

УДК 547.241: 547.753

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФОРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ХЛОРУКСУСНЫХ АЛЬДЕГИДОВ С СН- КИСЛОТАМИ**Х.А. Асадов***Бакинский Государственный Университет
AZ 1148, ул. З.Халилова 23, e-mail: esedoglu@mail.ru**Поступила в редакцию 12.10.2018*

Установлено, что реакции анионов СН-кислот с α -хлоральдегидами протекают исключительно по одному реакционному центру – наиболее электрофильному углеродному атому альдегидной группы. Фосфорилзамещенные хлорацетальдегиды легко конденсируются с производными малоновой кислоты с образованием непредельных фосфорилированных карбоновых кислот. Хлорирование последних является удобным методом синтеза замещенных оксофосфоленов.

Ключевые слова: *СН-кислота, фосфорилированные α -хлоральдегиды, малоновая кислота, фосфонат, 1,2-оксофосфолен, диэтиловый эфир хлорфосфоновой кислоты, α -формулацетилацетон.*

ВВЕДЕНИЕ

В органической химии наиболее широкое распространение получили нуклеофилы, образующиеся в результате депротонирования при действии на них оснований, водородные атомы которых приобретают относительно сильную подвижность за счет электроотрицательного эффекта групп, проявляющих –М-эффект. Получающийся анион при этом стабилизируется благодаря делокализации заряда. Особенно важную роль в качестве таких заместителей имеют карбонильные, нитрильные и нитрогруппы. Следствием такой делокализации в образующемся анионе является не только его устойчивость, но и амбидентность или наличие двух реакционных центров разной степени нуклеофильности – атом углерода активной метиленовой группы и атом кислорода карбонильной или нитрогруппы или атом азота нитрильной группы [1]. Предпочтительность электрофильной атаки по атому углерода или кислорода или азота зависит от природы исходного реагента,

электрофила и характера растворителя [2]. Еще одна особенность реакций данного типа с участием α -галогенкарбонильных соединений, которые в органической химии известны как реакция Кневенагеля [3-7], состоит в том, что в данном случае невозможно выделение промежуточно образующихся продуктов С-алкилирования, поскольку наличие двух карбонильных, нитрильных или нитрогрупп в молекуле придает молекуле намного большую подвижность атому водорода в ней по сравнению с их моноаналогами, и реакция заканчивается образованием замещенных алкенов или образованием циклических соединений.

Представляло интерес исследовать химическое поведение фосфорилированных монохлорацетальдегидов (1,2) в условиях реакции Кневенагеля, так как успешная разработка этих реакций открывала путь синтеза новых типов фосфорорганических соединений (ФОС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры суспензий образцов в вазелиновом масле или в пленке получали

на спектрометре UR-20, спектры ЯМР ^1H растворов в дейтеро-ацетоне, дейтерохло-

роформе или в дейтеродиметилсульфоксиде - на спектрометре Tesla BW-567 (100 и 200 МГц), внутренний стандарт ГМДС, спектры ЯМР ^{31}P - на спектрометре Bruker WP-80 (32.38 МГц), химические сдвиги ядер водорода и фосфора указаны относительно ГМДС и 85%-ой H_3PO_4 соответственно.

