. И, действительно, исследования показали, что как 4-бром-3-хлорбут-2-енил-трифенил- (**XLIV**), так и -трибутилфосфоний (**XLV**) бромиды легко реагируют уже при комнатной температуре с алкантиолами в присутствии стехиометрического количества триэтиламина с образованием соответствующих 4-алкилсульфанилпроизводных трифенил- и трибутилфосфониевых солей **XLVI-LI** с хорошими выходами [119]. Специально поставленным опытом показано, что в отсутствие триэтиламина реакции не имеют места. Образование фосфониевых солей **XLVI-LI** представляется нам протекающим по схеме нуклеофильного замещения атома брома в фосфониевых солях **XLIV** и **XLV** генерируемыми из алкантиолов под действием триэтиламина тиолят-анионами.



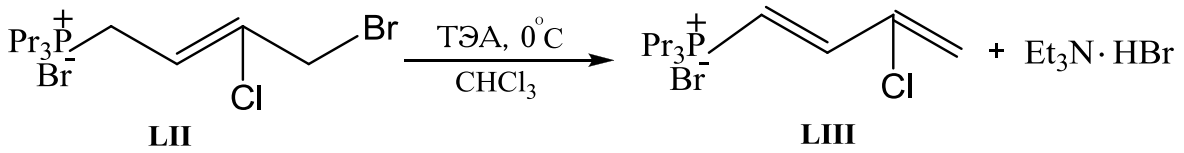
XLIV, XLV **XLVI-LI**

XLIV R = C_6H_5; **XLV** R = C_4H_9; **XLVI** R = C_6H_5, R' = CH_2CH_2OH;
XLVII R = C_6H_5, R' = C_2H_5; **XLVIII** R = C_6H_5, R' = *трет*-C_5H_{11};
XLIX R = C_4H_9, R' = CH_2CH_2OH; **L** R = C_4H_9, R' = C_2H_5; **LI** R = C_4H_9, R' = *трет*-C_5H_{11}.

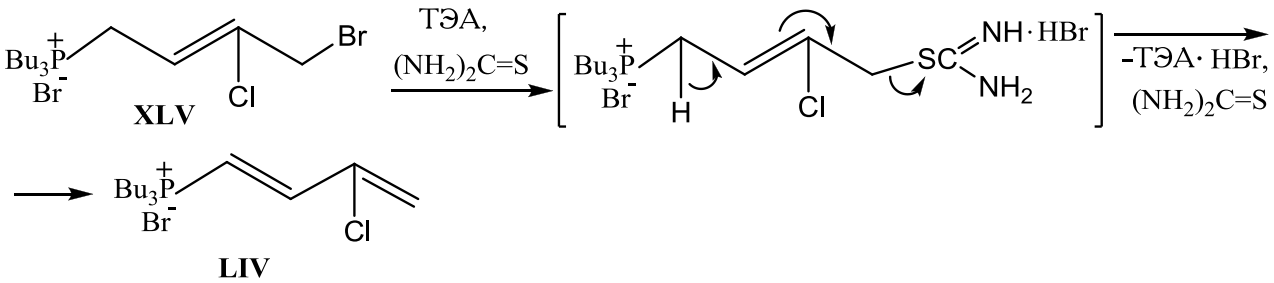
Следует отметить, что в ИК спектрах синтезированных 4-S-функционально замещенных 3-хлорбут-2-енилфосфониевых солей наблюдаются заниженные на 20-30 $см^{-1}$ частоты поглощения CH=CCl - двойных связей по сравнению с CH=CH-связями, что обусловлено, по-видимому, отрицательным индукционным эффектом атома хлора при двойной связи.

Теоретически не исключалась возможность образования солей **XLVI-LI** по схеме, включающей в себя последовательные стадии 1,4-расщепления фосфониевых солей **XLIV**, **XLV** в соответствующие фосфониевые интермедиаты с 3-хлорбута-1,3-диеновой

группировкой и присоединения алкантиолов. Однако нами экспериментально показано на примере синтезированного из 4-бром-3-хлорбут-2-енилтрипропилфосфоний бромида (**LII**) действием триэтиламина в хлороформе при 0^0С по аналогии с ранее полученным трибутильным аналогом [120] 3-хлорбута-1,3-диенилтрипропилфосфоний бромида (**LIII**), что в отсутствие триэтиламина последний не присоединяет алкантиолы.



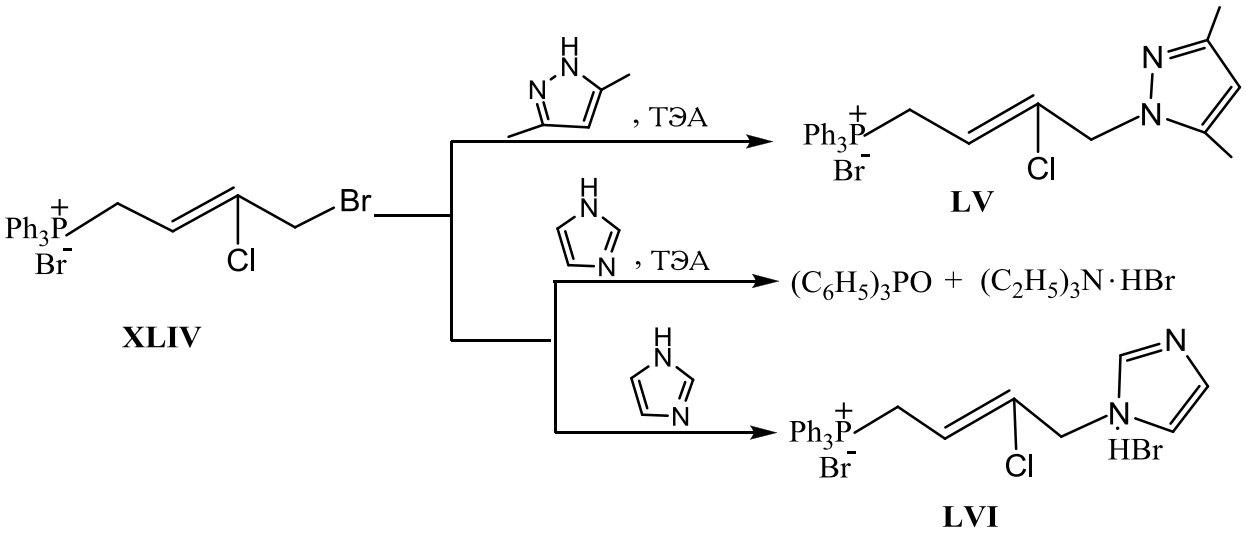
С целью получения сходно построенного δ-тиоурониевого производного из трибутилфосфониевой соли **XLV** последняя была вовлечена в реакцию с тиомочевиной в присутствии триэтиламина [119], приведшую к образованию в результате 1,4-расщепления – 3-хлорбута-1,3-диентрибутилфосфоний бромида (**LIV**). Теоретически не исключается возможность образования фосфониевой соли **LIV** из ожидаемого тиоурониевого интермедиата по схеме:



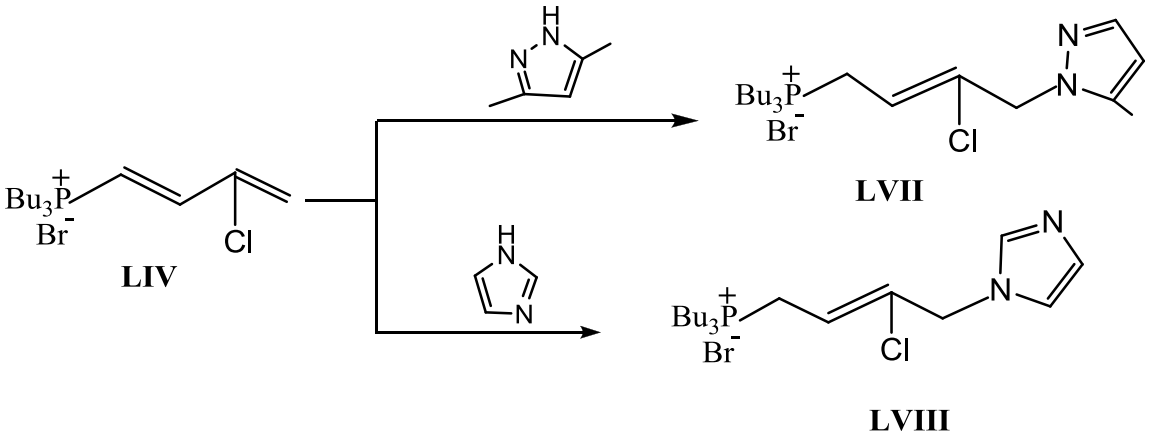
Далее с целью получения смешанных фосфониосульфониевых солей была сделана попытка S-алкилирования синтезированных нами фосфониевых солей **XLVI-LI** такими реакционноспособными электрофилами, как аллил- и пропаргилбромиды. Однако, поставленные опыты не увенчались успехом, по-видимому, из-за сильной пассивации двухвалентного атома серы электроотрицательным фосфониевым фрагментом.

Сходно с фосфониевыми солями **XLVI-LI** нам удалось осуществить также синтез 3-хлор-4-N-(3,5-диметилпиразоло)бут-2-енилтрифенилфосфоний бромида **LV** взаимодействием фосфониевой соли **XLIV** с 3,5-диметилпиразолом в присутствии триэтиламина. Однако, при использовании в качестве реагента в той же реакции имидазола вместо

ожидаемого продукта нуклеофильного замещения были получены лишь трифенилфосфиноксид и триэтиламин бромгидрат, образовавшиеся, по всей вероятности, вследствие нуклеофильной атаки амина по положительно заряженному атому фосфора соли **XLIV** с последующей фрагментацией предполагаемого интермедиата с пятиковалентным атомом фосфора. Однако нам удалось получить бромгидрат имидазольного производного **LVI** взаимодействием фосфониевой соли **XLIV** с имидазолом в отсутствие триэтиламина.

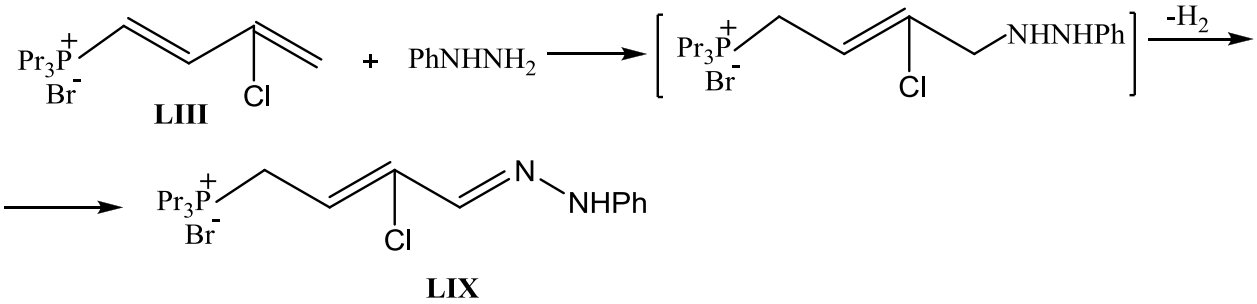


Трибутильные аналоги фосфониевых солей **LV** и **LVI** с пиразольным и имидазольным циклами **LVII** и **LVIII** нами синтезированы с помощью реакций нуклеофильного присоединения азотистых нуклеофилов к 3-хлорбута-1,3-диенилтрибутилфосфоний бромиду (**LIV**).



Ранее было установлено, что трибутилфосфониевая соль **LIV** легко реагирует с фенилгидразином с образованием продукта 1,4-присоединения, подвергающегося в про-

цессе реакции самостоятельному дегидрированию [121]. Нами осуществлена та же реакция с 3-хлорбута-1,3-диенилтрипропилфосфоний бромидом (**LIII**), приведшая к соответствующему фенилгидразоновому производному **LIX**.



Были изучены также реакции фосфонивой соли **LIII** и с рядом других NH- и CH-нуклеофилов, как, например, незамещенный гидразин, гидроксиламин, ацетилацетон. Во всех случаях в ЯМР ^{1}H спектрах полученных соединений наблюдаются наряду с другими неизвестными характерные сигналы ожидаемых аддуктов, однако, к сожалению, выделить и идентифицировать их в чистом виде не удалось.

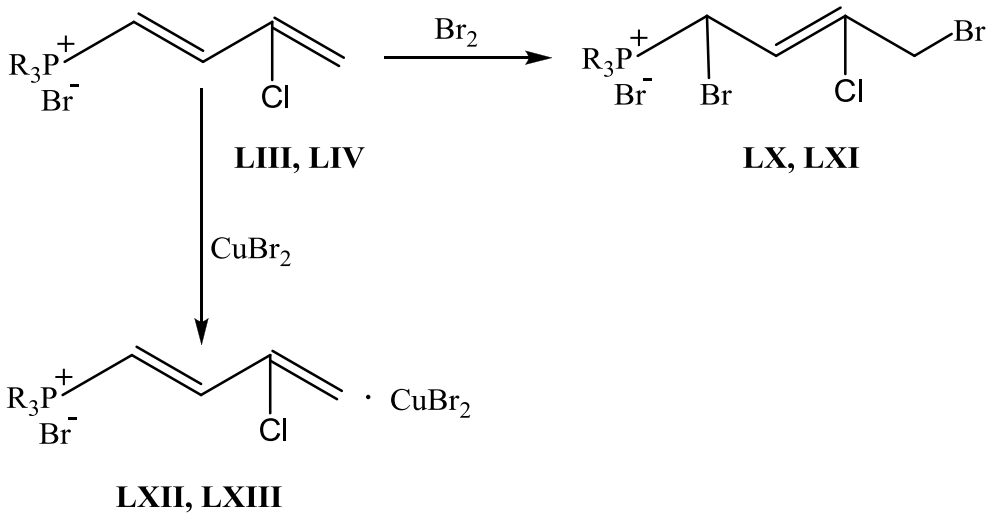
Произвольно выбранные нами соединения **XLVI**, **L** и **LV** испытывались на антибактериальную активность по методике [122] при бактериальной нагрузке 20 млн. микробных тел на 1 *мл* среды. В опытах использовались грамположительные стафилококки (Staphylococcus aurens 209p, 1) и грамотрицательные палочки (Sh. Flexneri 6858, E. Coli 0.55). Растворы соединений и контрольного препарата готовились в ДМСО в разведении 1:20. На чашках Петри с посевами вышеуказанных штаммов микроорганизмов наносились растворы испытуемых веществ в обьеме 0.1 *мл*. Учет результатов проводился по диаметру (d, *мм*) зон отсутствия роста микроорганизмов на месте нанесения веществ после суточного выращивания тест-культур в термостате при 37 ^{0}C. В качестве положительного контроля использовался лекарственный препарат фуразолидон [123].

В результате проведенных исследований выявлена высокая антибактериальная активность испытуемых веществ в отношении стафилококков и дизентерийной палочки в зоне диаметром 28-31 *мм*, несколько превосходящая активность фуразолидона (d = 23-

25 *мм*), а относительно кишечной палочки (E. Coli 0.55) – умеренная активность (d = 15-17 *мм*).

Следует отметить, что в отличие от ненасыщенных аммониевых солей в литературе практически отсутствуют данные по реакциям электрофильного присоединения, в частности, галогенирования, гидрогалогенирования и др. α,β-ненасыщенных фосфониевых солей, что обьясняется, по-видимому, наличием большого d-орбитального резонанса, способствующего реакциям нуклеофильного присоединения. В литературе мы нашли лишь одно сообщение Кюха и Грейсона, посвященное бромированию трибутилвинилфосфоний бромида молекулярным бромом [41]. Однако, к сожалению, в экспериментальной части нет никаких аргументированных данных относительно структуры конечного продукта. Позднее в лаборатории фосфорорганических соединений ИОХ НАН РА была установлена на примерах трифенилаллилфосфоний бромида, а также 1,4-бисфосфониевых солей с 1,3-диениленовым общим радикалом полная инертность двойных связей по отношению к молекулярному брому. В обоих случаях в результате проведенных реакций атака брома направляется на галоидные анионы, вследствие чего образуются фосфониевые соли с комплексными анионами Br_3^- [124].

В отличие от вышесказанного, наши последующие исследования показали, что трипропил- и трибутилфосфониевые соли **LIII** и **LIV** с 3-хлорбута-1,3-диеновой группировкой легко подвергаются бромированию молекулярным бромом при температуре -5 ^{0}C в хлороформе с образованием продуктов 1,4-присоединения **LX** и **LXI**, соответственно. Взаимодействием же фосфониевых солей **LIII**, **LIV** с $CuBr_2$ в метанольном растворе нами получены металлокомплексные соединения **LXII**, **LXIII**, в УФ спектрах которых имеются характерные поглощения при λ_{max}/*нм* 345 и 350, соответственно.



LIII, LX, LXII $R = C_3H_7$; **LIV, LXI, LXIII** $R = C_4H_9$.

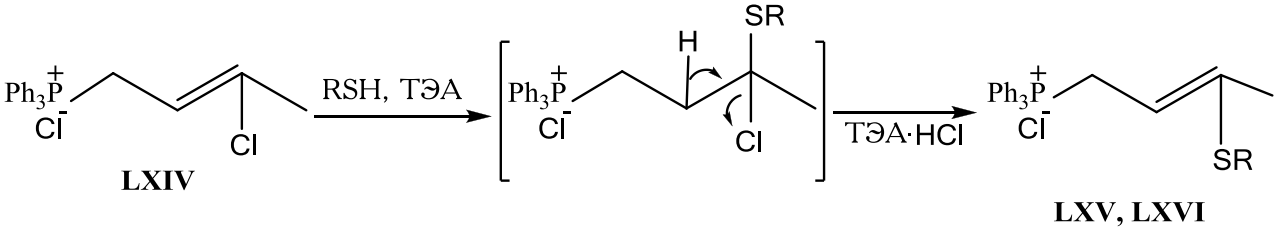
2.4. НЕОБЫЧНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ХЛОРА У ВИНИЛЬНОГО АТОМА УГЛЕРОДА ТИОЛЯТ-АНИОНАМИ В ХЛОРИДЕ 3-ХЛОРБУТ-2-ЕНИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ

Интересные данные были получены нами при изучении как геометрии, так и реакции с тиолят-анионами 3-хлорбут-2-енилтрифенилфосфоний хлорида **LXIV**, синтезированного взаимодействием 1,3-дихлорбут-2-ена с трифенилфосфином [125]. Нетрудно заметить, что соль **LXIV** формально представляет собой продукт восстановления трифенильного аналога исследуемой нами фосфониевой соли **LIII**. Согласно данным проведенных ЯМР ^{1}H, ^{31}P и NOEZY исследований фосфониевая соль **LXIV** представляет собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров в процентном соотношении 70:30 [126]. Насколько нам известно, в литературе отсутствуют какие-либо данные относительно реакций нуклеофильного присоединения по β,γ-непредельной связи в четвертичных фосфониевых солях. Однако, имеющиеся в литературе данные о протекании щелочного гидролиза соли **LXIV** [125], сопровождающегося анионизацией исключительно 3-хлорбут-2-енильной группы, косвенно свидетельствуют о превалирующем действии отрицательного индукционного эффекта атома хлора в хлорви-

нильной группе, вследствие чего углерод, связанный с атомом хлора, может быть подвержен атаке нуклеофила.

