

УДК 547.722:547.341

**ОСОБЕННОСТИ α -ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ
ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
В РЕАКЦИЯХ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ**

Г.Э.АЛЛАХВЕРДИЕВА

Гянджинский государственный университет
gulnar.allahverdiyeva.2019@mail.ru

В настоящем сообщении, который носит частично обзорный характер, рассматривается химия галоген содержащих α -фосфорильных карбонильных соединений с O-, N-, P- и одновременно N, N-, P- и S- содержащими нуклеофильными реагентами. Особо следует отметить, что в литературе имеется множество сообщений и обзоров, посвященных фосфорилкарбонильным соединениям. Однако ограничены сведения о синтезе и превращениях галогенсодержащих карбонильных соединений.

Ключевые слова: трихлорангидрид, фосфонкарбоновые кислоты, ацилаль, хлораль, енамин, дихлорангидрин

Последние десятилетия, разработаны ряд препаративных методов синтеза α -хлор-, α,α -дихлорфосфоноксусного альдегидов [1-4], трихлорангидридов моно- и дихлорфосфонкарбоновых кислот [5-7], которые следует рассматривать как ключевыми соединениями в синтезе всех типов производных фосфонкарбоновых кислот. С другой стороны, такие классы соединений являются подходящими объектами для решения фундаментальных теоретических и практических проблем.

При поверхностном рассмотрении имеется определенное сходство между фосфорильной и карбонильной группами. Обе группы сильно поляризованы ($\text{C}=\text{O} \leftrightarrow \text{C}^+-\text{O}^-$; $\text{P}=\text{O} \leftrightarrow \text{P}^+-\text{O}^-$) и обладают электроно-акцепторными свойствами в результате которого водородные атомы метиленового звена в α -положении приобретают высокую подвижность. Такая подвижность характерна и для атомов галогена в α -положении.

Однако, имеются существенные различия между фосфорильной и карбонильной группами. В первую очередь следует отметить различие в гибридизации и природе электронного эффекта этих групп. Указанные различия, а именно плоское строение карбонильной группы (sp^2 - гибридизация) и тетраэдрическое строение фосфорильной группы (sp^3 -гибридизация), проявление одновременно индукционного и мезомерного эффек-

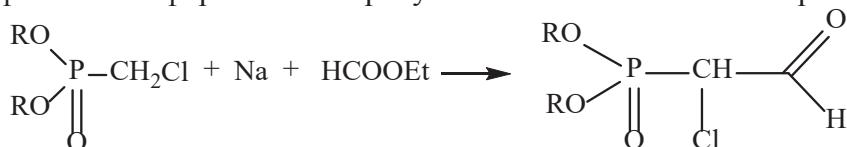
тов в случае карбонильной группы, а для фосфорильной группы только индукционного эффекта определяют ход и направления многих химических превращений не только у этих групп, но и у их заместителях.

Плоское строение карбонильной группы даёт основание предположить, что углерод карбонильной группы более доступен к воздействию нуклеофильного реагента, чем тетраэдрический атом фосфора. Видимо и по этой причине многие реакции замещения в фосфорилированных карбонильных соединениях протекает селективно у карбонильного углерода.

Ранее считалось, что фосфорильная группа инертна, однако многочисленные химические превращения с участием фосфорильной группы, за последние годы, показывают и нуклеофильные свойства $P=O$.

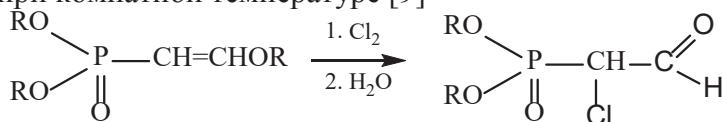
Синтез и превращения галогенсодержащих фосфорилированных альдегидов

Впервые синтез α -хлор- α -фосфорилуксусного альдегида был получен Кабачником М.Н. и сотр. путем фосфорилирования хлорметилфосфоната этилформиатом в присутствии металлического натрия [8].

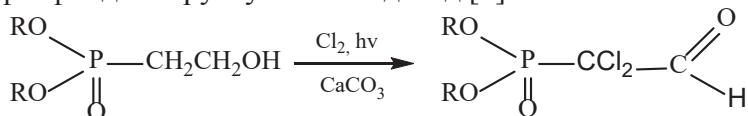


Из-за низкого выхода целевого продукта и технологической сложности процесса этот метод не нашло широкого применения в синтезе указанного альдегида.