Общая методика проведения реакций альдегидов (1,2) с производными малоновой кислоты. А. К раствору 0.01 моль соответствующего альдегида (1,2) в 20 мл абсолютного бензола или толуола добавляют 4-6 капель пиперидина и после кратковременного перемешивания при комнатной температуре по каплям прибавляют раствор 0.01 моль соответствующего производного малоновой кислоты в 20 мл соответствующего растворителя. После этого реакцию смесь кипятят в течение 6 часов при интенсивном перемешивании. Затем реакцию смесь разбавляют 10 мл 10%-ного HCl , выпавшее твердое вещество отфильтровывают, растворитель отгоняют и остаток фракционируют в вакууме масляного насоса. В. Смешивают 0.01 моль соответствующего альдегида (1,2) и 0.01 моль соответствующего производного малоновой кислоты в 20 мл уксусного ангидрида, добавляют 3-4 капли пиперидина. Реакционную смесь перемешивают 6-8 часов при комнатной температуре. Затем с помощью ловушки Дина-Старка из реакционной смеси отгоняют воду, остаток фракционируют в вакууме масляного насоса. **3a:** выход 52%. Т.кип., $^{\circ}\text{C}$: 128-130 (0.04 мм.рт.ст). n_D^{20} = 1.4745. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1260 (P=O), 1640 (C=C), 1690 (C=O), 2130 (CN). Спектр ЯМР ^{31}P , м.д. (85% H_3PO_4): 13.4. Спектр ПМР ((CD_3) $_2\text{CO}$), δ , м.д., ГМДС: 1.10 (9H,м,3CH $_3$); 3.8 (1H,т, CHCl); 4.10 (2H,к,ОСН $_2$); 4.7 (1H,м, CH-O); 7.8 (1H,д,=CH, $^3J_{\text{PH}}=7.5\text{Гц}$). Найдено, %: N: 4.06, P: 9.48, Cl: 10.36. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{PCl}$. Вычислено, %: N: 4.15, P: 9.19, Cl: 10.52. **3b:** выход 64%. Т.кип., $^{\circ}\text{C}$: 145-148 (0.04 мм.рт.ст). n_D^{20} = 1/4675. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1285 (P=O), 635 (C=C), 2140 (CN). Спектр

ЯМР ^{31}P , м.д. (85% H_3PO_4): 13.75. Спектр ПМР ((CD_3) $_2\text{CO}$), δ , м.д., ГМДС: 1.15 (6H,д,2CH $_3$); 3.8 (1H,т, CHCl); 4.8 (1H,м, CH-O); 7.8 (1H, д, =CH, $^3J_{\text{PH}}=7.5\text{Гц}$). Найдено, %: N: 9.69, P: 10.72, Cl: 12.09. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{PCl}$. Вычислено, %: N: 9.64, P: 10.67, Cl: 12.22. **5a:** выход 58%. Т.кип., $^{\circ}\text{C}$: 140-142 (0.04 мм.рт.ст). n_D^{20} = 1.4816. Спектр ЯМР ^{31}P , м.д. (85% H_3PO_4): 12.8. Спектр ПМР ((CD_3) $_2\text{CO}$), δ , м.д., ГМДС: 1.10 (9H,м,3CH $_3$); 3.8 (2H,к, ОСН $_2$); 4.10 (4H,м,2ОСН $_2$); 7.25 (3H,м,Ph); 7.5 (2H,м,Ph); 7.9 (1H,д, =CH, $^3J_{\text{PH}}=7.5\text{Гц}$). Найдено, %: N: 3.86, P: 8.22, Cl: 9.09. $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{PCl}$. Вычислено, %: N: 3.63, P: 8.04, Cl: 9.21. **5b:** выход 61%. Т.кип., $^{\circ}\text{C}$: 155-156 (0.04 мм.рт.ст). n_D^{20} = 1.4785. Спектр ЯМР ^{31}P , м.д. (85% H_3PO_4): 13.1. Спектр ПМР ((CD_3) $_2\text{CO}$), δ , м.д., ГМДС: 1.0 (6H,м,2CH $_3$); 4.00 (4H,м,2ОСН $_2$); 7.25 (3H,м,Ph); 7.5 (2H,м,Ph); 7.85 (1H,д,=CH, $^3J_{\text{PH}}=7.5\text{Гц}$). Найдено, %: N: 8.44, P: 9.08, Cl: 10.47. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{PCl}$. Вычислено, %: N: 8.27, P: 9.16, Cl: 10.49.