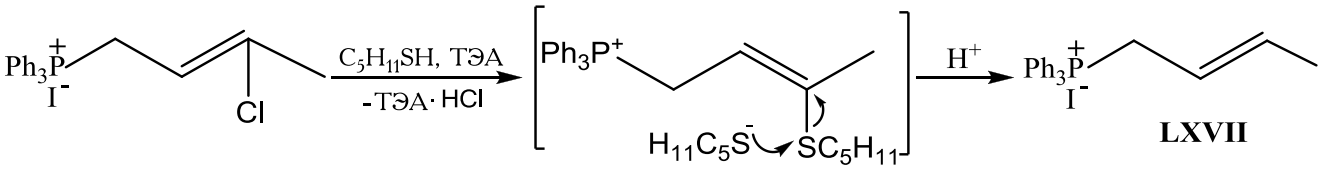
В качестве алкантиолов нами использованы теоретически обладающие относительно высокой нуклеофильностью этан-, бутан- и 2-метилбутантиолы. Первая же попытка вовлечь в реакцию с солью **LXIV** бутантиол в кипящем ацетонитриле в запаянной ампуле не увенчалась успехом. Однако в результате реакции имела место исчерпывающая трансформация мажорного *цис*-изомера в *транс*-изомер соли **LXIV**. Проведением той же реакции соли **LXIV** с этан- и бутантиолами в присутствии стехиометрических количеств триэтиламина неожиданным образом были получены продукты замещения хлора при двойной связи на алкилтиогруппу – 3-этил- и -бутилсульфанилбут-2-енилтрифенилфосфоний хлориды (**LXV**, **LXVI)** с выходами 46.2 и 60.5 %, соответственно [126].

Образование фосфониевых солей **LXV** и **LXVI** представляется протекающим через последовательные стадии присоединения алкантиолов и отщепления хлористого водорода.



LXV R = C_2H_5; **LXVI** R = C_4H_9.

Неожиданным образом из продуктов реакции иодистого аналога соли **LXIV** с 2-метилбутантиолом нами был выделен и идентифицирован продукт восстановления исходной соли – бут-2-енилтрифенилфосфоний иодид (**LXVII)**. Последний образуется, по-видимому, с участием двух молекул 2-метилбутантиола по схеме, предложенной Бегтрапом для 4-метилтио-1,2,3-триазолиевых солей [127].



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{31}P регистрировали на спектрометре «Varian Mercury-300» с рабочей частотой 300.077, 121.47 и 75.46 *МГц* на ядрах ^{1}H, ^{31}P и ^{13}C, соответственно, при температуре 303^{0} К, используя в качестве растворителя DMSO-d_6-CCl_4 (1:3). Химические сдвиги приведены относительно ТМС в качестве внутреннего стандарта для спектров ЯМР ^{1}H, ^{13}C и сигнала ортофосфорной кислоты для спектров ЯМР ^{31}P. РСА проводили на автодифрактометре «Enraf Nonius» CAD-4, а ТСХ– на пластинках Silufol UV-254, проявитель - пары йода. ИК и УФ спектры снимали на приборах Specord IR -75 и М-40, соответственно.

Использованные растворители (диэтиловый эфир, бензол, метанол, этанол, гексан, этилацетат, изопропанол, хлороформ и т.д.) очищены и абсолютизированы по известным методикам [128].

СИНТЕЗ ИСХОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Трибутилфосфин [129], трифенил- и трибутил-3-хлор-4-бромбут-2-енилфосфоний бромиды [130], 1,4-бис(трифенилфосфоний)бут-2-ендихлорид [131], бута-1,3-диен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)хлорид и -йодид [98-99], бута-1,3-диен-1,4-диилбис(трибутилфосфоний)бромид [132], бут-2-ин-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)йодид [98] получены по прописям.

ОСОБЕННОСТИ РЕАГИРОВАНИЯ БУТ-2-ИН- И БУТА-1,3-ДИЕН-1,4-ДИИЛ-БИС(ТРИФЕНИЛФОСФОНИЙ)ГАЛОГЕНИДОВ С А-Н СОЕДИНЕНИЯМИ

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ НУКЛЕОФИЛЫ

3-N-Бензилгидразинобут-1-ен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)иодид (III)

К раствору 1.0 *г* (1.2 *ммоля*) 1,3-диен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)йодида (**Ia**) в 15 *мл* хлороформа при температуре 0 ^{0}C прибавили 0.3 *г* (2.4 *ммоля*) бензилгидразина. Температуру реакционной смеси поддерживали в течение 4 *ч* и затем довели до комнатной и промыли водой. Органический слой высушили над $CaCl_2$ и растворитель удалили в вакууме. Остаток промыли абс. эфиром, затем абс. бензолом и сушили в вакууме. Перекристаллизацией из смеси этилацетат:*изо*-пропанол (4:1) получили 0.78 *г* (68.6 %) соли **III** с т.пл. 165-168 ^{0}C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д.,*Гц*): 3.0-3.12 м (4H, N<u>H</u>N<u>H</u>C<u>H</u>$_2$Ph); 3.6-3.72 м (1H, C<u>H</u>NH); 3.98 д.д.д [1H, $P^+C(H_a)H_b$, J_1 15.6, J_2 11.5, J_3 6.2]; 4.62 д.д.д [1H, $P^+CH_a(H_b)$, J_1 15.6, J_2 13.5, J_3 6.2]; 6.52-6.71 м (1H, P^+CH=C<u>H</u>); 7.04-7.4 м (5H, CH$_2$<u>Ph</u>); 7.56 д.д (1H, P^+C<u>H</u>=CH, J_1 24.4, J_2 14.8); 7.62- 7.98 м (30H, Ph_3P^+).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 22.76 с; 28.21 с.

Найдено, %: P 6.38; J^- 27.01. $C_{47}H_{44}J_2N_2P_2$. Вычислено, %: P 6.51; J^- 26.68.

2-N-Бензилгидразонобутан-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)иодид (IV)

Смесь 1.0 *г* (1.1 *ммоля*) соли **III** и 0.11 *г* (1.1 *ммоля*) триэтиламина в 10 *мл* хлороформа перемешивали при комнатной температуре в течение 12 *ч*, растворитель удалили в вакууме, остаток промыли абс. эфиром, затем абс. бензолом и сушили в вакууме. Перекристаллизацией из смеси этилацетат:*изо*-пропанол (4:1) получили 0.76 *г* (66.7 %) соли **IV** с т.пл. 204-207 ^{0}C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д.,*Гц*): 2.65-2.77 м (2H, P^+CH_2C<u>H</u>$_2$); 3.67 д (2H, C<u>H</u>$_2$Ph, *J* 1.3);

4.23-4.39 м (2H, $P^+C\underline{H}_2CH_2$); 5.37 д (2H, $P^+C\underline{H}_2C$=, *J* 14.3); 6.69 уш.с (1H, $N\underline{H}CH_2Ph$); 6.81-6.9 м (2H, 2,6-H, Ph); 7.11-7.18 м (3H, 4-H и 3,5-H, Ph); 7.54-8.0 м (30H, Ph_3P^+).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 28.23 с; 30.12 с.

Найдено, %: P 6.79; J^- 26.92. $C_{47}H_{44}J_2N_2P_2$. Вычислено, %: P 6.51; J^-26.68.

Взаимодействие бут-2-ин-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)йодида (II) с бензилгидразином

К 15 *мл* хлороформно-метанольного раствора 1.0 *г* (1.2 *ммоля*) соли **II** прибавили 0.15 *г* (1.2 *ммоля*) бензилгидразина при температуре +5 ^{0}C. Температуру реакционной смеси поддерживали при перемешивании в течение 8 *ч* и затем довели до комнатной и промыли водой. Органический слой высушили над $CaCl_2$ и растворитель удалили в вакууме. Остаток промыли абс. эфиром, затем абс. бензолом и высушили в вакууме. Получили 0.62 *г* (55.1 %) смеси соединения **IV** и 2-N-бензилгидразинобут-1-ен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)иодида (**V**) в соотношении 1:1.

Спектр ЯМР ^1H **V** (δ, м.д.,*Гц*): 3.07-3.18 м (2H, $P^+CH_2C\underline{H}_2$); 4.05 с (2H, $C\underline{H}_2Ph$); 4.41-4.59 м (2H, $P^+C\underline{H}_2CH_2$); 4.72 уш. с (2H, $N\underline{H}N\underline{H}CH_2Ph$); 7.19-7.24 м (6H, $P^+C\underline{H}$=, $CH_2\underline{Ph}$); 7.64-8.1 м (30H, Ph_3P^+).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 18.91 с; 30.8 с.

Найдено, %: P 6.35; J^- 27.12. $C_{47}H_{44}J_2N_2P_2$. Вычислено, %: P 6.51; J^- 26.68.

Взаимодействие фосфониевой соли II с фенилгидразином

Смесь 1.0 *г* (1.2 *ммоля*) соли **II** и 0.26 *г* (2.4 *ммоля*) фенилгидразина в 15 *мл* хлороформа кипятили в течение 12 *ч* . Реакционную смесь промыли водой, органический слой высушили над $CaCl_2$ и растворитель удалили в вакууме. Остаток промывали абс.эфиром, затем абс. бензолом и высушили в вакууме. Получили 0.62 *г* (55.1 %) смеси 2-фенилгидразонобутан- [104] и 2-фенилгидразинобут-2-ен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)иодидов (**VI**) и (**VII**) в соотношении 1:2.

Спектр ЯМР ^{1}H **VII** (δ, м.д.,*Гц*): 2.7-2.81 м (2H, $P^+CH_2C\underline{H}_2$); 4.2-4.35 м (2H, $P^+C\underline{H}_2CH_2$); 5.09 уш.с. (2H, N<u>H</u>N<u>H</u>Ph); 7.18-7.59м (6H, $P^+C\underline{H}$=, NHNH<u>Ph</u>); 7.6-8.05м (30H, Ph_3P^+).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 19.28 с ; 29.15 с.

Найдено, %: P 6.23; J^- 27.42. $C_{46}H_{42}I_2N_2P_2$. Вычислено, %: P 6.61; J^-27.09.

Взаимодействие бут-2-ин-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)бромида с 3,5-диметилпиразолом

Смесь 0.8 *г* (1.1 *ммоля*) бут-2-ин-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)бромида и 0.1 *г* (1.1 *ммоля*) 3,5-диметилпиразола в 15 *мл* хлороформа перемешивали при комнатной температуре в течение 9 *ч*. Хлороформ удалили в вакууме, остаток промыли абс. эфиром, затем абс. бензолом и высушили в вакууме. Получили 0.7 *г* (77.8 %) смеси 2-N-(3,5-диметилпиразоло)бут-1-ен- (**VIII**) и 2-N-(3,5-диметилпиразоло)бут-2-ен-1,4-диилбис-(трифенилфосфоний)бромидов (**IX**) в соотношении 1:4.

Спектр ЯМР ^{1}H **VIII** (δ, м.д.,Гц): 1.9 и 1.95 с (6H, $2CH_3$); 3.18-3.3 м (2H, $P^+CH_2C\underline{H}_2$); 4.27-4.48 м (2H, $P^+C\underline{H}_2CH_2$); 5.64 с (1H-пиразол); 6.31-6.4 м (1H, $P^+C\underline{H}$=); 7.56-7.98 м (30H, Ph_3P^+).

Спектр ЯМР ^{1}H **IX** (δ, м.д.,*Гц*): 1.79 и 1.84 с (6H, $2CH_3$); 5.12 д.д.д (2H, $P^+C\underline{H}_2CH$=, J_1 16.1, J_2 6.9, J_3 5.2); 5.4 д.д (2H, $P^+C\underline{H}_2C$=, J_1 15.3, J_2 2.4); 5.43 с (1H-пиразол); 5.52-5.63 м (1H, $P^+CH_2C\underline{H}$=); 7.56-7.98 м (30H, Ph_3P^+).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.,*Гц*): 26.41 и 27.09 д (J_{pp} 12.5).

Взаимодействие фосфониевой соли II с гидразином

К раствору 1.3 *г* (1.6 ммоля) соли **II** в 15 *мл* хлороформа при температуре 0 ^{0}C прибавили 0.17 *г* (3.2 *ммоля*) 60 %-ного водного раствора гидразина. Температуру реакционной смеси поддерживали в течение 4 *ч* и затем довели до комнатной и промыли водой. Органический слой высушили над $CaCl_2$ и растворитель удалили в вакууме. Остаток промыли абс. эфиром, затем абс. бензолом и сушили в вакууме. Дробной

перекристаллизацией из смеси этилацетат:*изо*-пропанол (4:1) получили 0.3 *г* (22 %) 2-гидразонобутан-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)йодида (**X**) с т.пл. 222-224 ^{0}C и 0.62 *г* (43.3%) 2,3-дигидразинобутан-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)иодида (**XI**).

Спектр ЯМР ^{1}H **X** (δ, м.д.,*Гц*): 2.52-2.64 м (2H, $P^+CH_2C\underline{H}_2$); 4.2-4.36 м (2H,$P^+C\underline{H}_2CH_2$); 5.34 д (2H, $P^+C\underline{H}_2C$=, *J* 14.2); 6.01 уш.с (2H, NNH_2); 7.6-7.98 м (30H, Ph_3P^+).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p,м.д.): 28.38 с; 30.15 с.

Найдено, %: P 6.83; J^- 29.72. $C_{40}H_{38}J_2N_2P_2$. Вычислено, %: P 7.19; J^- 29.47.

Спектр ЯМР ^{1}H **XI** (δ, м.д.,*Гц*): 1.3 и 1.58 уш.с (4H, $NHN\underline{H}_2$); 3.6-3.71 м (2H, $C\underline{H}N$); 3.83-4.0 м (4H, $P^+C\underline{H}_2CH$); 6.08 и 6.2 уш.с (2H, $N\underline{H}NH_2$); 7.4 -8.0 м (30H, Ph_3P^+).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 30.04 с; 30.21 с.

Найдено, %: P 6.61; J^- 28.78. $C_{40}H_{42}J_2N_4P_2$. Вычислено, %: P 6.94; J^-28.41.

2,3-Ди(гидроксиамино)бутан-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)хлорид (XII,XIII)

К раствору 2.0 *г* (3.1 *ммоля*) бута-1,3-диен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)хлорида (**I**) в 20 *мл* хлороформа, охлажденному ледяной баней до -2 ^{0}C, прилили заранее приготовленную суспензию 0.43 *г* (6.2 *ммоля*) гидроксиламин гидрохлорида и 0.63 *г* (6.2 *ммоля*) триэтиламина в 10 *мл* хлороформа. Реакционную смесь перемешивали 2 дня при комнатной температуре и обработали водой. Органический слой отделили, высушили над $MgSO_4$, отфильтровали и удалили растворитель в вакууме. Остаток промыли бензолом, абс. эфиром и высушили в вакууме. Получили 1.55 *г* (70,0 %) смеси диастереомеров **XII, XIII** в эквимольном соотношении. После растворения смеси соединений **XII** и **XIII** в ацетонитриле при комнатной температуре через несколько минут диастереомер **XII** выпал в осадок, а диастереомер **XIII** остался в растворе.

Спектр ЯМР ^{1}H диастереомера **XII** (δ, м.д., *Гц*): 3.41 м (2H, CHN); 4.06 д.д (4H, P^+CH_2, J_1 13.2, J_2 6.8); 6.17 д (2H, $N\underline{H}OH$, *J* 7.8); 7.6 с (2H, $NHO\underline{H}$); 7.65-8.0 м (30H, P^+Ph_3).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ_c, м.д., *Гц*): 21.83 д ($2CH_2$, *J* 52.2); 57.24 д.д (2CH, J_1 12.1, J_2 4.5); 119.42 д (3 x $1C_{Ph}$, *J* 86.8); 129.53 д (3 x 3.5-C_{Ph}, *J* 12.6,); 133.57 д (3 x 2.6-C_{Ph}, *J* 10.2); 133.98 д (3 x 4-C_{Ph}, *J* 2.7).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 30.87 с.

Спектр ЯМР ^{1}H диастереомера **XIII** (δ, м.д., *Гц*): 3.62 м (2H, CHN); 3.92 д.д.д (2H, $P^+C(H_a)H_b$, J_1 15.7, J_2 12.4, J_3 5.3); 4.56 д.д.д (2H, $P^+CHa(H_b)$, J_1 15.7, J_2 11.7, J_3 6.5); 6.3 д (2H, N<u>H</u>OH, *J* 7.8); 7.4 с (2H, NHO<u>H</u>) ; 7.55-7,9 м (30H, P^+Ph_3).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 32.23 с.

Найдено, %: C 66.60; H 6.10; Cl^- 10.41; N 3.95; P 8.25. $C_{40}H_{40}Cl_2N_2P_2O_2$. Вычислено, %: C 67.32; H 5.61; Cl^- 9.96; N 3.93; P 8.69.

2,3-Ди(гидроксиамино)бутан-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)йодид (XIV, XV)

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 2.0 *г* (2.4 *ммоля*) бута-1,3-диен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)йодида (**Ia**), 0.35 *г* (5 *ммоля*) гидроксиламин гидрохлорида и 0.5 *г* (5 *ммоля*) триэтиламина в 30 *мл* хлороформа получили 1.8 *г* (82,0 %) диастереомерной смеси солей **XIV, XV** в эквимольном соотношении.

Спектр ЯМР ^{1}H диастереомера **XIV** (δ, м.д., *Гц*): 3.45 м (2H, CHN); 4.0 м (4H, P^+CH_2); 6.18 д (2H, N<u>H</u>OH, *J* 7.8); 7.44 с (2H, NHO<u>H</u>); 7.4-8.0 м (30H, P^+Ph_3).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ_c, м.д., *Гц*): 21.75 д ($2CH_2$, *J* 52.8); 57.27 д.д (2CH, J_1 12.2, J_2 4.3); 119.24 д (3x$1C_{Ph}$, *J* 86.1); 129.61 д (3 x 3.5-C_{Ph}, *J* 12.0,); 133.45 д (3 x 2.6-C_{Ph}, *J* 9.8); 134.14 д (3 x 4-C_{Ph}, *J* 2.2).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p,м.д.): 30.67 с.