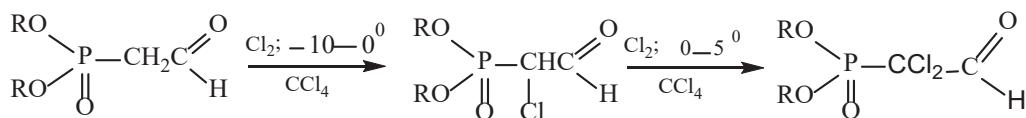
Препартивно более удобным методом синтеза моногалоген-фосфорилированных альдегидов следует считать галогенирование β -алкокси-винилфосфонатов с дальнейшим гидролизом продуктов хлорирования при комнатной температуре [9]



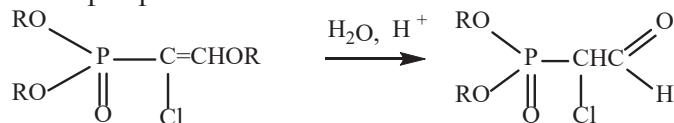
Фосфорилированные гидрофосфонаты реагируя с молекулярным хлором на свету при температуре $40-60^0$ в присутствии CaCO_3 образуют фосфонидхлоруксусный альдегид [9]



Позже был разработан удобный метод синтеза моно- и дихлор-фосфонуксусного альдегидов путем хлорирования фосфонуксусного альдегида молекулярным хлором при сильном охлаждении ($-10 - 0^0\text{C}$) в инертном растворителе (CCl_4) [1-2, 4]



Авторы [1] предложили альтернативный метод синтеза монохлорфосфонуксусного альдегида из диалкиловых эфиров α -хлор- β -алкокси-винилфосфоновой кислоты по схеме

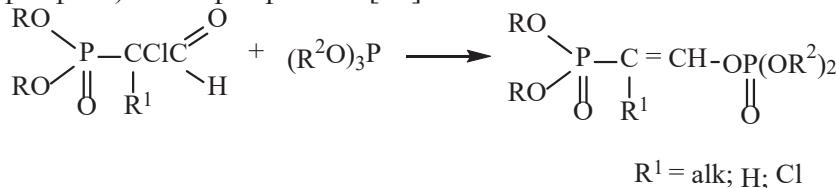


Синтезированные монохлорфосфонуксусные альдегиды существуют в енольной форме в количестве 43% [3].

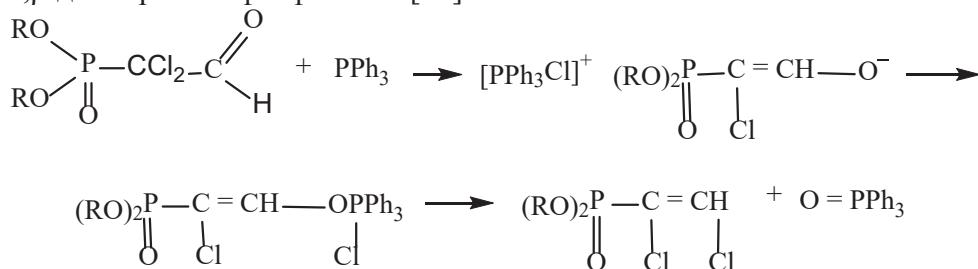
Синтезы на основе фосфономонохлор- и дихлоруксусных альдегидов

Фосфонодихлоруксусный альдегид, по структурным особенностям, следует рассматривать как фосфорный аналог хлораля и поэтому в теоретическом и практическом аспекте для химиков-синтетиков представлял интерес изучить свойства фосфонодихлоруксусного альдегида в сопоставлении со свойствами хлораля.

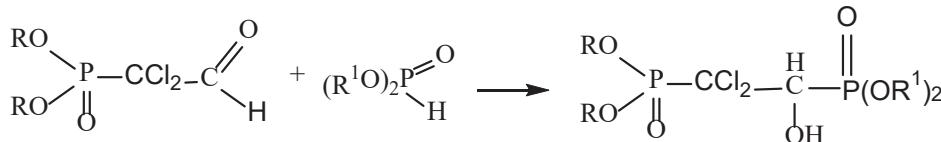
Аналогично хлоралю, фосфономонохлор- и дихлоруксусный альдегид вступает с фосфитами в реакцию Перкова давая β -(диалкоксифосфато)ванилфосфанаты [10].