Синтез 1,2-оксофосфолонов (6) и (7). В раствор 0.03 моль фосфоната (3) или (5b) в 100 мл четыреххлористого углерода при перемешивании и комнатной температуре пропускают газообразный хлор до появления желтого окрашивания и окончания экзоэффекта. Затем температуру реакционной смеси доводят до 70-76 $^{\circ}\text{C}$ и пропускают хлор еще 2 ч. Растворитель удаляют в вакууме водоструйного насоса без нагрева в течение 4 часов, остаток фракционируют. **2-изопропокси-2-оксо-3,4-дихлор-5,5-дициано-1,2-оксофосфолен (6):** выход 78%. Т.кип., $^{\circ}\text{C}$: 119-121 (0.06 мм.рт.ст). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1250 (P=O), 1630 (C=C), 2160 (CN). Спектр ЯМР ^{31}P , м.д. (85% H_3PO_4): 11.5. Спектр ПМР ((CD_3) $_2\text{CO}$), δ , м.д., ГМДС: 1.15 (6H, т, 2CH $_3$); 4.8 (1H, м, ОСН). Найдено, %: N: 10.14, P: 10.86, Cl: 25.12. $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3\text{PCl}_2$. Вычислено, %: N: 9.96, P: 11.03, Cl: 25.27. **2-этокси-2-окси-3-фенил-4-хлор-5,5-дициано-1,2-оксофосфолен (7):** выход 69%. Т.кип., $^{\circ}\text{C}$: 127-128 (0.06 мм.рт.ст). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1265 (P=O), 1570-1590 (Ph), 1640 (C=C), 2140 (CN). Спектр ЯМР ^{31}P ,

м.д. (85%Н₃Р₄): 10.2. Спектр ПМР ((СД₃)₂СО), δ, м.д., ГМДС: 1.00 (3Н,т,СН₃); 4.00 (2Н,к, ОСН₂); 7.25 (3Н,м,Ph); 7.6 (2Н,м,Ph). Найдено, %: N: 8.74, P: 10.29, Cl: 11.94. С₁₃Н₁₀Н₂О₃РCl. Вычислено, %: N: 9.08, P: 10.05, Cl: 11.51.

Реакция альдегида (2) с натриевыми производными (9). В 50 мл абсолютного метанола растворяют 0.05 моль соответствующего производного (9) и медленно присыпают 0.05 моль гидроксида натрия и перемешивают при температуре кипения спирта в течение 1 часа. Затем реакционную смесь охлаждают льдом и при перемешивании прикапывают раствор 0.05 моль альдегида (2) в 100 мл абсолютного метанола. После прибавления реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 8 ч, а затем оставляют на ночь. На следующий день растворитель отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 150 мл абсолютного эфира. К полученной смеси добавляют 50 мл воды, а затем 25 мл концентрированной НCl. Эфирный слой отделяют, а водный дважды экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные вытяжки промывают насыщенным раствором NaCl и сушат MgSO₄. После отгонки растворителя остаток подвергают фракционированию в вакууме и выделяют **диэтиловый эфир**

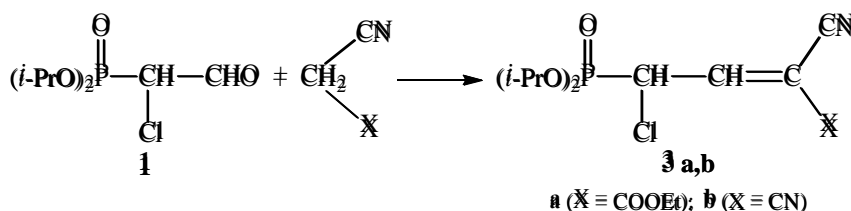
хлорбензилфосфоновой кислоты (10). Выход 74%, т.кип. 115-116°C (0.05 мм рт.ст.). Спектр ПМР ((СД₃)₂СО), δ, м.д.: 1.15 (6Н, т, 2СН₃); 4.00 (4Н, м, 2ОСН₂); 4.90 (1Н, д, СНCl); 7.5 (5Н, м, Ph); δ_p 17.1 м.д. Найдено, %: Cl 13.57, P 11.85. С₁₁Н₁₆ClO₃P. Вычислено, %: Cl 13.52, P 11.81.