Спектр ЯМР ^{1}H диастереомера **XV** (δ, м.д.,*Гц*): 3.6 м (2H, CHN); 3.32 д.д.д. (2H, $P^+C(H_a)H_b$, J_1 15.7, J_2 12.4, J_3 5.3); 4.1 д.д.д (2H, $P^+CHa(H_b)$, J_1 15.7, J_2 11.7, J_3 6.5); 6.08 д (2H,N<u>H</u>OH, *J* 7.2); 7.32 с (2H, NHO<u>H</u>); 7.6-8.0 м (30H, P^+Ph_3).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 31.78 с.

Найдено,%: J^- 28.48; P 6.53. $C_{40}H_{40}J_2N_2P_2O_2$. Вычислено, %: J^- 28.35; P 6.92.

2,3-Ди(гидроксиамино)бутан-1,4-диилбис(трибутилфосфоний)бромид (XVI, XVII)

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 5.0 *г* (8.1 *ммоля*) бута-1,3-диен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)бромида, 1.13 *г* (16 *ммоля*) гидроксиламин гидрохлорида и 1.64 *г* (16 *ммоля*) триэтиламина в 30 *мл* хлороформа получили 4.3 *г* (77.8 %) смеси диастереомеров **XVI, XVII** с диастереомерным избытком 40%.

Спектр ЯМР ^{1}H диастереомера **XVI** (30%) (δ, м.д., *Гц*): 1.0 т (18H, CH_3, *J* 7.1); 1.42-1.65 м (24H, β,γ-CH_2, C_4H_9); 2.25-2.43 м(12H, α-CH_2, C_4H_9); 2.62 м (2H, CHN); 3.1 м (4H,P^+CH_2); 6.33 д (2H, N<u>H</u>OH, *J* 7.8); 8.0 с (2H, NHO<u>H</u>).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 39.0 с.

Спектр ЯМР ^{1}H диастереомера **XVII** (70%) (δ, м.д., *Гц*): 1.0 (т, 18H, CH_3, *J* 7.1); 1.42-1.63 м (24H, β,γ-CH_2, C_4H_9); 2.25-2.43 м (12H, α-CH_2, C_4H_9); 2.78 м (2H, CHN); 3.0 д.д.д (2H, $P^+C(H_a)H_b$, J_1 15.6, J_2 12.5, J_3 5.2); 3.5 д.д.д (2H, $P^+CHa(H_b)$, J_1 15.6, J_2 11.8, J_3 6.3); 6.23 д
(2H,N<u>H</u>OH, *J* 7.2); 7.58 (с, 2H, NHO<u>H</u>).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 39.6 с.

Найдено, %: Br^- 23.95; P 8.75. $C_{28}H_{64}Br_2N_2P_2O_2$. Вычислено, %: Br^- 23.46; P 9.09.

Нагревание смеси диастереомеров XII, XIII в хлороформе

Раствор 1.5 *г* (2.1 *ммоля*) смеси диастереомеров **XII, XIII** в 20 *мл* хлороформа кипятили в течение 8 *ч*. Растворитель удалили, остаток промыли бензолом, абс. эфиром и высушили в вакууме. Получили 0.7 *г* (46.7 %) вещества, представляющего собой по данным спектров ЯМР ^{1}H и ^{31}P диастереомер **XII**.

Из бензольного экстракта выделили 0.25 *г* (42.5 %) трифенилфосфиноксида с т.пл. 155-156 ^{0}C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Нагревание смеси диастереомеров XII, XIII в *н*-бутаноле

Раствор 1.5 *г* (2.1 *ммоля*) смеси диастереомеров **XII, XIII** в 20 *мл н*-бутанола нагревали при 110-115 ^{0}C в течение 7 *ч*. Растворитель удалили, остаток промыли бензолом, абс. эфиром и высушили в вакууме. Получили 0.28 *г* (20 %) 2-(гидроксиимино)бутан-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)хлорида **XVIII** с т.пл. 163-165 ^{0}C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 2.64 м (2H, $CC\underline{H_2}CH_2$); 4.42 м (2H, $CCH_2C\underline{H_2}$); 5.5 д (2H, P^+CH_2, *J* 13.9); 7.4-8.0 м (30H, P^+Ph_3); 11.38 с (1H, NOH).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 27.65 с; 30.16 с.

Найдено, %: Cl^- 9.96; P 8.84. $C_{40}H_{37}Cl_2NP_2O$. Вычислено, %: Cl^- 10.44; P 9.11.

Из бензольного экстракта выделили 0.23 *г* (40.1 %) трифенилфосфиноксида с т.пл. 155-156 ^{0}C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие бут-2-ин-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)йодида (II) с гидроксиламином

К раствору 1.5 *г* (1.8 *ммоля*) бут-2-ин-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)йодида в 10 *мл* хлороформа и 5 *мл* метанола, охлажденному до -5 ^{0}C, прилили заранее приготовленную суспензию 0.2 *г* (2.9 *ммоля*) гидроксиламин гидрохлорида и 0.3 *г* (2.9 *ммоля*) триэтиламина в 10 *мл* хлороформа. Реакционную смесь перемешивали 6.5 *ч* и обработали водой. Органический слой высушили над $MgSO_4$, отфильтровали и растворитель удалили в вакууме. Остаток промыли бензолом, абс.эфиром и высушили в вакууме. Получили 1.1 *г* (70.0 %) вещества, представляющего собой по данным спектров ЯМР ^{1}H и ^{31}P йодистый аналог **XVIIIa** фосфониевой соли **XVIII**.

2-(Гидроксиамино)бутан-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)хлорид (XIX)

Смесь 2.0 *г* (3.1 *ммоля*) бут-2-ен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)хлорида и 0.33 *г*

(3.3 *ммоля*) триэтиламина в 20 *мл* хлороформа кипятили 7 *ч*. Реакционную смесь охладили до 14-15 ^{0}C, прибавили 0.2 *г* (3.3 *ммоля*) гидроксиламин гидрохлорида, перемешивали в течение 8 *ч* и обработали водой. Органический слой высушили над $MgSO_4$, отфильтровали и растворитель удалили в вакууме. Остаток промыли бензолом, абс. эфиром и высушили в вакууме. Получили 1.6 *г* (76 %) фосфониевой соли **XIX**.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 2.05 м (2H,CHC$\underline{H}_2$CH$_2$); 3.3 м (1H, C$\underline{H}$CH$_2$CH$_2$); 4.1 м (2H, P$^+$C$\underline{H}_2$CH$_2$);4.58 м (2H, P$^+$C$\underline{H}_2$CHNH); 5.65 д (1H, N$\underline{H}$OH, *J* 7.8); 7.3 с (1H, NHO$\underline{H}$); 7.6-8.0 м (30H, P$^+$Ph$_3$).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 26.9 с; 30.54 с.

Найдено, %: C 69.92; H 5.53; Cl$^-$ 10.13. $C_{40}H_{39}Cl_2NP_2O$. Вычислено, %: C 70.38; H 5.72; Cl$^-$ 10.41.

1.6 *г* (2.3 *ммоля*) соли **XIX** кипятили в 20 *мл* метанола в течение 20 *ч*. Растворитель удалили, остаток высушили в вакууме и перекристаллизацией остатка из смеси этилацетат:изопропанол (5:1) выделили 0.7 *г* (47 %) 1,4-бис(трифенилфосфоний)бут-2-ендихлорида с т.пл. 250-252 ^{0}C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие диастереомерной смеси XII, XIII с карбонатом натрия

1.5 *г* (2.1 *ммоля*) диастереомерной смеси **XII, XIII** и 0.44 *г* (4.2 *ммоля*) сухого карбоната натрия в 25 *мл* хлороформа перемешивали при температуре 15 ^{0}C в течение 8 *ч*. Раствор отфильтровали, растворитель удалили в вакууме, остаток промыли бензолом и перекристаллизацией из смеси этилацетат:изопропанол (5:1) выделили 0.6 *г* (40 %) соли **XX** с т. пл. 200-202 ^{0}C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 3.55 м (1H, CHN); 4.31 м [1H, P$^+$C($\underline{H}_a$)H$_b$,]; 4.75 д.т [1H, P$^+$CHa($\underline{H}_b$), $J_1$15.4, J_2 11.2]; 4.92 д.д (1H, P$^+$CH=C, J_1 18.2, J_2 13.2); 6.53 м (2H, N$\underline{H}$OH); 8.18 с (1H,CHNHO$\underline{H}$); 11.48 с (1H,=CNHO$\underline{H}$); 7.6-8.0 м, (30H, P$^+$Ph$_3$).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 28.23 с; 30.62 с.

Найдено, %: C 67.35; H 5.03; Cl$^-$ 9.52 . $C_{40}H_{38}Cl_2N_2P_2O_2$. Вычислено, %: C 67.51;

H 5.34; Cl^- 9.98.

Из бензольного экстракта выделили 0.28 *г* (48.3 %) трифенилфосфиноксида с т.пл. 155-156 ^{0}C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие диастереомерной смеси XII, XIII с триэтиламином

1.5 *г* (2.1 *ммоля*) диастереомерной смеси **XII, XIII** и 0.42 *г* (4.2 *ммоля*) триэтиламина в 20 *мл* бензола перемешивали при комнатной температуре в течение 6 *ч*. Бензольный экстракт отделили и перекристаллизацией из смеси этилацетат:изопропанол (5:1) выделили 0.54 *г* (36 %) вещества, представляющего собой по данным спектров ЯМР ^{1}H и ^{31}P соль **XX.**

Из бензольного экстракта выделили 0.25 *г* (43.1 %) трифенилфосфиноксида с т.пл. 155-156^0 C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие диастереомера XII с водным раствором едкого натра

Смесь 1.5 *г* (2.1 *ммоля*) диастереомера **XII** и 3.4 *г* (8.4 *ммоля*) 10%-ного водного раствора едкого натра в 30 *мл* бензола перемешивали 5 *ч* при комнатной температуре. Бензольный слой отделили, остаток экстрагировали хлороформом. Хлороформный экстракт высушили над $MgSO_4$, отфильтровали, растворитель удалили в вакууме. Остаток промыли абс. эфиром, высушили в вакууме. Получили 1.1 *г* (73.7 %) вещества с т.пл. 200-202^0 C, представляющего собой по данным спектров ЯМР ^{1}H и ^{31}P соль **XX**.

Взаимодействие диастереомера XIII с водным раствором едкого натра

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1.5 *г* (2.1 *ммоля*) диастереомера **XIII** и 3.4 *г* (8.4 *ммоля*) 10 %-ного водного раствора едкого натра в 30 *мл* бензола выделили

0.7 *г* (60 %) трифенилфосфиноксида с т.пл. 155-156 ^{0}C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом и 0,15 *г* (10.0 %) 2,3-ди(гидроксиимино)бутан-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)хлорида **XXI**.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 4.48 д (4H, P^+CH_2, *J* 14.2); 7.6-7.9 м (30H, P^+Ph_3); 13.0 с (2H, NOH).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ_c, м.д., *Гц*): 20.17 уш.д (2CH_2, *J* 53.3); 118.34 д (3 x 1C_{Ph}, *J* 87.1); 129.99 д (3 x 3.5-C_{Ph}, *J* 12.9); 133.59 д (3 x 2.6-C_{Ph}, *J* 10.4); 134.95 д (3 x 4-C_{Ph}, *J* 2.5); 144.75 д.д (2C J_1 9.7, J_2 3.4).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 25.3 с.

Найдено, %: Cl^- 9.68; P 9.12. $C_{40}H_{36}Cl_2N_2P_2O_2$. Вычислено, %: Cl^- 10.01; P 8.74.

Взаимодействие диастереомера XV с бромидом Cu (II)

Смесь 0.2 *г* (0.22 *ммоля*) диастереомера **XV** и 0.1 *г* (0.44 *ммоля*) бромида Cu (II) в 15*мл* метанола перемешивали при комнатной температуре в течение 3 *ч*. Растворитель удалили в вакууме и перекристаллизацией остатка из смеси этилацетат:этанол (4:1) выделили 0.03 *г* (15 %) 2,3-ди(гидроксиимино)бутан-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)-йодида **XXII** с т.пл. 230-232 ^{0}C и 0.12 *г* (47 %) 2,3-ди(гидроксиамино)бута-1,3-диен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)йодида **XXIII**.

Спектр ЯМР ^{1}H соли **XXII** (δ, м.д., *Гц*) : 4.45 д (4H, P^+CH_2, *J* 15.1); 7.6-8.2 м (30H, P^+Ph_3); 12.8 с (2H, NOH).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 25.55 с.

Спектр ЯМР ^{1}H соли **XXIII** (δ, м.д.,*Гц*) : 4.8 м (2H, $P^+CH{=}C$); 7.2 с (2H, N<u>H</u>OH); 7.6-8.0 м (30H, P^+Ph_3).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 26.89 с.

Взаимодействие диастереомерной смеси XVI, XVII с водным раствором едкого натра

Смесь 1.3 *г* (1.9 *ммоля*) смеси диастереомеров **XVI, XVII** и 3 *г* (7.5 *ммоля*) 10%-ного

водного раствора едкого натра в 25 *мл* бензола перемешивали 5 *ч* при комнатной температуре. Бензольный слой отделили, высушили над $MgSO_4$ и растворитель удалили в вакууме. Перегонкой остатка в вакууме выделили 0.5 *г* (58.0 %) трибутилфосфин-оксида с т.кип. 127-133 ^{0}C/ 1 мм.рт.ст.

Взаимодействие диастереомерной смеси XVI, XVII с метилатом натрия

К раствору 0.21 *г* (3.8 *ммоля*) метилата натрия в 10 *мл* абс.метанола при температуре 9-12 ^{0}C прикапывали раствор 1.3 *г* (1.9 *ммоля*) диастереомерной смеси **XVI, XVII** в 15 *мл* абс. этанола. Реакционную смесь перемешивали 2 *ч* и оставили при комнатной температуре на двое суток. Растворитель удалили в вакууме, остаток экстрагировали водой и хлороформом. Хлороформный слой высушили над $MgSO_4$, отфильтровали, удалили растворитель, остаток промыли бензолом, абс. эфиром и высушили в вакууме. Получили 0.84 *г* (68 %) 2-метоксибут-1-ен-1,4-диилбис(трибутилфосфоний)бромида **XXIV**.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 1.0 т (18H, CH_3, C_4H_9, *J* 7.1); 1.4-1.64 м (24H, β,γ-CH_2, C_4H_9); 2.25-2.58 м (12H, α-CH_2, C_4H_9); 2.04-2.2 м (2H, $P^+CH_2C\underline{H_2}$); 2.68-2.8 м (2H, P^+CH_2);

3.3 с (3H, OCH_3); 3.64-3.72 м (1H, P^+CH=).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 37.73 с; 40.07 с.

Найдено, %: Br^- 24.93; P 9.12. $C_{29}H_{62}Br_2P_2O$. Вычислено, %: Br^- 24.69; P 9.57.

2.2.2. СЕРУ- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ НУКЛЕОФИЛЫ

[4-(Этилсульфанил)бута-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфоний йодид (XXV)

К раствору 1.0 *г* (1.2 *ммоля*) бута-1,3-диен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)йодида (**Ia**) в 15 *мл* хлороформа прибавили раствор 0.075 *г* (1.2 *ммоля*) этантиола в 5 *мл* хлороформа и 0.12 *г* (1.2 *ммоля*) триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 8 *ч* и экстрагировали водой. Хлороформный экстракт высушили над $MgSO_4$, отфильтровали и растворитель удалили в вакууме. Остаток

промыли абс. эфиром и его перекристаллизацией из смеси этилацетат:метиленхлорид (5:1) получили 0.42 *г* (70.5 %) фосфониевой соли **XXV** с т.пл. 146-147 ^{0}C.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 690, 710, 860, 1580.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 1.38 т (3H, $SCH_2C\underline{H}_3$, *J* 7.4); 2.93 к (2H,$SC\underline{H}_2CH_3$, *J* 7.4); 6.74 д.д.д (1H, $P^+CH=CH-C\underline{H}=CHS-$, J_1 14.7, J_2 10.3, J_3 1.4); 6.89-7.04 м (1H, $P^+CH=C\underline{H}CH=CHS-$), 7.14 д.д (1H, $P^+C\underline{H}=CHCH=CHS-$, J_1 20.8, J_2 16.0); 7.26 д (1H, $P^+CH=CHCH=C\underline{H}S-$, *J* 14.7); 7.69-7.81 м (12H, Ph_3P^+); 7.86-7.93 м (3H, Ph_3P^+).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 24.35 с.

Найдено, %: C 57.68; H 5.14; P 5.82; S 6.03; J^- 24.97. $C_{24}H_{24}JPS$. Вычислено, %: C 57.37; H 4.78; P 6.18; S 6.37; J^- 25.30.

Из эфирных вытяжек выделили 0.24 *г* (78.0 %) трифенилфосфина с т.пл. 77-79 ^{0}C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

[4-(Бутилсульфанил)бута-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфоний йодид (XXVI)

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1.0 *г* (1.2 *ммоля*) фосфониевой соли **Ia**, 0.11 *г* (1.2 *ммоля*) *н*-бутантиола и 0.12 *г* (1.2 *ммоля*) триэтиламина получили 0.5 *г* (78.6 %) соли **XXVI** с т.пл. 149-150 ^{0}C.

ИК-спектр, ν, см$^{-1}$: 690, 710, 860, 1460, 1580.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 0.95 т [3H, $CH_2(CH_2)C\underline{H}_3$, *J* 7.4]; 1.41-1.52 м [4H $CH_2(C\underline{H}_2)_2CH_3$]; 2.63 т [2H, $C\underline{H}_2(CH_2)_2CH_3$, *J* 7.4]; 6.75 д.д.д (1H, $P^+CH=CH-C\underline{H}=CHS-$, J_1 14.7, J_2 10.2, J_3 1.4); 6.91-7.03 м (1H, $P^+CH=C\underline{H}CH=CHS-$); 7.13 д.д (1H, $P^+C\underline{H}=CHCH=CHS-$, J_1 20.8, J_2 16.0); 7.26 д (1H, $P^+CH=CHCH=C\underline{H}S-$, *J* 14.7); 7.73-7.84 м (12H, Ph_3P^+); 7.8 -7.93 м (3H, Ph_3P^+).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 24.36 с.

Найдено, %: J^- 23.74; P 6.13. $C_{27}H_{30}JPS$. Вычислено, %: J^- 23.96; P 5.85.