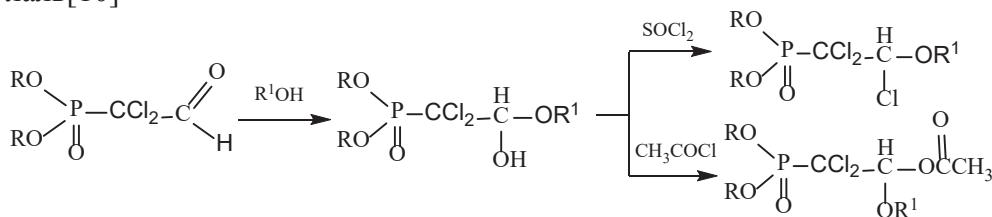
Реакция выше указанных галоидальдегидов с трифенилфосфином протекает по иному механизму, где допускается по аналогии [11] образование ионной пары с дальнейшим распадом на окись трифенилфосфина и α,β -дихлорванилфосфонатов [12]



Галоидсодержащие фосфорилированные альдегиды в отсутствии катализаторов присоединяют диалкилфосфиты образуя фосфорилированные производные хлораля [10]

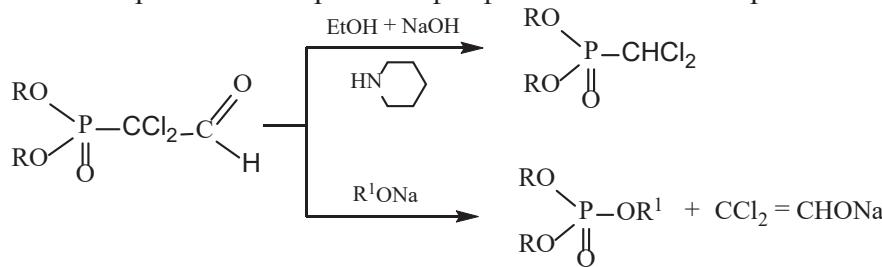


Фосфондихлоруксусный альдегид на холду присоединяет спирты образуя полуацетали виде густого сиропа дальнейшая обработка которого SOCl_2 на холду в присутствии третичного амина приводит к замещению гидроксильной группы на хлор с образованием α, α, β -трихлор- β -этоксиэтилфосфоната, а ацилированием данного полуацетала получен ацилаль [10]

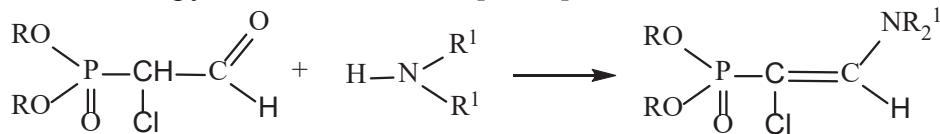


Под действием спиртовых растворов высокоосновных аминов или щелочи фосфондихлоруксусные альдегиды подвергаются галоформному распаду по связи $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ с образованием дихлор-фосфонатов [10]

В гетерогенных условиях указанные альдегиды распадаются по $\text{P}-\text{C}$ связи с образованием триалкилфосфатов и енолята натрия

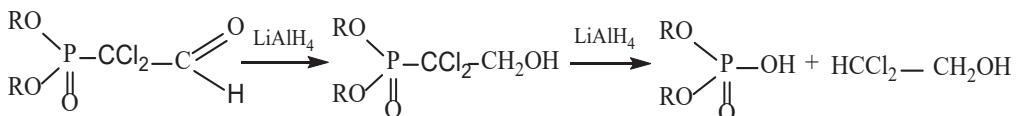


Фосфорилированные моногалогенальдегиды легко вступают в конденсацию с первичными и вторичными аминами исключительно по карбонильной группе давая енамины [12-13]



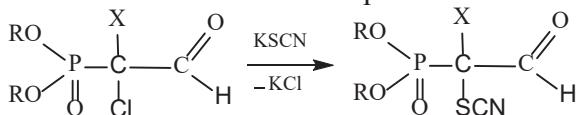
Амиды карбоновых кислот с дигалогенальдегидами образуют полуамиды, которые являются стабильными [14].