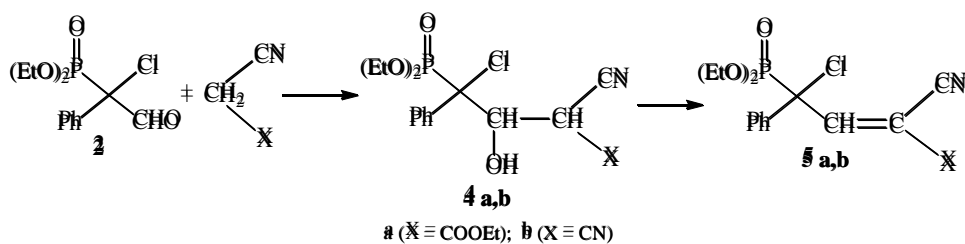
Реакция альдегида (2) с СН-кислотами в присутствии ацетата натрия. А. К суспензии 4.1 г (0.05 моль) ацетата натрия в 3.05 г (0.05 моль) нитрометана добавляют 14.5 г (0.05 моль) альдегида (2). При этом наблюдается выделение тепла. Реакционную смесь перемешивают в течение 7 дней. Затем образующуюся вязкую массу растворяют в 100 мл диэтилового эфира, отфильтровывают раствор от соли, растворитель отгоняют при пониженном давлении. Выход продукта (11a) в виде вязкой неперегоняющейся жидкости составляет 72%. В. К суспензии 4.1 г (0.05 моль) ацетата натрия в 5 г (0.05 моль) ацетилацетона при комнатной температуре медленно прикапывают 14.5 г (0.05 моль) альдегида (2). После прекращения экзотермично протекающей реакции реакционную массу перемешивают еще в течение получаса. Образованное кристаллическое соединение (11b) промывают водой, затем эфиром и сушат в вакууме. Выход 68%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что альдегиды (1,2) реагируют с производными малоновой кислоты - этиловым эфиром нитрилмалоновой кислоты и динитрилом

малоновой кислоты в присутствии каталитического количества пиперидина с образованием производных непредельных карбоновых кислот с выходами 50-65%.



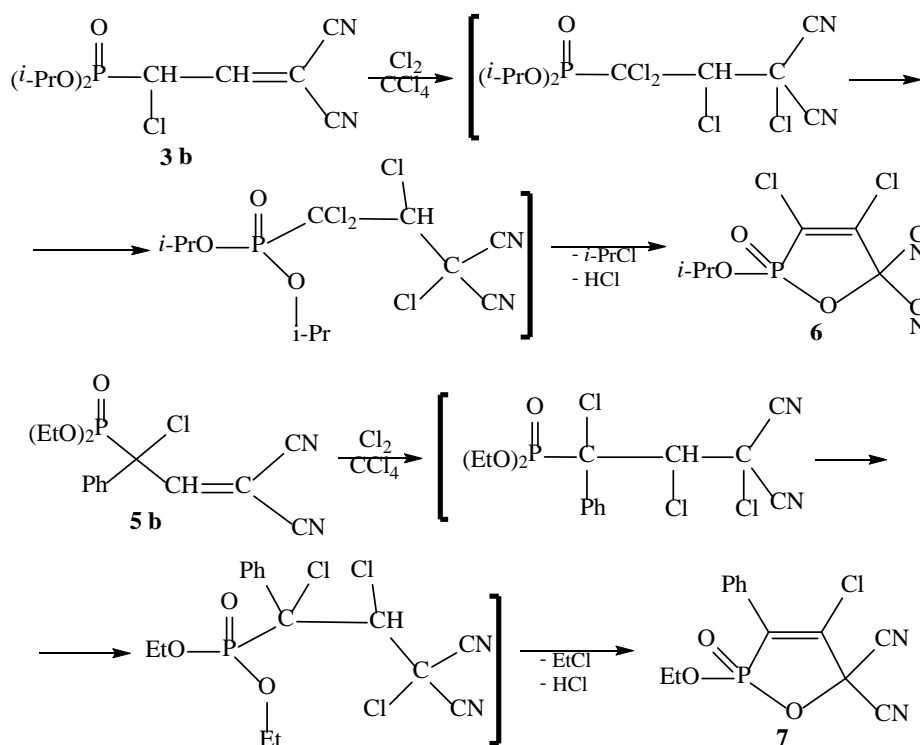


В случае альдегида (2), как и следовало ожидать, непредельный фосфонат (5) образуется сразу:

Образование полуаминала (4) не подтверждается данными ПМР-спектроскопии, в которых отсутствует характерный дублет в области 5 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{PH}}=7.5-15$ Гц. ИК-спектры продуктов (3b) и (5b) характеризуются рядом интенсивных полос поглощения, характерных для основных структурных фрагментов: 1270 см^{-1} (P=O), 1640 см^{-1} (C=C), 2150 см^{-1} (CN). В ИК-спектрах фосфонатов (3a) и (5a) наряду с вышеуказанными областями поглощения присутствует интенсивная полоса поглощения в области 1690 см^{-1} , относящаяся к карбонильной группе сложноэфирного фрагмента (COOEt).