Из эфирных вытяжек выделили 0.26 *г* (82.7 %) трифенилфосфина с т.пл. 77-79 ^{0}C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

{4-[(2-Метилбут-2-ил)сульфанил]бута-1,3- диен-1-ил}трифенил-фосфоний иодид (XXVII)

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1.0 *г* (1.2 *ммоля*) фосфониевой соли **Ia**, 0.12 *г* (1.2 *ммоля*) 2-метилбутантиола и 0.12 *г* (1.2 *ммоля*) триэтиламина получили 0.45 *г* (68.8 %) соли **XXVII** с т.пл. 151-153 ^{0}C.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 690, 720, 1440, 1480, 1590.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 0.98 т [3H, $C(CH_3)_2CH_2C\underline{H}_3$, *J* 7.4]; 1.39 с [6H, $C(CH_3)_2$]; 1.67 к [2H, $C(CH_3)_2C\underline{H}_2CH_3$, *J* 7.4]; 6.76 д.д.д (1H, $P^+CH{=}CH{-}C\underline{H}{=}CHS$-, J_1 14.7, J_2 10.3, J_3 1.4); 6.91-7.05 м (1H, $P^+CH{=}C\underline{H}CH{=}CHS$-); 7.15 д.д (1H, $P^+C\underline{H}{=}CHCH{=}CHS$-, J_1 20.7, J_2 16.0); 7.27 д (1H, $P^+CH{=}CHCH{=}C\underline{H}S$-, *J* 14.7); 7.7-7.82 м (12H, Ph_3P^+); 7.87-7.94 м (3H, Ph_3P^+).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 24.06 с.

Найдено, %: J^- 23.57; P 5.35. $C_{27}H_{30}IPS$. Вычислено, %: J^- 23.35; P 5.69.

Из эфирных вытяжек выделили 0.23 *г* (74.5 %) трифенилфосфина с т.пл. 77-79 ^{0}C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

[4-(2-Гидроксиэтилсульфанил)бута-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфоний иодид (XXVIII)

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1.0 *г* (1.2 *ммоля*) фосфониевой соли **Ia,** 0.094 *г* (1.2 *ммоля*) 2-сульфанилэтанола и 0.12 *г* (1.2 *ммоля*) триэтиламина получили 0.44 *г* (67.5 %) соли **XXVIII** с т.пл. 154-156 ^{0}C.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 690, 720, 1420, 1460, 1580.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 2.95 т (2H, $SC\underline{H}_2CH_2OH$, *J* 7.3); 3.63 т (2H,$SCH_2C\underline{H}_2OH$, *J* 7.3); 4.65 ш (1H, OH); 6.73 д.д.д (1H, $P^+CH{=}CH{-}C\underline{H}{=}CHS$-, J_1 14.8, J_2 10.2, J_3 1.5); 6.88-7.02 м (1H, $P^+CH{=}C\underline{H}CH{=}CHS$-), 7.12 д.д (1H, $P^+C\underline{H}{=}CHCH{=}CHS$-, J_1 20.9, J_2 15.9); 7.25 д (1H, $P^+CH{=}CHCH{=}C\underline{H}S$-, *J* 14.8); 7.66-7.88 м (12H, Ph_3P^+); 7.84-7.91 м (3H, Ph_3P^+).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 24.30 с.

Найдено, %: J^- 24.18; P 6.24. $C_{25}H_{24}JOPS$. Вычислено, %: J^- 24.50; P5.98.

Из эфирных вытяжек выделили 0.22 *г* (71 %) трифенилфосфина с т.пл. 77-79 ^{0}C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие бут-2-ин-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)иодида (II) с этантиолом

К 15 *мл* хлороформно-метанольного (2:1) раствора 1.0 *г* (1.2 *ммоля*) фосфониевой соли **II** прибавили 0.07 *г* (1.2 *ммоля*) этантиола и 0.12 *г* (1.2 *ммоля*) триэтиламина при температуре +5 ^{0}C. Температуру реакционной смеси поддержали при перемешивании в течение 8 *ч*, а затем довели до комнатной и промыли водой. Органический слой высушили над $CaCl_2$ и растворитель удалили в вакууме. Остаток промыли абс. эфиром, затем абс. бензолом и перекристаллизовали из смеси этилацетат:метиленхлорид (5:1). Получили 0.24 *г* (29.9 %) вещества, представляющего собой по данным спектров ЯМР ^{1}H и ^{31}P [4-(этилсульфанил)бута-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфоний йодид **XXV**.

Из эфирного экстракта выделили 0.26 *г* (62 %) трифенилфосфина с т.пл. 77-79 ^{0}C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие фосфониевой соли II с *н*-бутантиолом

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1.3 *г* (1.6 *ммоля*) фосфониевой соли **II**, 0.14 *г* (1.6 *ммоля*) *н*-бутантиола и 0.16 *г* (1.6 *ммоля*) триэтиламина перекристаллизацией из смеси этилацетат:*изо*-пропанол (4:1) получили 0.2 *г* (23.6 %) вещества, представляющего собой по данным спектров ЯМР ^{1}H и ^{31}P [4-(бутилсульфанил)бута-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфоний йодид (**XXVI**).

Из эфирного экстракта выделяли 0.24 *г* (57.3 %) трифенилфосфина с т.пл. 77-79 ^{0}C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие фосфониевой соли II с 2-метилбутантиолом

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1.3 *г* (1.6 *ммоля*) фосфониевой соли **II**, 0.17 *г* (1.6 *ммоля*) 2-метилбутантиола и 0.16 *г* (1.6 *ммоля*) триэтиламина перекристаллизацией из смеси этилацетат:*изо*-пропанол (4:1) получили 0.4 *г* (46 %) вещества, представляющего собой по данным спектров ЯМР ^{1}H и ^{31}P {4-[(2-метилбутан-2-ил)сульфанил]бута-1,3-диен-1-ил}трифенилфосфоний йодид **(XXVII)**

Из эфирного экстракта выделяли 0.27 *г* (64.4 %) трифенилфосфина с т.пл. 77-79 ^{0}C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие фосфониевой соли II с 2-сульфанилэтанолом

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1 *г* (1.2 *ммоля*) фосфониевой соли **II**, 0.*094 г* (1.2 *ммоля*) 2-сульфанилэтанола и 0.12 *г* (1.2 *ммоля*) триэтиламина перекристаллизацией из смеси этилацетат:метиленхлорид (5:1) получили 0.68 *г* (69.8 %) 2-гидроксиэтилсульфанилбут-2-ен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)иодида (**XXIX**) с т.пл. 200-202 ^{0}C.

ИК спектр, ν, см $^{-1}$: 680, 710, 740, 1570, 3080.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д.,*Гц*): 2.6 т (2H, $SC\underline{H}_2CH_2OH$, *J* 7.3); 3.22 т (2H, $SCH_2C\underline{H}_2OH$, *J* 7.3); 3.45 уш.с (1H, OH); 4.77 д.д.д (2H, $P^{+}C\underline{H}_2CH$, J_1 16.0, J_2 6.8, J_3 6.8); 5.11 д.д (2H, $P^{+}CH_2$, J_1 15.3, J_2 2.5 Гц), 6.0-6.11 м (1H, $P^{+}CH_2C\underline{H}$), 7.6-7.98 м (30H, Ph_3P^{+}).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 26.26 и 26.86 д (J_{pp} 11.2 Гц).

Найдено, %: P 6.45; J^{-} 28.12. $C_{42}H_{40}I_2OP_2S$. Вычислено, %: P 6.83; J^{-} 27.97.

[4-(Этокси)бута-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфоний хлорид (XXX)

К 1.0 *г* (1.5 *ммоля*) бута-1,3-диен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)хлорида (**I**) в 20 *мл* хлороформа прибавили 1.06 *г* (23 *ммоля*) этилового спирта и 0.16 *г* (1.5 *ммоля*) триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали при температуре 35-40 ^{0}C в течение 10 *ч* и промыли водой. Органический слой высушили над $CaCl_2$ и растворитель уда-

лили в вакууме. Остаток промыли абс. эфиром и высушили в вакууме. Фракционным переосаждением получили 0.26 *г* (43.9 %) [4-(этокси)бута-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфоний хлорида (**XXX**).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 1.32 т (3H, $CH_2C\underline{H}_3$, *J* 7.2); 4.02 к (2H, $C\underline{H}_2CH_3$, *J* 7.2); 6.09 д.д (1H, C<u>H</u>=CHO, J_1 12.7, J_2 11.2); 6.83-7.05 м (2H, $P^+C\underline{H}=C\underline{H}$);7.21 д (1H, CH=C<u>H</u>O, *J* 13.3); 7.52-7.82 м (15H, Ph_3P^+).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 24.1 с.

Найдено, %: Cl^- 9.34. $C_{24}H_{24}ClOP$. Вычислено, %: Cl^- 8.99.

Обратно выделили 0.44 *г* (44 %) исходной фосфониевой соли. Из эфирных вытяжек получили 0.17 *г* (43.3 %) трифенилфосфина с т.пл. 77-79 ^{0}C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

[4-(Пропокси)бута-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфоний хлорид (XXXI)

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1.0 *г* (1.5 *ммоля*) фосфониевой соли **I**, 1.4 *г* (23 *ммоля*) пропилового спирта и 0.16 *г* (1.5 *ммоля*) триэтиламина фракционным переосаждением получили 0.28 *г* (45.7 %) [4-(пропокси)бута-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфоний хлорида (**XXXI**).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д.,*Гц*): 1.12 т (3H, $CH_2CH_2C\underline{H}_3$, *J* 7.3); 1.29-1.37 м (3H, $CH_2C\underline{H}_2CH_3$); 3.92 к (2H, $C\underline{H}_2CH_2CH_3$, *J* 7.3); 6.1 д.д (1H, C<u>H</u>=CHO, J_1 12.6, J_2 11.3); 6.8-7.02 м (2H, $P^+C\underline{H}=C\underline{H}$); 7.2 д (1H, CH=C<u>H</u>O, *J* 13.3); 7.5-7.8 м (15H, Ph_3P^+).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 24.18 с.

Найдено, %: Cl^- 8.23. $C_{25}H_{26}ClOP$. Вычислено, %: Cl^- 8.69.

Обратно выделили 0.41 *г* (41 %) исходной фосфониевой соли. Из эфирных вытяжек получили 0.19 *г* (48.3 %) трифенилфосфина с т.пл. 77-79 ^{0}C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА 4-ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ БУТА-1,3-ДИЕНТРИФЕНИЛФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Щелочной гидролиз [4-(этилсульфанил)бута-1,3-диен-1-ил]-трифенилфосфоний йодида (XXV)

К 0.75 *г* (1.5 *ммоля*) фосфониевой соли **XXV** прибавили 2.4 *г* (1.5 *ммоля*) 25 %-ного водного раствора едкого натра и реакционную смесь нагрели на кипящей водяной бане в течение 0.5 *ч*. Температуру реакционной смеси довели до комнатной и экстрагировали бензолом 3x10 *мл*. Объединенные бензольные экстракты высушили над $CaCl_2$ и растворитель удалили в вакууме. Перекристаллизацией остатка из смеси гексан:бензол (4:1) получили 0.4 *г* (68 %) дифенил(1-фенил-4-этилсульфанил-бут-2-енил)-фосфиноксида (**XXXII**) с т.пл. 152-153 ^{0}C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д.,*Гц*): 0.93т (3H, $SCH_2C\underline{H}_3$, *J* 7.3); 1.93 к (3H,$SC\underline{H}_2CH_3$, *J* 7.3); 2.93 д.д.д (2H, $=CHC\underline{H}_2SC_2H_5$, J_1 7.0, J_2 2.4, J_3 1.0); 4.66 д.д (1H, C<u>H</u>Ph, J_1 9.3, J_2 8.3); 5.43 д.т.д (1H, $=C\underline{H}CH_2SC_2H_5$, J_1 15.0, J_2 3.5, J_3 7.3); 5.81 д.д.д.т (1H, $C\underline{H}=CHCH_2SC_2H_5$, J_1 15.0, J_2 9.3, J_3 7.0, J_4 1.0); 7.04 -7.99 м [15H, P(O)$\underline{Ph}_2$, CH<u>Ph</u>: 7.04-7.16 м (3H), 7.22-7.35 м (5H), 7.45-7.54 м (3H), 7.55-7.63 м (2H), 7.91-7.99 м (2H)].

Спектр ЯМР ^{13}C (δ_c, м.д.,*Гц*): 13.7 (CH_3); 22.9 ($\underline{C}H_2CH_3$); 32.3 ($\underline{C}H_2CH=CH$); 49.0 д (CH, *J* 64.9); 126.0, 127.2-127.8 м; 128.9 д (2C, *J* 5.9), 130.3-130.5 м; 130,6 д (*J* 2.5); 130.9 д (2C, *J* 8.4); 131.8, 133.1, 136.1 д (*J* 6.1).

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C сделано на основании экспериментов по двойному резонансу и HMQC.

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 34.43 с.

Найдено, %: C 73.82; H 6.05; P 8.14. $C_{24}H_{25}OPS$. Вычислено, %: C 73.47; H 6.38; P 7.91.

Щелочной гидролиз [4-(*н*-бутилсульфанил)бута-1,3-диен-1-ил]-трифенилфосфоний хлорида (XXVI)

а) Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 0.75 *г* (1.7 *ммоля*) фосфониевой соли **XXVI** и 2.74 *г* (17 *ммоля*) 25 %-ного водного раствора едкого натра получили 0.55 *г* вещества, представляющего собой по данным спектров ЯМР ^{1}H и ^{31}P смесь дифенил(1-фенил-4-бутилсульфанилбут-2-енил)фосфиноксида (**XXXIII**) и дифенил(1-фенилбута-1,3-диенил)фосфиноксида (**XXXV**) в соотношении ~ 1:1.

Спектр ЯМР ^{1}H **XXXIII** (δ, м.д., *Гц*): 0.92 т [3H, $SCH_2(CH_2)_2C\underline{H}_3$, *J* 7.2]; 1.22- 134 м [4H, $SCH_2(C\underline{H}_2)_2CH_3$]; 1.98 т [2H, $SC\underline{H}_2(CH_2)_2CH_3$, *J* 7.2]; 2.91 д.д.д (2H, $=CHC\underline{H}_2SC_4H_9$ J_1 7.2, J_2 2.5, J_3 1.0); 4.67 д.д (1H, C<u>H</u>Ph, J_1 9.3, J_2 8.2); 5.44 д.т.д (1H, $=C\underline{H}CH_2SC_4H_9$, J_1 15.0, J_2 3.5, J_3 7.2); 5.79 д.д.д.т ($C\underline{H}=CHCH_2SC_4H_9$, J_1 15.0, J_2 9.5, J_3 7.1, J_4 1.0); 7.06 -8.0 м [15H, P(O)$\underline{Ph}_2$, CH<u>Ph</u>].

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 34.51 с.

Спектр ЯМР ^{1}H **XXXV** (δ, м.д.,*Гц*): 4.83-4.9 м (1H, $-CH=C\underline{H}_2$), 4.96-5.05 м (1H, $-CH=C\underline{H}_2$); 6.28 д.д.д.д (1H, $-C\underline{H}=CH_2$, J_1 16.9, J_2 10.9, J_3 10.1, J_4 1.8); 7.07 д.д [1H, -C(Ph) =C<u>H</u>, J_1 18.9, J_2 10.9]; 7.06-8.0 м [15H, P(O)$\underline{Ph}_2$, CH<u>Ph</u>].

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 30.93 с.

б) К интенсивно перемешиваемой суспензии 0.66 *г* (1.5 *ммоля*) соли **XXVI** в 15 *мл* ТГФ в токе сухого азота при температуре -5-10 ^{0}C добавили 0.34 *г* (3.0 *ммоля*) *трет*-бутилата калия. Температуру реакционной смеси поддержали в течение 3 *ч*, затем довели до комнатной. Раствор отфильтровали, остаток дважды обработали абс. ТГФ. Из обьединенных тетрагидрофурановых вытяжек удалили растворитель в вакууме. Остаток промыли абс. эфиром и высушили в вакууме. Получили 0.6 *г* вещества, представляющего собой по данным спектров ЯМР ^{1}H и ^{31}P смесь фосфиноксидов **XXXIII** и **XXXV** в соотношении ~ 1:2.

Щелочной гидролиз {4-[(2-метилбутан-2-ил)сульфанил]бута-1,3-диен-1-ил}трифенилфосфоний хлорида (XXVII)

Опыт проводили аналогично методике **а**. Из 0.87 *г* (1.9 *ммоля*) фосфониевой соли **XXVII** и 3.1 *г* (19 *ммоля*) 25 %-ного водного раствора едкого натра получили 0.64 *г* (77.6 %) дифенил{1-фенил-4-[(2-метилбутан-2-ил)сульфанил]бут-2-енил}фосфиноксида **XXXIV** с т.пл. 160-161 ^{0}C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д.,*Гц*): 0.82 т [3H, $SC(CH_3)_2CH_2C\underline{H}_3$, *J* 7.3]; 1.08 с [6H, $SC(C\underline{H}_3)_2CH_2CH_3$]; 1.4 к [2H, $SC(CH_3)_2C\underline{H}_2CH_3$, *J* 7.3]; 2.94 д.д.д (2H, $=CHC\underline{H}_2S$-, J_1 7.1, J_2 2.3, J_3 1.1); 4.59 д.д (1H, C<u>H</u>Ph J_1 9.2, J_2 8.3); 5.42 д.т.д (1H, $=C\underline{H}CH_2S$-, J_1 15.1, J_2 3.4, J_3 7.3); 5.84 д.д.д.т ($C\underline{H}=CHCH_2S$-, J_1 15.1, J_2 9.4, J_3 7.0, J_4 1.1); 7.03 -7.98 м [15H, $P(O)\underline{Ph}_2$, CH<u>Ph</u>: 7.03-7.15 м [(3H), 7.21-7.36 м (5H), 7.42-7.53 м (3H), 7.54-7.62 м (2H), 7.90-7.98 м (2H)].

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 34.53 с.

Найдено, %: C 74.22; H 7.49; P 7.38. $C_{27}H_{31}OPS$. Вычислено,%: C 74.65; H 7.14; P 7.14.

Щелочной гидролиз [4-(2-гидроксиэтилсульфанил)бута-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфоний хлорида (XXVIII)

Опыт проводили аналогично методике **а**. Из 0.9 *г* (2.1 *ммоля*) фосфониевой соли **XXVIII** и 3.4 *г* (21 *ммоля*) 25%-ного водного раствора едкого натра получили 0.48 *г* (82.2 %) трифенилфосфиноксида с т.пл. 155-156 ^{0}C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Щелочной гидролиз [4-(этокси)бута-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфоний хлорида (XXX)

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1.12 *г* (2.8 *ммоля*) фосфониевой соли **XXX** и 4.6 *г* (28 *ммоля*) 25 %-ного водного раствора едкого натра получили 0.54 *г*

(69.4 %) трифенилфосфиноксида с т.пл. 155-156 ^{0}C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, и 0.12 *г* (14.4 %) дифенил(4-этоксибута-1,3-диенил)фосфиноксида (**XXXVI**).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 1.3 т (3H, $CH_2C\underline{H}_3$, *J* 7.3); 3.89 к (2H, $C\underline{H}_2CH_3$, *J* 7.3); 5.72 д.д (1H, C<u>H</u>=CHO, J_1 13.1, J_2 10.8); 6.08 д.д (1H, $P^+C\underline{H}$=CH, J_1 24.0, J_2 16.1); 6.92 д (1H, CH=C<u>H</u>O, *J* 13.1); 7.01-7-17 м (1H, P^+CH=C<u>H</u>); 7.4-7.63 м (10H, Ph_2P).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 26.01 с.