Восстановление фосфоридихлоруксусного альдегида алюмо-гидридом лития образуются соответствующие дихлоргидрин, 2,2-дихлорэтанол и диалкилфосфористые кислоты [15]

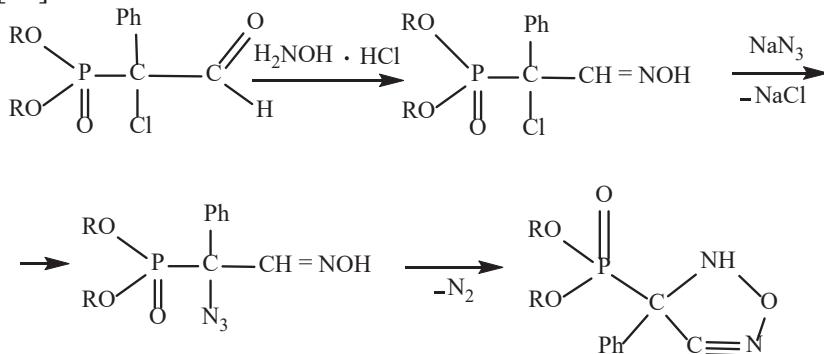


Последние десятилетия проводились систематические исследования по изучению реакции новых представителей α -галоид-фосфорилированных альдегидов с Р-содержащими нуклеофильными реагентами в результате которых были получены тиофосфорные продукты [16].

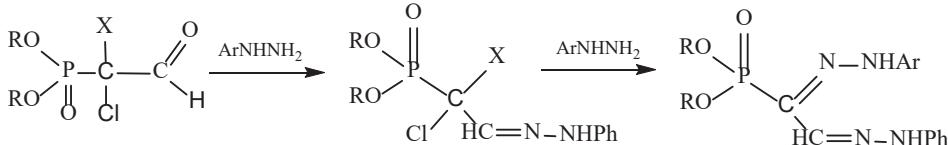
На основе фосфорилзамещенных α -хлоруксусных альдегидов с роданидом калия были синтезированы в литературе неизвестные тиоцианатоальдегиды которые явились основой в синтезе самых разнообразных классов и типов элементоорганических соединений [16-17]



Оксимы, полученные на основе указанных альдегидов с азидом натрия в диоксане, превращаются в фосфорилированный 1,2,5-оксадиазолин [18]

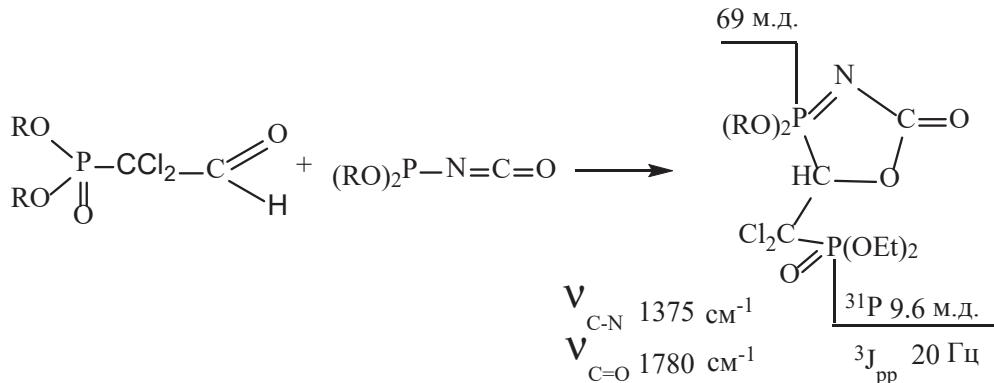


Необычно ведет себя α -хлорфосфорильный альдегид с гидразинами в результате которого образуется озазоны [19]



Проводились направленные исследования по изучению реакцийmonoхлорфосфорилированных альдегидов с N,O- и N,S-нуклео-фильными реагентами (α -пиридон, аминоспирты, тиоамиды и т.д.). Продуктами этих превращений явились различные типы кислород-азот, сера-азот содержащие гетероциклы [20].

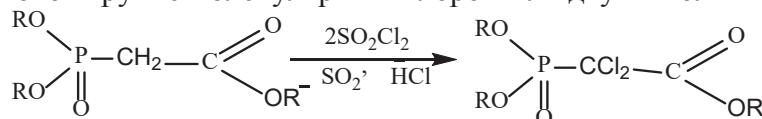
Реакцией изоцианатов кислот трехвалентного фосфора с диэтиловым эфиром дихлорфосфонуксусного альдегида получен первый представитель 1,3,4-оксазафосфолин-3-онов-5 с экзоциклическим фосфорным фрагментом [21]



Из выше изложенного очевиден широкие синтетические возможности монохлор- и дихлорфосфонуксусных альдегидов в органическом синтезе.