Известно, что продукты

галогенирования непредельных фосфонатов в дальнейшем подвергаются гетероциклизации, что явилось одним из перспективных методов синтеза гетероциклических фосфорорганических соединений [8,9]. Представляло интерес исследовать такую возможность и для фосфонатов (3,4), так как их структура, включая наличие сильных акцепторных групп у этиленового фрагмента, позволяла ожидать направление реакции по схеме гетероциклизации. Нами осуществлено хлорирование продуктов (3b) и (5b) в четыреххлористом углероде при температуре $70-76^\circ\text{C}$. Из реакционной смеси был выделен единственный продукт 2-изопропокси-2-оксо-3,4-дихлор-5,5-дициано-1,2-оксофосфолен (6) (в случае 3b). В случае фосфоната (5b) образуется 2-этоксифосфолен (7).

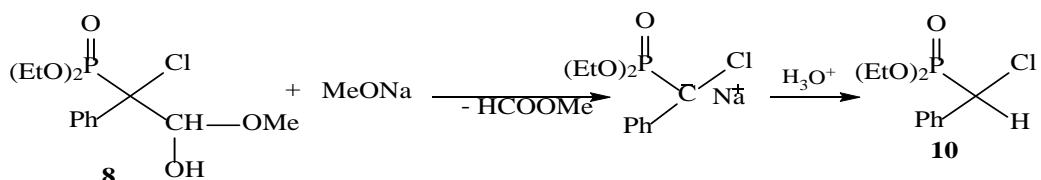
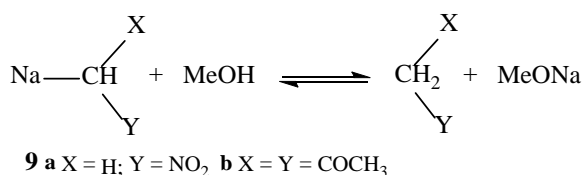
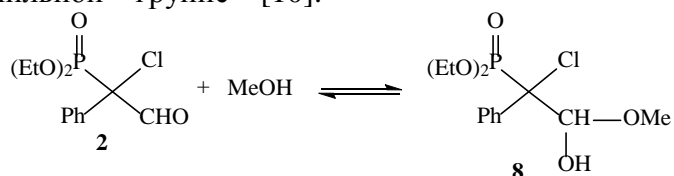


Образование фосфоленов (6,7) можно представить следующим образом: наличие

у полихлорированных фосфонатов сильно электрофильного γ -углеродного атома спо-

собствует атаке данного атома на кислородный атом фосфорильной группы. Последнее приводит к промежуточной квазифосфониевой соли, которая стабилизируется дезалкилированием и дегидрохлорированием. В итоге образуются оксофосфолены (6,7). В ПМР-спектре продукта (6) содержатся химические сдвиги только протонов изопропильной группы, б, м.д.: 1,15 (6H, т, 2CH₃), 4,8 (1H, м, OCH). Характерный дублет для протона СН= в области 7.8 м.д. и триплет от СНСl- протона (дублет за счет расщепления от протона СН= и дублет за счет расщепления СН-Р- связи накладываются и дают триплет) в области 3.8 м.д. исчезают, что также свидетельствует о протекании реакции в направлении образования фосфоленов по вышепредложенным схемам.

Как известно, реакции α-галогенноксозамещенных альдегидов с нуклеофилами типа енолят-анионов могут привести к продуктам превращений соединений, первоначально образующихся путем замещения атома галогена, либо к продуктам, образующимся из аддукта первоначально присоединения аниона С-Н-кислоты к карбонильной группе [10].