Найдено,%: C 72.87; H 6.05; P 10.12. $C_{18}H_{19}O_2P$. Вычислено,%: C 72.48; H 6.38; P 10.4.

Щелочной гидролиз [4-(пропокси)бута-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфоний хлорида (XXXI)

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1.6 *г* (3.9 *ммоля*) фосфониевой соли **XXXI** и 6.3 *г* (39 *ммоля*) 25 %-ного водного раствора едкого натра получили 0.78 *г* (71.9 %) трифенилфосфиноксида с т.пл. 155-156 ^{0}C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, и 0.14 *г* (11.5 %) дифенил(4-пропоксибута-1,3-диенил)фосфиноксида (**XXXVII**).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д.,*Гц*): 0.99 т (3H, $CH_2CH_2C\underline{H}_3$, *J* 7.2); 1.62-1.75 м (2H,$CH_2C\underline{H}_2CH_3$); 3.8 т (2H,$C\underline{H}_2CH_2CH_3$, *J* 7.2); 5.73 д.д (1H, C<u>H</u>=CHO, J_1 13.0, J_2 10.9); 6.06 д.д (1H, PC<u>H</u>=CH, J_1 23.9, J_2 15.9); 6.91 д (1H, CH=C<u>H</u>O, *J* 13.0); 7.02-7-18 м (1H, PCH=C<u>H</u>); 7.38-7.62 м (10H, Ph_2P).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 26.24 с.

Найдено,%: C 72.74; H 6.35; P 10.12. $C_{19}H_{21}O_2P$. Вычислено,%: C 73.08; H 6.73; P 9.94.

Щелочной гидролиз [4-(диэтиламино)бута-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфоний хлорида (XXXVIII)

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1.0 *г* (2.4 *ммоля*) фосфониевой соли **XXXVIII** и 3.84 *г* (24 *ммоля*) 25 %-ного водного раствора едкого натра получили 0.5 *г*

(74.9 %) трифенилфосфиноксида с т.пл. 155-156^0 С, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, и 0.1 *г* (12.8 %) дифенил(4-диэтиламинобута-1,3-диенил)фосфиноксида (**XLI**).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 1.18 т (6H, $CH_2C\underline{H}_3$, *J* 7.1); 3.8 к (4H,$C\underline{H}_2CH_3$, *J* 7.1); 5.12 д.д (1H, C<u>H</u>=CHN, J_1 12.9, J_2 11.2); 5.46 д.д (1H, PC<u>H</u>=CH, J_1 24.2, J_2 16.3); 6.65 д (1H, CH=C<u>H</u>N, *J* 12.8); 6.86 д.д.д (1H, PCH=C<u>H</u>, J_1 18.8, J_2 16.0, J_3 10.9); 7.39-7.72 м (10H, Ph_2P).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 28.02 с.

Найдено, %: С 74.03; Н 7.65; Р 9.28. $C_{20}H_{24}NOP$. Вычислено,%: С 73.85; Н 7.38; Р 9.54.

Щелочной гидролиз [4-(дипропиламино)бута-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфоний хлорида (XXXIX)

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 0.7 *г* (1.6 *ммоля*) фосфониевой соли **XXXIX** и 2.49 *г* (16 *ммоля*) 25 %-ного водного раствора едкого натра получили 0.33 *г* (74.2 %) трифенилфосфиноксида с т.пл. 155-156 ^{0}С, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, и 0.1 *г* (17.7 %) дифенил-(4-дипропиламинобута-1,3-диенил)фосфиноксида (**XLII**).

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 0.89 т (6H, $CH_2CH_2C\underline{H}_3$, *J* 7.2); 1.5-1.62 м (4H,$CH_2C\underline{H}_2CH_3$); 2.92-3.1 м (4H,$C\underline{H}_2CH_2CH_3$); 5.1 д.д (1H, C<u>H</u>=CHN, J_1 13.0, J_2 10.9); 5.47 д.д (1H, PC<u>H</u>=CH, J_1 24.4, J_2 16.2); 6.63д (1H, CH=C<u>H</u>N, *J* 12.8); 6.89 д.д.д (1H, PCH=C<u>H,</u> J_1 18.6, J_2 16.2, J_3 10.9); 7.35-7.7 м (10H, Ph_2P).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 28.48 с.

Найдено, %: С 74.42; Н 8.25; Р 9.13. $C_{22}H_{28}NOP$. Вычислено, %: С 74.79; Н 7.93; Р 8.78.

Щелочной гидролиз [4-(пиперидил)бута-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфоний хлорида (XL)

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 0.8 *г* (1.8 *ммоля*) фосфониевой соли **XL** и 2.95 *г* (18 *ммоля*) 25 %-ного водного раствора едкого натра получили 0.36 *г* (71.9 %) трифенилфосфиноксида с т.пл. 155-156 ^{0}C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, и 0.1 *г* (16.5 %) дифенил-(4-пиперидилбута-1,3-диенил)фосфиноксида (**XLIII**).

Спектр ЯМР^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 1.52-1.68 м (6H, $C_5H_{10}N$); 3.04-3.18 м (4H, NCH_2); 5.24 д.д (1H, C<u>H</u>=CHN, J_1 13.0, J_2 10.7); 5.5 д.д (1H, PC<u>H</u>=CH, J_1 23.9, J_2 16.1); 6.57 д (1H, CH=C<u>H</u>N, J 13.0); 6.84 д.д.д (1H, PCH=C<u>H,</u> J_1 18.2, J_2 16.1, J_3 10.7); 7.38-7.63 м (10H, Ph_2P).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 27.71 с.

Найдено, %: C 75.12; H 7.33; P 9.48. $C_{21}H_{24}NOP$. Вычислено, %: C 74.78; H 7.12; P 9.20.

I. СИНТЕЗ 4-S- И –N-ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ 3-ХЛОРБУТ-2-ЕНИЛ- ТРИБУТИЛ-, ТРИПРОПИЛ- И ТРИФЕНИЛФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ II. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ БРОМИРОВАНИЕ БРОМОМ ТРИАЛКИЛ-3-ХЛОРБУТА-1,3-ДИЕНФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

4-(2-Гидроксиэтил)сульфанил-3-хлорбут-2-енилтрифенилфосфоний бромид (XLVI)

К раствору 1.0 *г* (2.0 *ммоля*) 4-бром-3-хлорбут-2-енилтрифенилфосфоний бромида (**XLIV**) и 0.16 *г* (2.0 *ммоля*) 2-сульфанилэтанола в 15 *мл* хлороформа, охлажденному до - 5 ^{0}C, прикапывали 0.2 *г* (2.0 *ммоля*) триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали в течение 8 *ч* и обработали водным раствором Na_2CO_3. Органический слой отделили, высушили над $CaCl_2$, отфильтровали и растворитель удалили в вакууме. Остаток про

мыли бензолом, абс. эфиром и высушили в вакууме. Получили 0.85 *г* (83.7 %) соли **XLVI**.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1555, 1590, 1620, 3020, 3050, 3300.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 2.33 т (2H, *J* 7.4, $SC\underline{H}_2CH_2OH$); 3.49 т и д (2H, $SCH_2C\underline{H}_2OH$, *J* 7.4 и 2H, $=CClC\underline{H}_2S$, *J* 3.3); 4.55 уш.с (1H, $SCH_2CH_2O\underline{H}$); 4.72 д.д (2H, $P^+C\underline{H}_2CH=$, J_1 16.3, J_2 7.6); 6.08 т.д (1H, $P^+CH_2C\underline{H}=$, J_1 7.6, J_2 6.6); 7.66-7.98 м (15H, P^+Ph_3).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 27.05 с.

Найдено, %: P 6.42; Br^- 15.49. $C_{24}H_{25}BrClOPS$. Вычислено, %: P 6.11; Br^- 15.76.

4-Этилсульфанил-3-хлорбут-2-енилтрифенилфосфоний бромид (XLVII)

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1.0 *г* (2.0 *ммоля*) фосфониевой соли **XLIV**, 0.12 *г* (2.0 *ммоля*) этантиола и 0.2 *г* (2.0 *ммоля*) триэтиламина в 15 *мл* хлороформа получили 0.8 *г* (81.4 %) соли **XLVII**.

ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1570, 1595, 1620, 3020, 3050.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 1.11 т (3H, $SCH_2C\underline{H}_3$, *J* 7.4); 2.28 к (2H, $SC\underline{H}_2CH_3$, *J* 7.4); 3.42 д (2H,$=CClC\underline{H}_2S$, *J* 3.3); 4.71 д.д (2H, $P^+C\underline{H}_2CH=$, J_1 16.2, J_2 7.6); 6.00 т.д (1H, $P^+CH_2C\underline{H}=$, J_1 7.6, J_2 6.6); 7.68-7.93 м (15H, P^+Ph_3).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 27.03 с.

Найдено, %: P 6.09; Br^- 15.97. $C_{24}H_{25}BrClPS$. Вычислено, %: P 6.31; Br^- 16.28

4-(2-Метилбутил)сульфанил-3-хлорбут-2-енилтрифенилфосфоний бромид (XLVIII)

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1.0 *г* (2.0 *ммоля*) фосфониевой соли **XLIV**, 0.21 *г* (2.0 *ммоля*) 2-метилбутантиола и 0.2 *г* (2.0 *ммоля*) триэтиламина в 15 *мл* хлороформа получили 0.8 *г* (74.9 %) соли **XLVIII**.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 0.88 т [3H, $(CH_3)_2C(CH_2C\underline{H}_3)S$, *J* 7.3]; 1.18 с [6H, $(C\underline{H}_3)_2C(CH_2CH_3)S$]; 1.45 к [2H, $(CH_3)_2C(C\underline{H}_2CH_3)S$, *J* 7.3]; 3.40 д (2H, $=CClC\underline{H}_2S$, *J* 3.3);

4.70 д.д (2H, $P^+C\underline{H}_2CH$=, J_1 16.4, J_2 7.6); 6.00 т.д (1H, $P^+CH_2C\underline{H}$=, J_1 7.5, J_2 6.5); 7.68-7.97 м (15H, P^+Ph_3).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 26.61 с.

Найдено, %: P 6.03; Br^- 14.78. $C_{27}H_{31}BrClPS$. Вычислено, %: P 5.81; Br^- 14.99

4-(2-Гидроксиэтил)сульфанил-3-хлорбут-2-енилтрибутилфосфоний бромид (XLIX).

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1.0 *г* (2.2 *ммоля*) 4-бром-3-хлорбут-2-енилтрибутилфосфоний бромида (**XLV**), 0.17 *г* (2.2 *ммоля*) 2-сульфанилэтанола и 0.22 *г* (2.2 *ммоля*) триэтиламина в 15 *мл* хлороформа получили 0.6 *г* (60.9 %) соли **XLIX**.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1620, 3400.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., *Гц*): 1.0 т (9H, CH_3, C_4H_9, *J* 7.1); 1.4-1.64 (м, 12H, β,γ-CH_2, C_4H_9); 2.32-2.45 (м, 6H, α-CH_2, C_4H_9); 2.54 т (2H, $SC\underline{H}_2CH_2OH$, *J* 7.4); 3.40 д.д (2H, $P^+C\underline{H}_2CH$=, J_1 16.3, J_2 7.6); 3.58 т и д (2H, $SCH_2C\underline{H}_2OH$, *J* 7.4 и 2H,=$CClC\underline{H}_2S$, *J* 3.2); 4.70 уш.с (1H, $SCH_2CH_2O\underline{H}$); 6.30 т.д (1H, $P^+CH_2C\underline{H}$=, J_1 7.6, J_2 6.6).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 40.05 с.

Найдено, %: P 6.81; Br^- 17.53. $C_{18}H_{37}BrClOPS$. Вычислено, %: P 6.93; Br^- 17.88.

4-Этилсульфанил-3-хлорбут-2-енилтрибутилфосфоний бромид (L)

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1.0 *г* (2.2 *ммоля*) фосфониевой соли **XLV**, 0.14 *г* (2.2 *ммоля*) этантиола и 0.22 *г* (2.2 *ммоля*) триэтиламина в 15 *мл* хлороформа получили 0.78 *г* (82.2 %) соли **L**.

ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1635, 3020.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., *Гц*): 1.0 т (9H, CH_3, C_4H_9, *J* 7.1); 1.27 т (3H, $SCH_2C\underline{H}_3$, *J* 7.3); 1.41- 1.63 м (12H, β,γ-CH_2, C_4H_9); 2.32-2.43 м (6H, α-CH_2, C_4H_9); 2.55 к (2H, $SC\underline{H}_2CH_3$, *J* 7.3); 3.40 д.д (2H, $P^+C\underline{H}_2CH$=, J_1 16.3, J_2 7.5); 3.54 д (2H, =$CClC\underline{H}_2S$, *J* 3.2); 6.21 т.д (1H, $P^+C\underline{H}_2CH$=, J_1 7.6, J_2 6.6).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 40.10 с.

Найдено, %: P 7.35; Br^- 18.22. $C_{18}H_{37}BrClPS$. Вычислено, %: P 7.18; Br^- 18.54.

4-(2-Метилбутил)сульфанил-3-хлорбут-2-енилтрибутилфосфоний бромид (LI)

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1.0 *г* (2.2 *ммоля*) фосфониевой соли **XLV**, 0.23 *г* (2.2 *ммоля*) 2-метилбутантиола и 0.22 *г* (2.2 *ммоля*) триэтиламина в 15 *мл* хлороформа получили 0.7 *г* (67.2 %) соли **LI**.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д.,*Гц*): 0.99 т (9H, CH_3,C_4H_9, *J* 7.1); 1.27 с [6H, $(C\underline{H}_3)_2C(CH_2CH_3)S$]; 1.34 т [3H, $(CH_3)_2C(CH_2C\underline{H}_3)S$, *J* 7.3]; 1.4-1.63 м и к [12H, β,γ-CH_2, C_4H_9 и 2H, $(CH_3)_2C(C\underline{H}_2CH_3)S$, *J* 7.3]; 2.31-2.44 м (6H, α-CH_2, C_4H_9); 3.40 д.д (2H, $P^+C\underline{H}_2CH$=, $J_1$16.1, J_2 7.7); 3.51 д (2H, =$CClC\underline{H}_2S$, *J* 3.1); 6.20 т.д (1H, $P^+CH_2C\underline{H}$=, J_1 7.7, J_2 5.7).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 40.21 с.

Найдено, %: P 6.83; Br^- 17.01. $C_{21}H_{43}BrClPS$. Вычислено, %: P 6.55; Br^- 16.89.

Взаимодействие 1,4-дибром-3-хлорбут-2-ена с трипропилфосфином

К эфирному раствору 6.1 *г* (3.81 *ммоля*) трипропилфосфина при температуре -10 ^0C прикапывали 9.9 *г* (4.0 *ммоля*) 1,4-дибром-3-хлорбут-2-ена. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 *ч*, растворитель отфильтровали, остаток промыли бензолом, абс. эфиром и высушили в вакууме. Получили 11.8 *г* (75.8 %) 4-бром-3-хлорбут-2-енилтрипропилфосфоний бромида (**LII**).

ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1620, 3030.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., *Гц*): 1.12 т.д (9H, CH_3, C_3H_7, J_1 7.2, J_2 1.4); 1.49-1.78 м (6H β-CH_2, C_3H_7); 2.33-2.54 м (6H, α-CH_2, C_3H_7); 3.45 д.д (2H, $P^+C\underline{H}_2CH$=, J_1 16.3, J_2 7.6); 4.42 уш.с (2H, CH_2Br); 6.63 т.д (1H, $P^+CH_2C\underline{H}$=, J_1 7.6, J_2 6.2).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 39.56 с.

Найдено, %: C 38.35; H 6.12; P 7.31; Br^- 19.87. $C_{13}H_{26}Br_2ClP$. Вычислено, %: C 38.19; H 6.36; P 7.59; Br^- 19.58.

3-Хлорбута-1,3-диенилтрипропилфосфоний бромид (LIII)

К раствору 1.0 *г* (2.4 *ммоля*) фосфониевой соли **LII** в 15 *мл* хлороформа, охлажденному до 0 ^{0}C, прикапывали раствор 0.24 *г* (2.4 *ммоля*) триэтиламина в 5 *мл* хлороформа. Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч и обработали водным раствором Na_2CO_3. Органический слой отделили, высушили над $CaCl_2$, отфильтровали и растворитель удалили в вакууме. Остаток промыли бензолом, абс. эфиром и высушили в вакууме. Получили 0.65 *г* (82.7 %) соли **LIII**.

ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1550, 1595, 3080.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 1.13 т.д (9H, CH_3, C_3H_7, J_1 7.2, J_2 1.4); 1.51-1.67 (м, 6H, β-CH_2, C_3H_7); 2.47-2.59 м (6H, α-CH_2,C_3H_7); 5.91 д.д [1H, CCl=C(Ha)H_b, J_1 2.6, J_2 1.1]; 6.30 уш.с [1H, CCl=CHa(H_b)]; 6.40 т (1H, P^+CH=C<u>H</u>-CCl, *J* 17.0); 8.01 д.д (1H, P^+C<u>H</u>=CH-CCl, J_1 18.7, J_2 17.0).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 32.70 с.

Найдено, %: P 9.77; Br^- 24.09. $C_{13}H_{25}BrClP$. Вычислено, %: P 9.47; Br^- 24.43.

Взаимодействие 4-бром-3-хлорбут-2-енилтрибутил-фосфоний бромида (XLV) с тиомочевиной

К раствору 1.0 *г* (2.2 *ммоля*) фосфониевой соли **XLV** в 15 *мл* хлороформа прикапывали 0.22 *г* (2.2 *ммоля*) триэтиламина и 0.17 *г* (2.2 *ммоля*) тиомочевины. Реакционную смесь прокипятили в течение 14 *ч* и обработали водой. Органический слой отделили, высушили над $CaCl_2$, отфильтровали и растворитель удалили в вакууме. Остаток промыли бензолом, абс. эфиром и высушили в вакууме. Получили 0.75 *г* (76.5 %) 3-хлорбута-1,3-диенилтрибутилфосфоний бромида (**LIV**).

ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1560, 1600, 3090.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 1.00 т (9H, CH_3, C_4H_9, *J* 7.2); 1.39-1.65 м (12H, β,γ-CH_2, C_4H_9); 2.42-2.59 м (6H, α-CH_2, C_4H_9); 5.92 д.д [1H, CCl=C(H_a)H_b, J_1 2.6, J_2 1.1]; 6.28 уш.с [1H, CCl=CH_a(H_b)]; 6.39 т (1H, P^+CH=C<u>H</u>-, *J* 17.0); 7.99 д.д (1H, P^+C<u>H</u>=CH-, J_1 18).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 33.81 с.

Найдено, %: P 8.15; Br^- 21.98. $C_{16}H_{31}BrClP$. Вычислено, %: P 8.39; Br^- 21.65.

3-Хлор-4-N-(3,5-диметилпиразоло)бут-2-енилтрифенилфосфоний бромид (LV)

Раствор 0.7 г (1.4 *ммоля*) фосфониевой соли **XLIV**, 0.13 *г* (1.4 *ммоля*) 3,5-диметилпиразола и 0.14 *г* (1.4 *ммоля*) триэтиламина в 15 *мл* хлороформа перемешивали при комнатной температуре в течение 6 *ч* и обработали водным раствором Na_2CO_3. Органический слой отделили, высушили над $CaCl_2$, отфильтровали и растворитель удалили в вакууме. Остаток промыли бензолом, абс. эфиром и высушили в вакууме. Получили 0.53 *г* (72.04 %) соли **LV** с т.пл. 166-167 ^{0}C.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., *Гц*): 2.05 и 2.13 с (6H, 2xCH_3-пиразол); 4.69 д.д (2H, $P^+C\underline{H}_2CH$=, J_1 16.4, J_2 7.6); 4.75 уш. д (2H, =CClC$\underline{H}_2$N, J 4.2); 5.62 т.д (1H, $P^+CH_2C\underline{H}$=, J_1 7.6, J_2 6.3); 5.71 с (1H-пиразол); 7.68-7.94 м (15H, P^+Ph_3).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 26.60 с.

Найдено, %: P 6.12; Br^- 15.49. $C_{27}H_{27}BrClN_2P$. Вычислено, %: P 5.89; Br^- 15.22.

Бромгидрат 3-хлор-4-N-(имидазоло)бут-2-енилтрифенилфосфоний бромида (LVI)

Раствор 0.7 *г* (1.4 *ммоля*) фосфониевой соли **XLIV** и 0.1 *г* (1.4 *ммоля*) имидазола в 10 *мл* хлороформа перемешивали в течение 10 *ч* при температуре 40 ^{0}C. Растворитель удалили в вакууме, остаток промыли бензолом, абс.эфиром и высушили в вакууме. Получили 0.6 *г* (74.1 %) соли **LVI** с т.пл. 126-128 ^{0}C.

Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., *Гц*): 4.72 д.д (2H, $P^+C\underline{H}_2CH$=, J_1 16.5, J_2 7.6); 5.41 д (2H, =CClC$\underline{H}_2$N, J 3.2); 6.80 т.д (1H, $P^+CH_2C\underline{H}$=, J_1 7.5, J_2 6.2); 7.63-8.0 м [18H (15H P^+Ph_3 и 3H-имидазол)]; 9.4 с (1H, N^+H).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 27.25 с.

Найдено, %: P 5.72; Br^- 27.31. $C_{25}H_{24}Br_2ClN_2P$. Вычислено, %: P 5.36; Br^- 27.66.

3-Хлор-4-N-(3,5-диметилпиразоло)бут-2-енилтрибутилфосфоний бромид (LVII)

К раствору 0.74 *г* (2.0 *ммоля*) фосфониевой соли **LIV** в 15 *мл* ацетонитрила прибавили 0.2 *г* (2.0 *ммоля*) 3,5-диметилпиразола. Реакционную смесь прокипятили в течение 9 *ч*. Растворитель удалили в вакууме, остаток промыли бензолом, абс. эфиром и высушили в вакууме. Получили 0.76 *г* (81.6 %) соли **LVII**.

ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1620, 1640.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 0.98 т (9H, CH_3, C_4H_9, *J* 7.4); 1.40-1.64 м (12H, β,γ-CH_2, C_4H_9); 2.1 и 2.15 с (6H, 2xCH_3-пиразол); 2.30-2.47 м (6H, α-CH_2, C_4H_9); 3.45 д.д (2H, $P^+C\underline{H}_2CH$=, J_1 16.4, J_2 7.6); 4.82 д (2H, =CClC$\underline{H}_2$N, *J* 3.1); 5.73 с (1H-пиразол); 6.01 т.д (1H, $P^+CH_2C\underline{H}$=, J_1 7.7, J_2 6.3).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 40.77 с.

Найдено, %: P 6.38; Br^- 17.47. $C_{21}H_{39}BrClN_2P$. Вычислено, %: P 6.66; Br^- 17.19.

3-Хлор-4-N-(имидазоло)бут-2-енилтрибутилфосфоний бромид (LVIII)

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 0.6 *г* (1.6 *ммоля*) фосфониевой соли **LIV** и 0.11 *г* (1.6 *ммоля*) имидазола получили 0.55 *г* (78.6 %) соли **LVIII**.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 0.98 т (9H, CH_3, C_4H_9, *J* 7.4); 1.34-1.61 м (12H, β,γ-CH_2, C_4H_9); 2.29-2.49 м (6H, α-CH_2, C_4H_9); 3.40 д.д (2H, $P^+C\underline{H}_2CH$=, J_1 16.3, J_2 7.5); 5.04 уш.с (2H, =CClC$\underline{H}_2$N); 6.6 т.д (1H, $P^+CH_2C\underline{H}$=, J_1 7.6, J_2 6.3); 7.14 уш.с (2H, CH=CH-имидазол); 7.80 с (1H-имидазол).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 40.66 с.

Найдено, %: P 7.33; Br^- 17.91. $C_{19}H_{35}BrClN_2P$. Вычислено, %: P 7.09; Br^- 18.29.

4-N-Фенилгидразоно-3-хлорбута-1,3-диенилтрипропилфосфоний бромид (LIX)

К раствору 0.8 *г* (2.4 *ммоля*) фосфониевой соли **LIII** в 15 *мл* ацетонитрила прибавили 0.26 *г* (2.4 *ммоля*) фенилгидразина. Реакционную смесь перемешивали в течение 7 *ч*

при температуре 50 ^{0}C. Растворитель удалили в вакууме, остаток промыли бензолом, абс. эфиром и высушили в вакууме. Получили 0.8 *г* (76.9 %) 4-N-фенилгидразоно-3-хлорбута-1,3-диенилтрипропилфосфоний бромида (**LIX**) с т.пл. 148-149 ^{0}C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 1.10 т.д (9H, CH_3, C_3H_7, J_1 7.2, J_2 1.4); 1.52-1.75 м (6H, β-CH_2, C_3H_7); 2.3-2.48 м (6H, α-CH_2, C_3H_7); 3.59 д.д (2H, $P^+C\underline{H_2}CH$=, J_1 16.3, J_2 7.7); 6.3 т.д (1H, $P^+CH_2C\underline{H}$= J_1 7.6, J_2 6.1); 6.71 т (1H, p-H_{Ph}, *J* 6.9); 7.05-7.18 м (4H, o-и м-H_{Ph}); 7.81 с (1H, CH= N); 10.12 уш.с (1H, NH).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 39.19 с.

Найдено, %: P 7.36; Br^- 18.12. $C_{19}H_{31}BrClN_2P$. Вычислено, %: P 7.15; Br^- 18.45.

1,4-Дибром-3-хлорбут-2-енилтрипропилфосфоний бромид (LX)

К раствору 0.5 *г* (1.5 *ммоля*) фосфониевой соли **LIII** в 10 *мл* хлороформа прикапывали 0.24 *г* (1.5 *ммоля*) брома при температуре -5 ^{0}C. Температуру реакционной смеси поддерживали при перемешивании в течение 5 *ч*, а затем довели до комнатной. Растворитель удалили в вакууме, остаток промыли бензолом, абс. эфиром и высушили в вакууме. Получили 0.45 *г* (61.5 %) фосфониевой соли **LX**.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 1.13 т.д (9H, CH_3, C_3H_7, J_1 7.3, J_2 1.4); 1.48-1.79 м (6H, β-CH_2, C_3H_7); 2.49-2.63 м (6H, α-CH_2, C_3H_7); 4.48 уш.с (2H, CH_2Br); 5.89 д.д (1H, $P^+C\underline{H}BrCH$=, J_1 16.3, J_2 7.6); 7.1 д.д (1H, $P^+CHBrC\underline{H}$=, J_1 18.7, J_2 16.0).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 45.72 с.

Найдено, %: P 6.08; Br^- 16.65. $C_{13}H_{25}Br_3ClP$. Вычислено, %: P 6.36; Br^- 16.41.

1,4-Дибром-3-хлорбут-2-енилтрибутилфосфоний бромид (LXI)

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 0.8 *г* (2.2 *ммоля*) фосфониевой соли **LIV** и 0.35 *г* (2.2 *ммоля*) брома получили 0.73 *г* (62.7 %) фосфониевой соли **LXI**.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д., *Гц*): 1.0 т (9H, CH_3, C_4H_9, *J* 7.4); 1.39-1.72м (12H, β,γ-CH_2,

C_4H_9); 2.52-2.69 м (6H, α-CH_2, C_4H_9); 4.5 уш.с (2H, CH_2Br); 5.88 д.д (1H, $P^+C\underline{H}BrCH$=, J_1 16.4, J_2 7.5); 7.1 д.д (1H, $P^+CHBrC\underline{H}$=, J_1 18.7 J_2 16.0).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 46.88 с.

Найдено, %: P 6.07; Br^- 15.44. $C_{16}H_{31}Br_3ClP$. Вычислено, %: P 5.85; Br^- 15.11.

3-Хлорбута-1,3-диенилтрипропилфосфоний трибромкупрат (LXII)

К раствору 0.34 *г* (1.0 *ммоля*) фосфониевой соли **LIII** в 10 *мл* метанола прибавили раствор 0.22 *г* (1.0 *ммоля*) бромида меди (II) в 10 *мл* метанола. Смесь перемешивали в течение 10 *ч* при комнатной температуре и оставили на сутки. Метанол удалили в вакууме, остаток промыли сухим бензолом, абс. эфиром и высушили в вакууме. Получили 0.56 *г* (100 %) соединения **LXII**, представляющего собой вязкую массу черного цвета.

УФ спектр (MeOH), λ_{max}/*нм*: 345.

Найдено, %: C 28.44; H 4.31; Cu 11.65; P 5.78. $C_{13}H_{25}Br_3ClCuP$. Вычислено, %: C 28.29; H 4.53; Cu 11.60; P 5.62.

3-Хлорбута-1,3-диенилтрибутилфосфоний трибромкупрат (LXIII)

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 0.4 *г* (1.0 *ммоля*) фосфониевой соли **LIV** и 0.22 *г* (1.0 *ммоля*) бромида меди (II) получили 0.6 *г* (96.8 %) соединения **LXIII**, представляющего собой вязкую массу черного цвета.

УФ спектр (MeOH), λ_{max}/*нм*: 350.

Найдено, %: C 32.73; H 5.01; Cu 10.84; P 5.45. $C_{16}H_{31}Br_3ClCuP$. Вычислено, %: C 32.35; H 5.22; Cu 10.78; P 5.22.

НЕОБЫЧНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ХЛОРА У ВИНИЛЬНОГО АТОМА УГЛЕРОДА ТИОЛЯТ- АНИОНАМИ В ХЛОРИДЕ 3-ХЛОРБУТ-2-ЕНИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ

3-Хлорбут-2-енилтрифенилфосфоний хлорид (LXIV)

Фосфониевую соль **LXIV**, представляющую собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров в процентном соотношении 70:30 получили по известной прописи [125] из трифенилфосфина и 1,3-дихлорбут-2-ена.

Спектр ЯМР ^{1}H *цис*-изомера соли **LXIV** (δ, м.д, *Гц*): 2.11 д.д (3H, =CCH_3, J_1 5.6, J_2 1.1); 4.81 д.д.д (2H, $P^+C\underline{H}_2CH$=, J_1 16.1, J_2 7.5, J_3 1.1); 5.73 т.д.кв (1H, $P^+CH_2C\underline{H}$=, J_1 7.5, J_2 5.6, J_3 1.1); 7.42-7.78 м (15H, Ph_3P^+).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 26.81 (с).

Спектр ЯМР ^{1}H *транс*-изомера соли **LXIV** (δ, м.д, *Гц*): 1.81 д.д (3H, =CCH_3, J_1 4.6, J_2 1.1); 5.03 д.д (2H, $P^+C\underline{H}_2CH$=, J_1 16.2, J_2 8.2); 5.50 т.д.кв (1H, $P^+CH_2C\underline{H}$=, J_1 8.2, J_2 4.6, J_3 1.1); 7.8-8.01 м (15H, Ph_3P^+).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 27.35 с.

3-Этилсульфанилбут-2-енилтрифенилфосфоний хлорид (LXV)

Смесь 0.8 *г* (2.1 *ммоля*) 3-хлорбут-2-енилтрифенилфосфоний хлорида (**LXIV**), 0.13 *г* (2.1 *ммоля*) этантиола и 0.21 *г* (2.1 *ммоля*) триэтиламина в 10 *мл* ацетонитрила нагревали в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 15 *ч*. Растворитель удалили в вакууме, остаток растворили в хлороформе и промыли водой. Органический слой отделили, высушили над $CaCl_2$, отфильтровали и растворитель удалили в вакууме. Перекристаллизацией остатка из смеси этилацетат:метиленхлорид (5:1) получили 0.4 *г* (46.2 %) смеси *цис*- и *транс*-изомеров фосфониевой соли **LXV** с т.пл. 199-200 ^{0}C.

Спектр ЯМР ^{1}H (δ, м.д.,*Гц*): 1.1 т (3H, $SCH_2C\underline{H}_3$, *J* 7.0); 1.54 д (3H, =CCH_3, *J* 3.7); 2.6 кв (2H, $SC\underline{H}_2CH_3$, *J* 7.0); 4.82 д.д (2H, $P^+C\underline{H}_2CH$=, J_1 15.4, J_2 7.7); 4.97-5.06 м (1H, $P^+CH_2C\underline{H}$=); 7.70-7.78 м (6H, Ph_3P^+); 7.82-7.93 м (9H, Ph_3P^+).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 25.94 с; 26.27 с.

Найдено, %: Cl^-8.26. $C_{24}H_{26}ClPS$. Вычислено, %: Cl^- 8.61.

3-Бутилсульфанилбут-2-енилтрифенилфосфоний хлорид (LXVI)

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 0.8 *г* (2.1 *ммоля*) соли **LXIV**, 0.19 *г* (2.1 *ммоля*) бутантиола и 0.21 *г* (2.1 *ммоля*) триэтиламина получили 0.56 *г* (60.5 %) смеси *цис*- и *транс*-изомеров фосфониевой соли **LXVI** с т.пл. 202-203 ^{0}C.

Спектр ЯМР ^1H, (δ, м.д., *Гц*): 0.83 т [3H, $SCH_2(CH_2)_2C\underline{H}_3$, *J* 7.0]; 1.23-1.43 м [4H, $SCH_2(C\underline{H}_2)_2CH_3$]; 1.55 д (3H, $=CCH_3$, *J* 3.8); 2.52 т [2H, $SC\underline{H}_2(CH_2)_2CH_3$, *J* 6.9]; 4.80 д.д (2H, $P^+C\underline{H}_2CH=$, J_1 15.5, J_2 7.8); 4.95-5.03 м (1H, $P^+CH_2C\underline{H}=$); 7.70-7.77 м (6H, Ph_3P^+); 7.83 -7.92 м (9H, Ph_3P^+).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 26.14 с; 26.17 с.

Найдено, %: Cl^- 7.84. $C_{26}H_{30}ClPS$. Вычислено, %: Cl^-8.06.

Бут-2-енилтрифенилфосфоний иодистый (LXVII)

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 0.8 *г* (1.7 *ммоля*) 3-хлорбут-2-енил-трифенилфосфоний иодистого, 0.17 *г* (1.7 *ммоля*) 2-метил-бутантиола и 0.17 *г* 1.7 *ммоля*) триэтиламина получили 0.18 *г* (47.4%) фосфониевой соли **LXVII** с т.пл. 210-211 ^{0}C.

Спектр ЯМР ^1H, (δ, м.д., *Гц*): 1.67 т.д (3H, $=CHC\underline{H}_3$, J_1 6.3, J_2 1.3); 4.54 д.д (2H, $P^+C\underline{H}_2CH=$, J_1 15.7, J_2 7.1); 5.27-5.40 м (1H, $P^+CH_2CH=C\underline{H}$); 5.75-5.89 м (1H, $P^+CH_2C\underline{H}=CH$); 7.69-7.95м (15H, Ph_3P^+).

Спектр ЯМР ^{31}P (δ_p, м.д.): 26.80 с.

Найдено, %: J^-28.83. $C_{22}H_{22}JP$. Вычислено, %: J^-28.60.

ВЫВОДЫ

1. Выявлены особенности реагирования бута-1,3-диен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)хлорида, -йодида и бут-2-ин-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)йодида с NH- и SH-нуклеофилами. Установлено, что выбранные в качестве NH-нуклеофилов фенил-, бензил- и незамещенный гидразины, а также 3,5-диметилпиразол реагируют с бисфосфониевыми солями с образованием соответствующих 1:1 аддуктов.
2. Взаимодействием бута-1,3-диен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)-хлорида и -йодида с двойным мольным количеством гидроксиламина впервые получены продукты присоединения по обеим непредельным связям, представляющие собой согласно данным ЯМР ^{1}H и ^{31}P смесь диастереомеров 2,3-ди(гидроксиамино)бутан-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)галогенидов, разделенных варьированием растворителей.
3. Установлено, что один из диастереомеров под действием щелочи образует продукт самостоятельного монодегидрирования – 2,3-ди(гидроксиамино)бут-1-ен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)галогенид, из другого же – продукт двойного дегидрирования – 2,3-ди(гидроксиимино)бутан-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)галогенид, структура которого установлена РСА.
4. Выявлен необычный ход взаимодействия диендифосфониевых солей с алкантиолами в присутствии триэтиламина, приведший к образованию к 4-(алкилсульфанил)бута-1,3-диентрифенилфониевых солей труднодоступных другими путями.
5. Осуществлен щелочной гидролиз 4-S-, -N- и -O-функционально замещенных бута-1,3-диентрифенилфосфониевых солей. Установлено, что 4-S-замещенные фосфониевые соли образуют продукты анионотропной фенильной миграции – дифенил(1-фенил-4-алкилсульфанилбут-2-енил)фосфиноксидов. В отличие от этого, сходно построенные 4-N- и -O-замещенные фосфониевые соли в тех же условиях щелочного гидролиза подвергаются «парафиновому расщеплению», сопровождающемуся анионизацией фенильной или бутадиенильной групп.