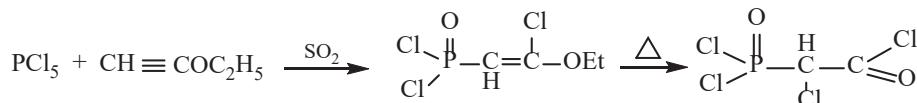
Фосфорилированныеmono- и дихлоркарбоновые кислоты и их производные

Синтез фосфонкарбоновых кислот, содержащих α -атомы хлора, основан на галогенировании соответствующих кислот по активной метиленовой группе молекулярным хлором или двумя молями SO_2Cl_2 [22-24].



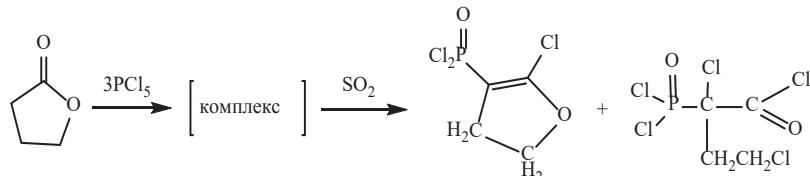
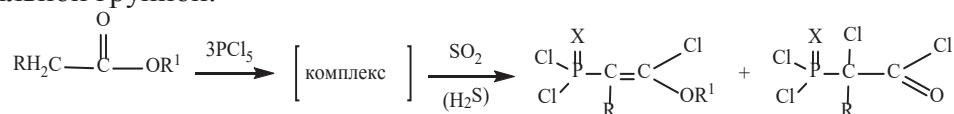
Безусловно, приемлемым методом синтеза таких фосфонатов следует считать реакцию алкоголиза соответствующих трихлор-ангидридов. Однако, синтез трихлорангидридов фосфонкарбоновых кислот до недавнего времени также был проблематичной. Впервые трихлорангидриды фосфонкарбоновых кислот получены реакцией пятихлористого фосфора с малоновыми эфирами [25].

Оригинальные методы синтеза трихлорангидридов фосфон-карбоновых кислот предложен Луценко с сотр. [26], фосфорилированым этоксиацитиленом PCl_5 получен β -хлор- β -алкоксивинил-фосфонат, который при термическом воздействии распадается на трихлорангидрид фосфонуксусной кислоты



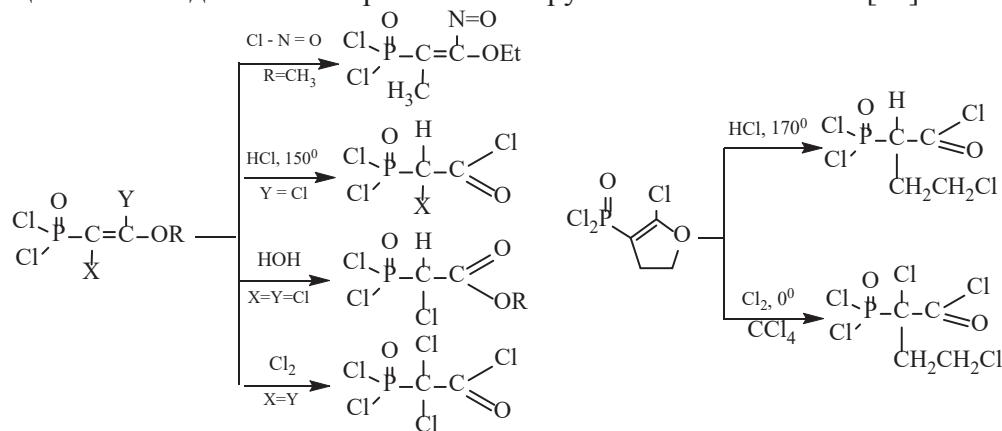
Разработан в препаративном отношении удобный метод синтеза трихлорангидридов замещенных фосфон- и тиофосфонкарбоновых кислот путем фосфорилирования алкилацетатов и γ -бутиrolактона пятихлористым фосфором [5-7]. Наряду с трихлорангидридом также образуются дихлорангидриды β -хлор- β -алкоксивинилфосфонаты, которых следует

рассматривать как фосфорорганические соединения со скрытой карбонильной группой.



Подобное изучение границ применимости данной реакции показало, что в зависимости от природы заместителей в алкильном и ацильном фрагментах реакция может идти по трем возможным направлениям [27].