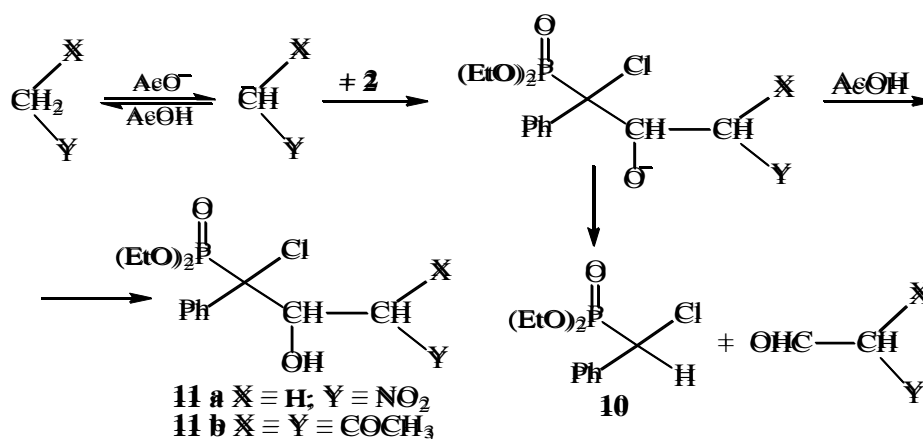
При генерировании карбониа in situ путем взаимодействия вышеприведенных СН-кислот с ацетатом натрия в присутствии исходного альдегида (2) удалось выделить соответствующие гидроксипроизводные (11). Образующийся

Учитывая глубокую структурную аналогию изучаемых нами соединений со структурой хлорала, в первую очередь следовало ожидать образования таких продуктов, которые характерны для подобных реакций хлорала. Однако, анализ ПМР- спектров продуктов реакции альдегида (2) с натриевыми производными (9) в метаноле показал, что реакция идет с разрывом С-СНО- связи в альдегиде.

Вследствие того, что спиртовой раствор исходного альдегида существует исключительно в полуацетальной форме, карбонильный атом альдегидной группы блокируется для нуклеофильной атаки. Кроме того, вследствие своей низкой основности, анион CHXY^- не может эффективно депротонировать продукт полуацетальной структуры (8). В то же время, в спиртовом растворе натриевых производных СН-кислот, вследствие установившегося равновесия между последними и растворителем, всегда присутствуют, хотя и в незначительном количестве, более основные метоксид-анионы, которые и вызывают расщепление С-СНО связи исходного альдегида по схеме:

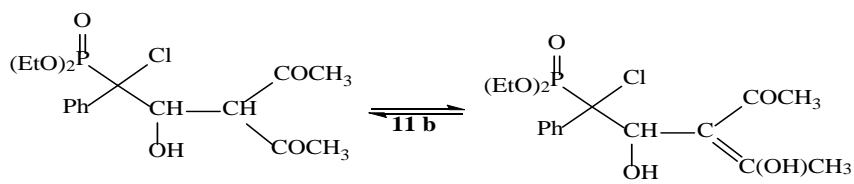
под действием ацетат-аниона нуклеофил присоединяется к альдегидной группе исходного альдегида (2), образуя промежуточный карбинолят, который до распада на составляющие его компоненты успевает стабилизироваться в результате

равновесного процесса между AcONa и СН-кислотой.



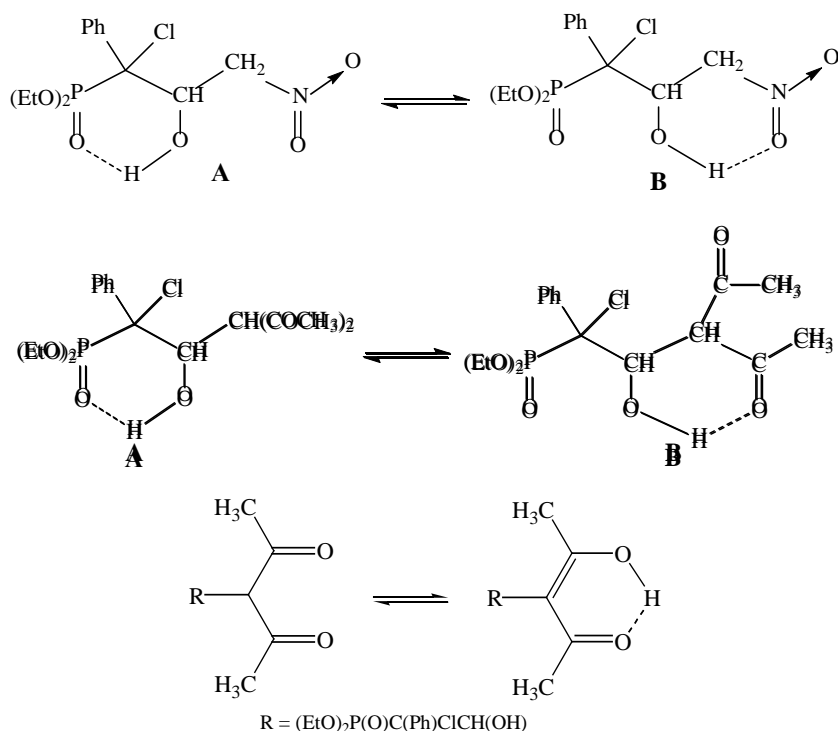
В отличие от аналогичных реакций хлораля, который реагирует подобным образом с самым широким набором СН-кислот [11], в реакцию с альдегидом (2) удалось ввести только наиболее кислые из