6. Синтезирован ряд 4-S-, и -N-функционально замещенных 3-хлорбут-2-енилфосфониевых солей с помощью реакций нуклеофильного замещения 4-бром-3-хлорбут-2-енилтрифенил- и -трибутилфосфоний бромидов.
7. Впервые синтезированы 3-хлорбута-1,3-диентрипропил- и -трибутилфосфоний бромиды дегидробромированием соответствующих фосфониевых солей с 4-бром-3-хлорбут-2-енильной группой и осуществлен ряд реакций нуклеофильного и электрофильного присоединения к ним.
8. Найдено, что в 3-хлорбут-2-енилтрифенилфосфоний хлориде атом хлора у sp^2-гибридизованного атома углерода подвергается нуклеофильному замещению тиолят-анионами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Касухин Л.Ф., Броварец В.С., Смолий О.Б., Кург В.В., Будник Л.В., Драч Б.С. N-ациламмониоэтенилфосфониевые соли как ингибиторы ацетилхолинэстеразы. // *ЖОХ, 1991, т. 61, вып.12, с. 2679-2684.*
2. Patrick R. McAllister, Mary J. Dotson, Samuel O. Grim, Gilbert R. Hillman. Effects of Phosphonium Compounds on Schistosoma mansoni. *// J. Med. Chem.,1980, v. 23, №. 8, p. 862-865.*
3. Ger. Offen, DE 3332716. Tammer, Thomas; Heubach, Guenther; Sachse, Burkhard. Quaternary phosphonium salts and their microbiocidal use. *// Chem. Abstr.,1985, v. 103, №. 11, p. 627-628.*
4. Eur. Pat. Appl., EP 126561. Walker, Francis Harry. Bisalkylphosphonium salts of N-phosphonomethylglycine. *// Chem. Abstr.,1985, v. 102, №. 11, p. 593.*
5. Brit. UK Pat. Appl. GB 2136433. Ten Haken, Pieter; Naisby, Thomas Webster; Gray, Andrew Clement Gripper. Phosphonium salt of N-formyl-N-hydroxyalanine. // *Chem. Abstr.,1985, v.* 102, *№. 11, p. 593.*
6. Eur. Pat. Appl., EP 105843, Wehner, Wolfgang; Grade, Reinhardt, Phosphonium organohalostanates (IV). // *Chem. Abstr.,1985, v.* 101, *№. 13, p. 681.*
7. Betz Laboratorias, Inc. U.S. US 4916123. Donofrio, Deborah K.; Whitekettle, Wil-son K. Bactericidal synergistic mixtures of 2-(decylthio)ethanamine hydrochloride and n-tributyltetradecylphosphonium chloride. // *Chem. Abstr.,1990,v.* 113, *№. 7, p. 241.*
8. J. James Kiddle. Microwave irradiation in organophosphorus chemistry. Part 2: Synthesis of phosphonium salts. *// Tetrahedron Lett., 2000, v. 41, № 9, p. 1339-1341.*
9. Cvengros J., Toma S., Marque S., Loupy A. Synthesis of phosphonium salts under micro-wave activation. Leaving group and phosphine substituents effects. *// Can. J. Chem., 2004, v. 82, № 9, p. 1365-1371.*
10. Bestmann H.J., Mott L., Lienert J. Äther- und Esterspaltungen mit Triphenylphosphine-hydrobromid. // *J. Liebs. Ann. Chem., 1967, Bd. 709, S. 105-112.*

11. Hamanaka N., Kosuge Sh., Iguchi S. Simple and Facile Synthesis of Phosphonium Salts. // *Synlett Lett., 1990, v. 13, №. 9, p. 139-140.*
12. Schmidpeter A., Stocker J., Karaghiosoff K. $1\lambda^5$, $3\lambda^5$-Diphosphol-derivate aus bis(di-phenyl-phosphino)methan und propargylbromiden. *// Chem. Ber., 1992, Bd. 125, S. 67-71.*
13. Keana J.F.W., Ward D.D. 1,3-Diene-containing phase transfer catalysts and their removal from solution by a Diels-Alder reaction with an immobilized triazolinedione dienophile. // *Synth. Commun., 1983, v. 13, №. 9, p. 729-735.*
14. Kjøsen H. and Liaaen-Jensen S. An Alternative Synthesis of (7-Methoxy-3,7-dimethyloct-2-enyl)-triphenylphosphonium Bromide. // *Acta. Chem. Scand., 1970, v. 24, № 4, p. 1488-1490.*
15. Loeber D.E., Ruszell S.W., Toube T.P., Weecon B.C.L. and Diement J. Carotenoids and related compounds. Part XXVIII. Synthesis of zeaxanthin, β-cryptoxanthin, and zeinoxanthin (α-cryptoxanthin). // *J. Chem. Soc.(C), 1971, №. 2, p. 404-408.*
16. Lee K.Y., Kim J.N. Facile synthesis of phosphonium salts from alcohols. // *Bull. Korean Chem. Soc., 2000, v. 21, №. 8, p. 763-764.*
17. Sibi M.P. and Renhowe P.A. A new nucleophilic alaninol synthon from serine. // *Tetra-hedron Lett., 1990, v. 31, № 51, p. 7407-7410.*
18. By Mikolajczyk M., Graczyk P., Wieczorek M.W. and Bujacz G. Conformational Preference of 2-Triphenylphosphonio-1,3-Dithianes: Competition Between Steric and Anomeric Effects. // *Ang. Chem. Int. Ed.,1991, v. 30, №. 5, p. 578 -580.*
19. Kubát P., Lang K., Anzenbacher P.Jr., Jursíková K., Král Vl. And Ehrenberg B. Interaction of novel cationic *meso*-tetraphenylporphyrins in the ground and excited states with DNA and nucleotides. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2000, №. 6, p. 933-941.*
20. Ullmann J., Hanack M. Unexpected Formation of 3,3,3-Trifluoropropyltriphenylphospho-nium Bromide and Subsequent Wittig-Olefination. // *Synthesis., 1989, №. 9, p. 685-687.*

21. Schmidbaur H., Paschadilis Chr., Steigelmann O. and Müller G. Generation Stereochemis-try, and Molecular Dynamics of a 1,3-Bis(phosphonio)propenide Cation. // *Ang. Chem. Int. Ed., 1989, v. 28, №. 12, p. 1700 -1701.*
22. Смолий О.Б., Броварец В.С., Пироженко В.В., Драч Б.С. Циклоконденсации с участием N-замещенных имидоилхлоридов, содержащих фосфониевую группировку. // *ЖОХ, 1988, т. 58, вып. 11, с. 2465-2471.*
23. Смолий О.Б., Броварец В.С., Пироженко В.В., Драч Б.С. Замещенные метилтрифе–нилфосфониевые соли с имидоилхлоридной группировкой – реагенты для получения функциональных производных имидазола. // *ЖОХ, 1988, т. 58, вып. 12, с. 2635-2643.*
24. Carré F.H., Chuit C., Corriu R.J.P., Douglas W.E., Guy D.M.H . and Reyé C. Preparation and structure of phosphonium ions with intermolecular P ← N coordination; Novel diphosphonium salts and ionomer containing backbone hypervalent phosphorus. // *Eur. J. Inorg. Chem., 2000, v. 2000, № 4, p. 647 -653.*
25. Schiemenz G.P., Bukowski R., Eckholtz L. and Varnskühler B. Peri- Interactions in Napht-halenes, 3. On Hypercoordination in 8-Dimenthylamino-napth-1-yl-phos[honium salts and -phosphines. // *Z.Naturforschung, 2000, v. 55b, № 1-2, p. 12-20.*
26. Meyer F., Uziel J., Papini A.M. and Jugé S. Triphenylphosphonium salts bearing an L-alanyl substituent: short synthesis and enantiomeric analysis by NMR. // *Tetrahedron Lett., 2001, v. 42, № 24, p. 3981-3984.*
27. Taher A., Ladwa S., Rajan S.T., Weaver G.W. Synthesis of 2-aryl-2H-indazoles by base ca-talysed reactions of 2-nitrobenzyl triphenylphosphonium bromide and aryl isocyanates. // *Tetrahedron Lett., 2000, v. 41, № 50, p. 9893-9897.*
28. Шевчук М.И., Чернюк И.Н., Волынская Е.М., Шелест В.В., Ягодинец П.И. Синтез, УФ и ИК спектры солей 6-фосфонийхинальдина. // *ЖОХ, 1980, т. 50, вып. 9, с. 1987-1981.*
29. Жмурова И.Н., Косинская И.М., Пинчук А.М. Фосфорилирование гетероциклических соединений. // *ЖОХ, 1981, т. 51, вып. 7, с. 1538-1541.*

30. Paleta O., Volkov A., Hetflejš J. Fluorinated butanolides and butenolides. Part 5. Syunthesis and nucleophilic reactions of 3-chloro-2-fluoro-2-buten-4-olide as tetronic acid analogue. Conjugate addition of hard nucleophiles and vinylic halogen displacement with soft phosphorus nucleophiles. // *J. of Fluorine Chemistry, 2000, v. 102, № 1-2, p. 147-157.*
31. Allen D.W. and Cropper P.E. Further studies of the kinetic coordination template Effect in the metal-ion catalysed formation of arylphosphonium salts. // *Polyhedron, 1990, v. 9, № 1, p. 129-135.*
32. Okuma K. and Izaki T. Novel reaction course of alkenes to phosphonium salts. // *Bull. Chem. Soc. Jap., 2005, v. 78, p. 1831-1833.*
33. Viehe H.G, Franchimont E. Darstellung und Reaktionen des Monofluor-acetylens. // *Chem. Ber., 1962, v. 95, №. 2, p. 319-327.*
34. Дьячкова С.Г., Гусарова Н.К., Никитин М.В., Малышева С.Ф., Доленко Г.Н., Синеговская Л.М., Мамасева Т.В., Трофимов Б.А. Хлориды триорганил(алкилтиоэтинил)-фосфония и их переход в хлориды 2-фосфорандиилэтинилиденсульфония. // *ЖОХ, 1999, т. 69, вып. 8, с. 1296-1298.*
35. Du Zh., Li Z. and Deng Y. Synthesis and Characterization of Sulfonyl- Functionalized Ionic Liquids. // *Synth. Commun., 2005, v. 35 , №. 10, p. 1343-1349.*
36. Lee P.H., Cho M., Han In-Sup and Kim S. Facile nucleophilic substitution of 3-tertbutyldi-methylsilyloxyalk-2-enylphosphonium salts. // *Tetrahedron Lett., 1999, v. 40, № 38, p. 6975-6978.*
37. Guénin E., Hervé A.S., Floch V., Loisel S., Yaouanc J.J., Clément J.C., Férec C. and Abbayes H. Cationic Phosphonolipids Containing Quaternary Phosphonium and Arsonium Groups for DNA Transfection with Good Efficiency and Low Cellular Toxicity. // *Ang. Chem. Int. Ed., 2000, v. 39, №. 3, p. 629 -631.*
38. Mazurkiewicz R., Pierwocha A.W., Brachaczek A. and Mitrus I. Hydrodephosphoniation of 4-substituted-4-triphenylphosphonio-5(4H)-oxazolones with alcohols. // *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 2000, *v. 165, №. 1, p. 43-52.*

39. Шевченко И.В., Кухарь В.П., Колодяжный О.И. Циклогептатриен-норкарадиеновая перегруппировка в ряду фосфорорганических соединений. // *ЖОХ, 1990, т. 60, вып.8, с. 1730-1735*
40. Lambert Ch., Gaschler W., Nöll G., Weber M., Schmälzlin E., Bräuchle Ch. And Meerholz K. Cationic π-electron systems with high quadratic hyperpolarisability. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2001, v. 27, p. 964-974.*
41. Patricia Tarpey Keough and Martin Grayson. Phosphonioethylation. Michael Addition to Vinyl-phosphonium Salts. *// J. Org. Chem., 1964, v. 29, № 3, p. 631-635.*
42. Shweizer E.E., Wehmann A.T. Reactions of Phosphorus Compounds. Part XXIII. Preparation and Reactions of Several α-Substituted Vinylphosphonium Salts. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1971 (C), p. 343-346.*
43. Edward E. Schweizer, Anthony T. Wehman, and Deborah Meeder Nycz. Reactions of Phosphorus Compounds. 33. Preparation of Heterocyclic Species from α-Substituted Vynilphosphonium Halides. Anomalous products from izopropenylpshosphonium halides. *// J. Org. Chem., 1973, v. 38, №. 8, p. 1583-1588.*
44. Abdou W.M., Ganoub N. A., Fahmy A. F., Shaddy A. M. Synthetic studies using unsaturated and active phosphonium salts. A convenient preparation of furano- and pyrano-[2,3-c]pyrazines and substituted quinolines. // *Heteroatom Chem., 2005, v. 16, №. 1, p. 56-64.*
45. Cooney J.V., McEwen W.E. Synthesis of substituted pyrroles by intermolecular condensation of a Wittig reagent with carbonyl group of a tertiary amide. // *J. Org. Chem., 1981, v. 46, №.12, p. 2570-2573.*
46. Schweizer E.E., Kopay Ch.M. Reactions of phosphorus compounds. XXIV. Preparation and reactions of phosphonium betaines. // *J. Org. Chem., 1971, v. 36, №. 11, p. 1489-1495.*
47. Posner G.H., Bin. Sh. L. An extremely efficient method for one-pot, three-component, 2+2+2 construction of functionalized cyclohexenes. // *J. Am. Chem. Soc., 1985, v. 107, №. 5, p. 1424-1426.*
48. Edward E. Shweizer and Choong S. Kim Reactions of phosphorus compounds of pyrazoli-nylphosphonium salts. // *J. Org. Chem., 1971, v. 36, №. 26, p. 4033-4041.*

49. Tasz M.K., Plenat F., Cristau H.J. and Skowronski R. First successful examples of 1,3-dipolar cycloaddition reaction of nitrones with α,β-unsaturated phosphonium salts. // *Phos-phorus, Sulfur and Silicon, 1991, v. 57, issue 1-2, p. 143-146.*
50. Cristau H.J., Bottaro D., Plenat F., Pietrasanta F. and Christol H. Synthese de sels de vinyl-phosphoniums β-substitues et de sels d'alkylphosphoniums β-disubstitues. // *Phosphorus, Sulfur and Silicon, 1982, vol. 14, issue 1, p. 63-71.*
51. Хачикян Р.Дж., Товмасян Н.В., Асратян Г.В., Инджикян М.Г. Особенности реагирова-ния трифенил-β-карбоксивинилфосфоний хлорида с азолами. // *ЖОХ, 2007, т. 77, вып. 4, с. 607-609.*
52. Zbiral E. und Bauer E. Zur umsetzung von β-acylvinylphosphoniumsalzen mit diazoferbin-dungen. // *Tetrahedron, 1972, v. 28, № 15, p. 4189-4192.*
53. Zbiral E. Ein neuartiges Bildungsprinzip des Thiazolringsystems. // *Tetrahedron Lett., 1970, v. 11, № 58, p. 5107-5110.*
54. Ivancsics C., Zbirel E. Reaktionen mit phosphororganischen verbindugen. 38. Mitt zur re-aktivitat von β-cyanovinyl-triphenylphosphoniumbromid. // *Monatsh Chem., 1975, Bd. 106, №. 4, S. 839-848.*
55. Броварец В.С., Зюзь К.В., Выджак Р.Н., Виноградова Т.К., Драч Б.С. Синтез 2-ациламиноэтенилфосфониевых солей, их аналогов и производных на основе хлорсодержащих ненасыщенных азлактонов. // *ЖОХ, 1994, т. 64, вып. 10, с. 1642-1651.*
56. Hammerschmidt F., Zbiral E. Reaktionen mit phosphororganischen verbindungen.XIII. Zum Verhalten von (2-acylvinyl)phosphoniumsalzen gegenüber stabilisierten S-yliden. // *J. Liebs. Ann. Chem., 1977, Bd. 6, S. 1026-1038.*
57. Okada Y., Minami T., Yahiro Sh., Akinaga K. New synthesis of cyclobutane annelated com-pounds by the use of a (1-cyclobutenyl)triphenylphosphonium salt. // *J. Org. Chem., 1989, v. 54, № 4, p. 974-977.*
58. Minami T., Harui N., Taniguchi Y. Synthetic applications of the 1-cyclobutenyltriphenylphosphonium salt. Synthesis and reactions of 1,2-difunctionalized cyclobutanes. // *J. Org. Chem., 1986, v. 54, № 19, p. 3572-3576.*

59. Minami T., Hanamoto T., Hirao I. Synthesis of heterocyclic compounds containing phosphorus residues by cycloaddition of 1,3-dipoles to cyclobutenylphosphorus compounds. // *J. Org. Chem., 1985, v. 50, № 8, p. 1278-1281.*
60. Несмеянов Н.А., Микульшина В.В., Харитонов В.Г., Петровский П.В., Реутов О.А. Взаимодействие трифенилфосфоний иодида с аминами. // *Изв. АН СССР, Сер. хим., 1989, №. 5, с. 1182-1185.*
61. Григорян М.Р. Синтез 2-(алкилсульфанил)пропилтрифенилфосфоний бромидов и их щелочной гидролиз трет-бутилатом калия. // *ЖОХ, 2014, т. 84, вып. 3, с. 443-446.*
62. Ovakimyan M.Zh., Gasparyan G.Ts., Pogosyan A.S., Grigoryan M.R., Bichakhchyan A.S.«2-Propyl- and 4-butadienyl-S-functionally substituted phosphonium salts. Unusual behaviour of 1,4-bis(buta-1,3-diene)phosphonium salts in reactions with NH- and SH-nucleophiles». // *Международная конференция «Froniters in Chemistry», Armenia, Yerevan, 2013, P191.*
63. Овакимян М.Ж., Гаспарян Г.Ц. и Григорян М.Р. К синтезу 2-О- и N-функционально за-мещенных пропилдифенилфосфиноксидов. // *Хим. ж. Армении, 2014, т. 67, №. 1, с. 59-66.*
64. Овакимян М.Ж., Гаспарян Г.Ц. и Григорян М.Р. Гетероциклизация аддуктов трифенилпроп-1-енилфосфоний бромида с СН-кислотами под действием бинуклеофилов. // *Хим. ж. Армении, 2014, т. 67, №. 2-3, с. 224-232.*
65. Овакимян М.Ж., Барсегян С.К., Карапетян А.А., Паносян Г.А., Инджикян М.Г. Фосфо-ниоэтилирование фенилгидразина и гидроксиламина и некоторые свойства полученных производных. // *Изв. РАН, Сер.хим., 2002, №.9, с. 1601-1604.*
66. Овакимян М.Ж., Барсегян С.К., Кикоян Н.М., Инджикян М.Г. Внутримолекулярное дегидрирование 2-диалкилгидразиноэтилфосфониевых солей. Хемеоселективный щелочной гидролиз трифенилфосфониоалкилгидразиниевых солей. // *ЖОХ, 2006, т. 76, вып. 9, с. 1452-1455.*
67. Овакимян М.Ж., Гаспарян Г.Ц., Мовсисян М.Л., Григорян М.Р. Спонтанное дегидрирование солей 2-гидразиноэтил- и 4-гидразинобут-2-енилфосфония. // *Изв. РАН, Сер. хим., 2012, №. 12, с. 2316-2321.*