Синтезированные таким образом замещенные винилфосфонаты под действием электрофильных реагентов (HCl , Cl_2 , NO и т.д.) легко превращаются в соединения с карбонильной группой в α -положении [28]

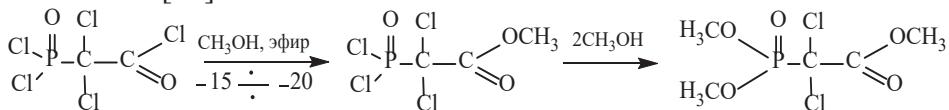


Синтез на основе трихлорангидридов моно- и дихлорфосфонкарбоновых кислот

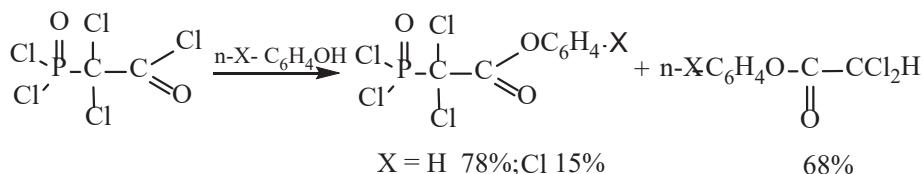
Рассматривая строение трихлорангидридов моно- и дихлор-фосфоновых кислот следует отметить наличие трех реакционных центров на атомах фосфора и карбонильного углерода (ярко выраженные кислотные центры) и α -углеродного атома. На примере алкоголиза трихлорангидридов фосфондихлоруксусных кислот показано высокая степень избирательности течения этих процессов.

В работе [29] этот процесс показано, что реакция указанного трихлорангидрида с 1 молем метанола при температуре $-15\text{--}20^{\circ}\text{C}$ протекает первоначально с замещением атома хлора при карбонильной группе с образованием Р,Р-дихлор-ангидрида метилового эфира фосфон моно- и дихлоруксусной кислоты. Последующие порции спирта затрачиваются на

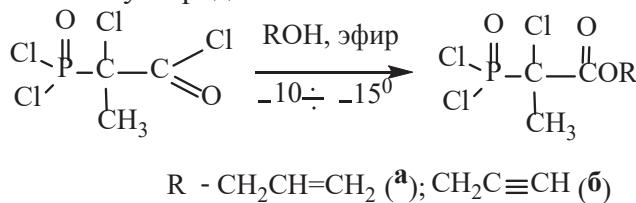
замещение атомов хлора при фосфоре давая полные эфиры фосфонкарбоновых кислот [29].



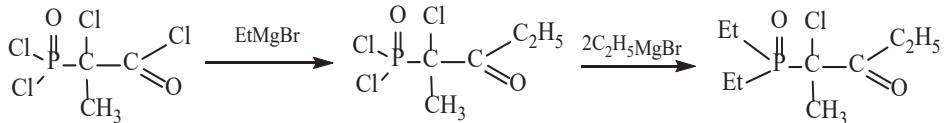
Направление реакции трихлорангидридов с фенолами определяется кислотностью фенола [30-31]. При умеренных температурах ($10 \div 15^{\circ}\text{C}$) реакция протекает по карбонильной группе, замещение хлоров при фосфоре на феноксигруппы не происходит. При использовании в этой реакции более кислых фенолов (хлорфенолов, нитрофенолов) наблюдается распад связи P-C с образованием *n*-хлорфенилового эфира дихлоруксусной кислоты.



Использование в реакциях алкоголиза более кислых спиртов (аллиловый, пропаргиловый) при $-10 \div -15^{\circ}\text{C}$ также подтверждает выше приведенную схему. При этой температуре замещается только хлор при карбонильном углероде



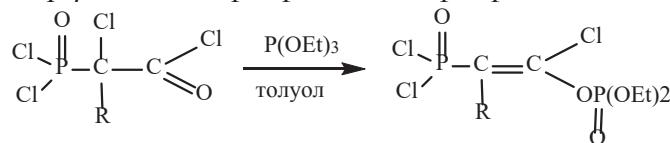
Такая же последовательность замещения хлоров наблюдается и при реакции трихлорангидридов с реагентом Гриньара [30]



Реакция хлорангидридов карбоновых кислот с фосфитами широко используется в синтезе ацилфосфонатов [32]. В последствии было показано, что идентичная реакция с хлорангидридом трихлор-уксусной кислоты протекает совершенно по иному механизму, образуя продукт с фосфатной структурой [33].