соединений, содержащих подвижные атомы водорода: ацетилацетон и нитрометан. Изучение спектра ПМР соединения (11b) показало, что для него характерно keto-енольное равновесие типа



которое сильно зависит от природы растворителя. Так, при использовании в качестве растворителя CDCl₃ равновесие кетон-енол для соединения (11b) полностью сдвинуто в сторону keto-формы. При переходе от CDCl₃ к (CD₃)₂CO содержание енольной формы достигает приблизительно 50%. Сигналы метильных групп ацильного фрагмента молекулы проявляются в виде дублета в области 2.25 м.д. (J_{HH}=2.5Гц), вследствие, видимо, магнитной неэквивалентности этих групп протонов по отношению к расположению остальных групп протонов, содержащихся в молекуле. Сигналы метиновых протонов keto-формы проявляются в виде дублета и триплета в области 4.5 и 5.5 м.д. (J_{HH}=7.5Гц), а сигнал гидроксильной группы наблюдается в области 4.25 м.д. в виде уширенного синглета. При переходе

от keto-формы к енольной сигналы метинового протона и гидроксильной группы, связанных между собой, сливаются в сложный мультиплет, который проявляется в области 5.5 м.д.; сигнал протонов метильной группы, связанной с карбонильной группой, подвергнутой енолизации, сдвигается в более слабое поле, по сравнению с сигналами протонов ацильной группы, и проявляется в виде дублета (видимо, вследствие той же магнитной неэквивалентности) в области 2.1 м.д. (J_{HH} =10Гц). Сигнал гидроксиметиленового протона в условиях съемки спектра не наблюдается, видимо, вследствие быстрого дейтерообмена с молекулами растворителя. Структура полученных гидроксипроизводных (11) предполагает наличие у них различных типов водородной связи.



Необходимо сразу отметить, что теоретически возможный вариант образования внутримолекулярной водородной связи хелатного типа с участием двух карбонилв ацетилацетонового фрагмента молекулы по вышеприведенной схеме нами обнаружен не был, поскольку на основании ПМР предварительно было установлено, что раствор соединения (11b) в хлороформе не подвергается енолизации, а обнаружение такого взаимодействия по ИК-спектрам в полярных растворителях типа ацетона весьма затруднительно и практически невозможно.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что реакции анионов СН-

кислот с изучаемыми α-хлоральдегидами (1,2) протекают исключительно по одному реакционному центру – наиболее электрофильному углеродному атому альдегидной группы. С учетом обобщения литературных данных и проведенных собственных исследований можно допустить, что симметрия переходного комплекса изменяется таким образом, что независимо от соотношения основности и нуклеофильности реагента, последний в большей степени связывается с углеродом карбонильной группы, чем с α-С-атомом и вероятность «нормальной» S_N2 реакции значительно уменьшается. При этом электронные эффекты превалируют над стерическими.

REFERENCES

1. Ajris D.K. Carbanions in organic synthesis. Leningrad: Himiya Publ., 1969, pp. 145-147.
2. Keri F., Sandberg R. Advanced course in organic chemistry. Moscow: Himiya Publ., 1981, part. 2, pp. 19-24.
3. Wada S., Suzuki H. Calcite and Fluorite as Catalyst for the Knoevenagel Condensation of Malononitrile and Methyl Cyanoacetate under Solvent-Free Conditions. *Tetrahedron Letters*, 2003, vol. 44, pp. 399-401.
4. Li J.J. Name Reactions: A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications. Switzerland: Springer International Publishing. 2014, p. 344.
5. Smith M.B., March J. March's advanced organic chemistry. Reactions, mechanisms and structure. Sixth edition. Wiley, 2007, p. 2375.