68. Овакимян М.Ж., Гаспарян Г.Ц., Мовсисян М.Л., Григорян М.Р. Необычное восстанов–ление по Кижнеру в фосфорильном соединении. *// ЖОХ, 2013, т. 83, вып. 1, с. 144-145.*
69. Saaman S. 1,4-Thia- und 1,4-aza-phosphorinane BZW. -Arsenane. *// Tetrahedron Lett., 1974, v. 15, № 45, p. 3927-3930.*
70. Saaman S. Herstellung und ^{13}C-NMR-spektroskopie isomerer 1,4-heterophosphorinanium-salze. // *Chem. Ber., 1978, Bd. 111, S. 579-595.*
71. Fuchs P.L. Trans-1-butadienylphosphonium Bromide: A reagent for the 1,3-cyclohexadienylation of carbonyl groups. // *Tetrahedron Lett., 1974, v. 15, № 46, p. 4055-4058.*
72. Viehe H.G., Franchimont E. Darstellung und reaktionen des monofluor-acetylens. // *Chem. Ber., 1962, Bd. 95, S. 319-322.*
73. Miller S. I., Orzech Ch. E., Welch Ch. A., Ziegler G.R., Dickstein J.I. Nucleophilic substitution at an acetylenic carbon. // *J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, №. 10, p. 2020-2021.*
74. Skolimowski J. et Simalty M. Composes organiques du phosphore XIII (1) apercu sur les sels de phosphonium di- et triacetyleniques. Nouvelle methode de synthese se sels de phosphonia-4-pyrannes. // *Tetrahedron Lett., 1980, v. 21, №. 32, p. 3037-3038.*
75. Hoffmann H., Förster H. Bildungsmechanismus und Eigenschaften von Phenyläthinyltriphenylphosphoniumbromid. // *Tetrahedron Lett., 1964, v. 5, №. 17, p. 983-987.*
76. Morita N., Dickstein J.I., Miller S.I.Syntheses with ethynylphosphonium salts; nucleophilic additions to phenylethynyltriphenylphosphonium bromide. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1979, p. 2103-2106.*
77. Багдасарян Г.Б, Погосян П.С., Паносян Г.А., Инджикян М.Г. Взаимодействие трифенил(фенилэтинил)фосфоний бромида с α-аминоэфирами, дипиперидинометаном и вторичными аминами. // *ЖОХ, 2007, т. 77, вып. 5, с. 769-773.*
78. Погосян П. С. Взаимодействие с 2,4-динитрофенилгидразином фосфониевых солей с α- и β-ацетиленовыми группами. // *ЖОХ, 2007, т. 77, вып. 1, с. 140-143.*

79. Багдасарян Г.Б., Погосян П.С., Инджикян М.Г. Взаимодействие трифенил-, фенилэти–нил-, пропаргил- и 3-фенилпропаргилфосфониевых солей с N- и P-нуклеофилами. // *Хим. ж. Армении, 2008. т. 62, вып. 3, с. 397-406.*
80. Багдасарян Г. Б., Погосян П. С., Паносян Г. А., Асратян Г.В., Инджикян М. Г. Нуклеофильное присоединение азолов к трифенилэтинилфосфоний бромиду и щелочной гидролиз полученных соединений. // *ЖОХ, 2006, т. 76, вып. 8, с. 1380-1382.*
81. Appleyard G.D., Stirling C.J.M. Elimination -Addition. Part XVIII. Acylation of Amines and Alcohols with Adducts of Carboxylic Acids and Allenic 'Onium Salts. // *J. Chem. Soc. (C), 1969, v. 4, №. 14, p. 1904-1908.*
82. Schweizer E.E., De Voe Goff S., Murray P.W. Reactions of phosphorus compounds. 37. Preparation of β-iminopropyl- and β-aminopropenyltriphenylphosphonium bromides and the use of the latter in heterocyclic synthesis. // *J. Org. Chem., 1977, v. 42, №. 2, p. 200-205.*
83. Schweizer E.E., De Voe Goff S., Murray P. W. Reactions of phosphorus compounds. 38. Methylenetriphenylphosphorane extrusion reaction. // *J. Org. Chem., 1978, v. 43, №. 15, p. 2972-2976.*
84. Schweizer E.E., De Voe S.V. Reactions of phosphorus compounds. 36. Heterocyclic synthesis via methylenetriphenylphosphorane extrusion. // *J. Org. Chem., 1975, v. 40, №. 1, p. 144-145.*
85. Schweizer E.E., Galcango M.A. Synthesis and reactions of a [2-(aziridin-1-yl)-alkenyl]triphenylphosphonium bromide. // *J. Org. Chem., 1978, v. 43, №. 21, p. 4207-4215.*
86. Багдасарян Г. Б., Погосян П. С., Паносян Г. А., Инджикян М. Г. Синтез и некоторые превращения трифенилпропаргилфосфоний бромида. // *ЖОХ, 2008, т. 78, вып. 6, с. 950-955.*
87. Багдасарян Г. Б., Погосян П. С., Хачатрян А. В., Паносян Г. А., Инджикян М. Г. Взаи-модействие трифенилпропаргилфосфоний бромида с дифениламином и щелочной гидролиз полученного продукта. // *Хим. ж. Армении, 2008, т. 61, вып. 2, с. 285-287.*

88. Schweizer E.E., Hirwe S.N. Cyclization of conjugated azines. Synthesis and thermal re-arrangements of 1,8-diaryl-4,5-diaza-3-methyl- and -3-phenyl-1,3,5,7-octateraenes(α,β-unsaturated azines) to 1-(1-methyl-3-phenyl- and -1,3-diphenyl-1-propenyl)-5-arylpyra-zoles. // *J. Org. Chem., 1982, v. 47, №. 9, p. 1652-1657.*
89. Evans D.A., Williams J.M. The asymmetric synthesis of β-lactam antibiotics-v. Application of chiral α,β-epoxyimines in ketene-imine cycloaddition reactions leading to homochiral 3-aminoazetidinones. // *Tetrahedron Lett., 1988, v. 29, №. 40, p. 5065-5068.*
90. Palacios F., Aparicio D., Santos M. A simple and efficient synthesis of α,β-unsaturated hyd-razones from functionalized ylides and phosphine oxides. // *Tetrahedron Lett., 1993, v. 34, №. 21, p. 3481-3484.*
91. Palacios F., Aparicio D., Santos M. An effective strategy for the preparation of α,β-unsaturated hydrazones and pyrazole derivatives. Synthetic applications of β-functionalized phos-phorus compounds. // *Tetrahedron, 1994, v. 50, №. 44, p. 12727-12742.*
92. Barluenga J., Merino I. and Palacios F. One pot synthesis of 2-vinyl-1-azadienes and divi-nylketones. // *Tetrahedron Lett., 1989, v. 30, №. 40, p. 5493-5496.*
93. Barluenga J., Merino I., Palacios F. Synthesis and reactions of β-enamino phosphonium salts. Preparation of 2-vinyl-1-aza-1,3-dienes and penta-1,4-dien-3-ones. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1991, p. 342-344.*
94. Albright Th.A., Evans S., Kim Ch.S., Labaw C.S., Russiello A.B. and Schweizer E.E. Ther–mal rearrangement of α-oxo-α,β-unsaturated azines to N-substituted pyrazoles. // *J. Org. Chem., 1977, v. 42, №. 23, p. 3691-3697.*
95. Schweizer E.E., Hayes J.E., Rheingold A. and Wei X. Reactions of azines. 12. Preparation and reactions triphenyl[2((phenyl(methoxycarbonyl)methylene)hydrazono)propyl]phos-phonium bromide. // *J. Org. Chem., 1987, v. 52, №. 9, p. 1810-1816.*
96. Cristau H.J., Duc G., Christol H. Synthesis of a New Class of 1,4-Disubstituted Butadiens: Preparation of 1,4-Bis[phosphonio]-1,3-butadiene Salt. // *Synthesis, 1983, № 5, p. 374-375.*

97. Cristau H.J., Plenat F., Dug G., Bennamara A. Nouvelle synthese stereoselective de disels de butadiene-1,3-ylene-1,4-bisphosphoniums. // *Tetrahedron, 1985, v. 41, №. 13, p. 2717-2725.*

98. Овакимян М.Ж., Барсегян С.К., Кикоян Н.М., Инджикян М.Г. Новый путь синтеза 1,4-ди(трифенилфосфониохлоридо)-1,3-бутадиена. *// ЖОХ, 2005, т. 75, вып. 1, с. 164.*

99. Овакимян М.Ж., Погосян А.С., Мовсисян М.Л., Инджикян М.Г. Щелочной гидролиз дигалогенидов 1,4-бис(трифенилфосфонио)бута-1,3-диена. // *Изв. АН. Сер. хим., 2010, №. 3, с. 548-552.*

100. Cristau H.J., Chiche L and Plenat F. 2,3-bis(triphenylphosphoniomethyl)piperazine; Precursor of a new heterocyclic bis-Wittig reagent. // *Synthesis, 1986, №. 1, p. 56-58.*

101. Plenat F. Bennamara A., Chiche L., Christol H. Reactivite electrophile d'un alkyne-β,β' bisphosphonium: addition d'amines et de thiophenols. // *Phosphorus and sulfur, 1986, v. 26, p. 39-51.*

102. Бичахчян А.С. Взаимодействие дигалогенидов бут-2-ин-1,4-диилбис(трифенилфосффония) с SH- и NH- нуклеофилами. // *ЖОХ, 2016, т. 86, вып. 5, с. 777-781.*

103. Овакимян М.Ж., Гаспарян Г.Ц., Григорян М.Р., Бичахчян А.С., Погосян А.С. Некоторые особенности реагирования α,β- и β,γ- ненасыщенных фосфониевых солей с нуклофильными реагентами. *// Сб. трудов «Некоторые успехи органической и фармацевтической химии», Ереван, НТЦ ОФХ НАН РА, 2015, вып. 2, с. 153-163.*

104. Овакимян М.Ж., Мовсисян М.Л., Гаспарян Г.А., Инджикян М.Г. Необычный ход взаимодействия 1,4-бис(трифенилфосфоний)бута-1,3-диендихлорида с фенилгидразином. *// ЖОХ, 2011, Т. 81, Вып. 2, с. 346-348.*

105. Parry R.J., Wenying L. The biosynthesis of valanimycin. Further evidence for the intermediacy of a hydroxylamine in N-N bond formation. // J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, p. 995-996.

106. Овакимян М.Ж., Гаспарян Г.Ц., Погосян А.С., Бичахчян А.С., Айвазян А.Г. Некоторые особенности реагирования гидроксиламинопроизводных бисфосфониевых солей. *// Хим. ж. Армении, 2013, т. 66. №. 1, с. 63-74.*

107. Овакимян М.Ж., Барсегян С. К. Погосян А. С., Кикоян Н. М., Инджикян М. Г. Дегидрирование фосфониевых солей с 2-гидроксиламиноизопропильной группой и 1-дифенилфосфорил-2-гидроксиламиноэтана. *// ЖОХ, 2007, т. 77. вып. 5, с. 871-872.*

108. Gaudiano G., Mondelli R., Ponti P.P.,Ticozzi C. and Umani-Ronchi A. Base-induced cyclization of 2-oximinophosphonium salts. Synthesis and spectroscopic properties of 1,2,5-oxazaphosph-(V)ol-2-ines. *// J. Org. Chem., 1968, v. 33, №. 12, p. 4431-4438.*

109. Ovakimyan M.Zh., Gasparyan G. Ts., Bichakhchyan A.S. Synthesis of bisphosphonium derivatives of glyoxime from ((2,3-bis(hydroxyamino)butane-1,4-diyl)bis(triphenylphosphonium))diiodide under the action of Cu (II) ions. // *Хим. ж. Армении, 2012, т. 65, №. 4, с. 574-577.*

110. Pariza R.J., Fuchs P.L. Conjugate-Addition (Intramolecular Wittig Reactions of Enolates with [3-(Phenylthio)-1,3-butadienyl]triphenylphosphonium Chloride. // *J. Org. Chem., 1983, v. 48, p. 2304-2306.*

111. Овакимян М.Ж, Гаспарян Г.Ц., Бичахчян А.С., Погосян А. С., Киноян Ф.С., Тамазян Р.А., Айвазян А.Г. Одностадийный синтез [4-(алкилсульфанил)бута-1,3-диен-1-ил]-трифенилфосфоний иодидов из бута-1,3-диен-1,4-диилбис(трифенилфосфоний)иодида. *// ЖОХ, 2014, т. 84, вып. 6, с. 944-947.*

112. Ovakimyan M.Zh.,Gasparyan G.Ts., Pogosyan A.S., Grigoryan M.R., Bichakhchyan A.S. «2-Propyl- and 4-butadienyl-S-functionally substituted phosphonium salts. Unusual be-haviour of 1,4-bis(buta-1,3-diene)phosphonium salts in reactions with NH- and SH-nuc-leophiles». // *Международная конференция «Froniters in Chemistry», Armenia,Yerevan, 2013, P191.*

113. Мовсисян М.Л. Одностадийный синтез 1,3-диенаминофосфониевых солей на базе 1,4-бис(трифенилфосфоний)бута-1,3-диендийодида. // ЖОХ, 2011, т. 81, вып. 3, с. 512-513.

114. Flitsch W., Lubisch W., Rosche J. Umsetzung der bifunktioneller molecule mit acceptorsubs-tituterten butadienen. // *Liebigs. Ann. Chem, 1987, v. 1987, №. 8, p. 655-659.*

115. North A.C.T., Phillips D.C. and Mathews. F.S. A Semi-Empirical Method of Absorption Correction. // *Acta Cryst. 1968. A 24. p. 351-359.*

116. Sheldrick G.M., SHELXS97 and SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structure. *Göttingen University, Göttingen, 1997.*

117. Овакимян М.Ж., Гаспарян Г.Ц., Бичахчян А.С. Некоторые особенности щелочного гидролиза 4-замещенных бута-1,3-диенилтрифенилфосфониевых солей. *// ЖОХ, 2015, т. 85, вып. 5, с. 791-795.*

118. Brophy J.J., Freeman K.L. and Gallagher M.J. Some phenyl migrations in organophosphorus compounds *// J. Chem. Soc. (C), 1968, №. 22, p. 2760-2765.*

119. Овакимян М.Ж., Гаспарян Г.Ц., Бичахчян А.С., Погосян А.С., Киноян Ф.С., Пароникян Р.В. и Степанян Г.М. Синтез 4-S- и N-функционально замещенных 3-хлор-бут-2-енилтрибутил- и трифенилфосфониевых солей. 1,4-Электрофильное присоединение брома к 1,3-диенфосфониевым солям. // *Хим. ж. Армении, 2016, т. 69, №. 1-2, с. 131-142.*

120. Лулукян Р.К., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г. О взаимодействии третичных фос–финнов с некоторыми β, γ- непредельными галогенидами // *Хим. ж. Армении, 1981, т. 34, № 12, с. 995-1000.*

121. Овакимян М.Ж., Гаспарян Г.Ц., Григорян М.Р., Бичахчян А.С. Особенности взаимо–действия 4-бромбут-2-енилфосфониевых солей с монозамещенными гидразинами. *// ЖОХ, 2014, т. 84, вып. 3, с. 438-442.*

122. Першин Я.Н. Методы экспериментальной химиотерапии. *М., Медицина, 1971, с. 507.*

123. Машковский М.Д. Лекарственные вещества. М., *Новая волна, 2010, с. 851.*

124. Овакимян М.Ж., Погосян А.С., Мовсисян М.Л., Инджикян М.Г., Тамазян Р.А., Айвазян А.Г. α,β- и β,γ-Непредельные фосфониевые соли в реакциях с галогенирующими агентами. *ЖОХ, 2010, т. 80, вып. 11, с. 1779-1784.*

125. Хачатрян Р.А., Торгомян А.М., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г. Синтез четвертичных фосфониевых солей с сопряжённой диеновой группировкой. *// Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 8, с. 682-686.*

126. Овакимян М.Ж., Гаспарян Г.Ц., Бичахчян А.С. Необычное замещение хлора у винильного атома углерода тиолят-анионами в хлориде 3-хлорбут-2-енилтрифенилфосфония. *// Хим. ж. Армении, 2016, т. 69, №. 3, с. 366-369.*
127. Begtrup M. Reactions Between Azolium Salts and Nuclrophilic Reagents VII. The Prepa–ration and Properties of 1,3-Disubstituted 4-Methylthio-1,2,3-triazolium Salts. *// Acta. Chem. Scand., 1971, v. 25, № 9, p. 3500-3508.*
128. Беккер Х., Бергер В., Домшке Г. *// Органикум, 2008, т. 1, с. 453, т. 2, с. 442, М. Мир. Бином.*
129. Захаркин Л.И., Охлобыстин О.Ю., Стринин Б.Н. Применение магнийорганических соединений для синтеза органических производных элементов II-У группы в безэфирной среде. // *Изв. АН СССР, ОХН, 1962, №. 11, с. 1002-2008.*
130. Овакимян М.Ж., Лулукян Р.К., Паносян Г.А., Инджикян М.Г. Реакции фосфониевых солей и фосфоната, полученных на основе 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена. *// Арм. хим. ж., 1981, т. 34. №. 6, с. 474-479.*
131. Brophy J., Gallagher M. Alkaline hydrolysis of some bisphosphonium salts. *// Aust. J. Chem, 1969, v. 22, №. 4, p. 1385-1398.*
132. Овакимян М.Ж., Барсегян С.К., Мовсисян М.Л., Паносян Г.А., Инджикян М.Г. Особенности реагирования 2,3,4-трихлорбут-1-ена с фосфорными и азотными нуклео–филами. *// ЖОХ, 2008, т. 78, вып. 11, с. 1818-1822.*