6. Pearson A.J., Mesaros E.F. Diastereoselective conjugate additions to allylmolybdenum complexes: A Stereocontrolled route to 3,4,5-trisubstituted γ -butyrolactones. *Organic Letters*, 2002, vol. 4, issue 12, pp. 2001-2004.
7. Curini M., Epifano F., Marcotullio M.C., Rosati O., Tsadjout A. Potassium exchanged layered zirconium phosphate as base catalyst in Knoevenagel condensation. *Synth. Commun.*, 2002, vol. 32, pp. 355-362.
8. Mihajlov V.I., Ionin B.I., Ignat'ev V.M., Dogadina A.V., Zaharov V.I., Petrov A.A. Cyclohalogenation of dialkyl esters of 3-methyl-1,2-alkadienphosphonic acids. *Zhurnal obshhej himii - Russian Journal of General Chemistry*. 1977, vol. 47, no. 12, pp. 2701-2706.
9. Gusejnov F.I., Tagiev S.Sh., Moskva V.V. Reactions of α -chloro- and α , α -dichloro- β -oxo-substituted aldehydes with anionic nucleophiles. *Zhurnal organicheskoi khimii - Russian Journal of Organic Chemistry*. 1995, vol. 31, no. 1, pp. 96-99.
10. Margaretha P. Die reaction von meldrumsaure mit chlorhaltigen aliphatischen aldehyd. Ein Beitrag zum Thema «Starke organische Lewis-sauren». *Monatsh. Chem.*. 1970, b.101, №3, s. 811-823.
11. Petrov K.A., Tihonova N.A., Lapshina Z.A., Til'kunova N.A., Baranov N.N. Chloral interaction with compounds containing activated CH-bonds. *Zhurnal organicheskoi khimii - Russian Journal of Organic Chemistry*. 1979, vol. 15, no. 2, pp. 265-268.

INTERACTION OF PHOSPHORYL SUBSTITUTED CHLOROACETIC ALDEHYDES WITH CH-ACIDS

Kh.A. Asadov

*Baku State University,
Z.Xalilov str.23, AZ 1148 Baku, Azerbaijan : e-mail: esedoglu@mail.ru*

It revealed that the reactions of the anions of CH acids with α -chloro aldehydes proceed exclusively on one of reaction center - the most electrophilic carbon atom of the aldehyde group. Phosphoryl-substituted chloroacetaldehydes are easily condensed with malonic acid derivatives which lead to the formation of unsaturated phosphorylated carboxylic acids. Chlorination of the latter is a convenient method for the synthesis of substituted oxophosphenes.

Keywords: *CH acid, phosphorylated α -chloroaldehydes, malonic acid, phosphonate, 1,2-oxophosphenolene, diethyl ester of chlorophosphonic acid, α -formylacetylacetone.*

FOSFORİLƏVƏZLİ XLORSİRKƏ ALDEHİDLƏRİNİN CH- TURŞULARLA QARŞILIQLI TƏSİRİ

X.Ə.Əsədov

*Bakı Dövlət Universiteti
AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: esedoglu@mail.ru*

CH- turşuların anionlarının α -xloraldehidlərlə reaksiyalarının xüsusilə bir reaksiya mərkəzi - aldehid qrupunun daha çox elektrofilliyə malik karbon atomu üzrə baş verməsi müəyyən edilmişdir. Fosforiləvəzli xlorasetaldehidlər malon turşusunun törəmələri ilə asan reaksiyaya daxil olaraq doymamış fosforilləmiş karbon turşuları əmələ gətirir. Sonuncuların xlorlaşdırılması isə əvəzolunmuş oksofosfönlərin əlverişli sintez metodu hesab edilə bilər.

Açar sözlər: *CH-turşu, fosforilləmiş α -xloraldehidlər, malon turşusu, fosfonat, 1,2-oksofosfölen, xlorfosfon turşusunun dietil efiri, α -formilasetilaseton*