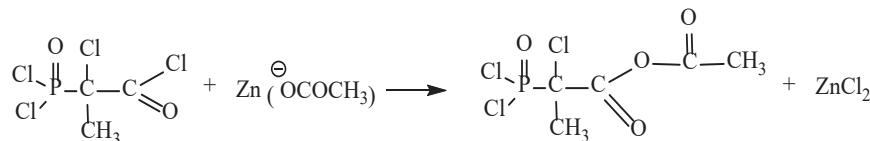
Представлял теоретический и практический интерес изучение реакции трихлорангидридов α -фосфон- α -хлоркарбоновых кислот, который по своим некоторым особенностям близок к хлор-ангидриду трихлоруксусной кислоты, с триэтилфосфитом. Реакция протекает очень эффективно в

толуоле при температуре 50-60 °C с образованием дихлорангидрида β -хлор- β -диэтоксифосфатовинил-фосфоновой кислоты.



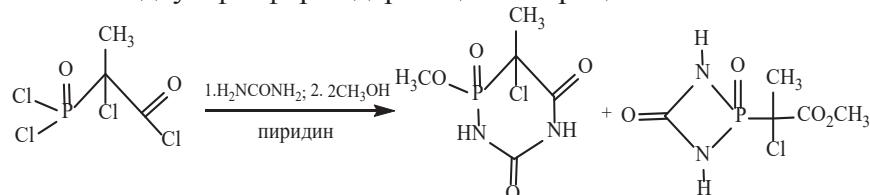
Одним из продуктов распада в водной фазе полученного дихлорангидрида является фосфорная кислота, что дополнительно подтверждает фосфатную структуру.

Реакция цинкацетата с трихлорангидридом идет также избирательно, по карбонильному углероду, приводя к соответствующему ангидриду кислот по схеме:

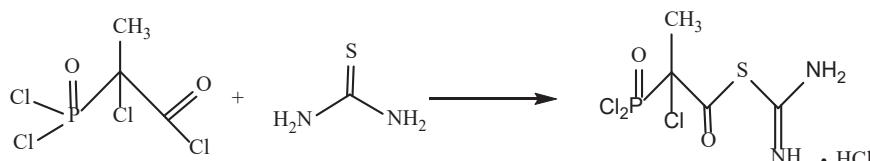


В работе [34] было показано, что конденсация фосфонацетатов с мочевиной в присутствии алкоголятов в абсолютном этаноле дает фосфонбарбитураты и предложили удобный препаративный способ получения последних реакцией трихлорангидридов фосфон-карбоновых кислот с бидентатными реагентами (мочевина, тиомочевина) как в присутствии третичных аминов, так и в ее отсутствии.

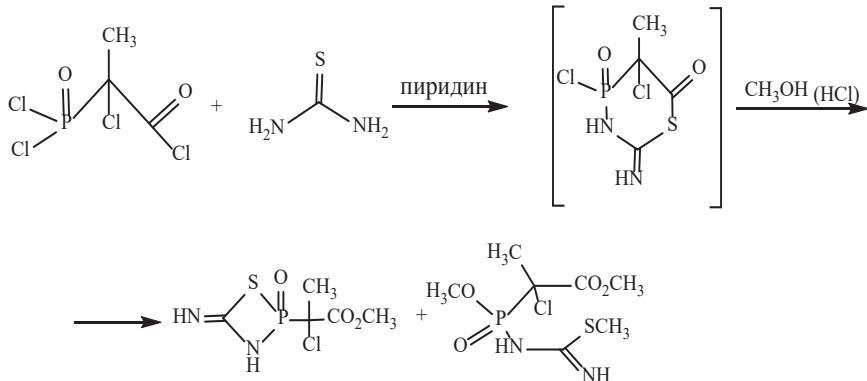
Реакция трихлорангидрида с мочевиной в эфире в присутствии пиридина с дальнейшей обработкой полученной смеси метанолом приводит к образованию двух фосфор содержащих гетероциклов



При взаимодействии трихлорангидрида с тиомочевиной в хлороформе в отсутствии пиридинина приводит к образованию тиоуриониевой соли.



Проведение данной реакции в присутствии пиридинина, с дальнейшей обработкой смеси метанолом, приводит к образованию двух продуктов: циклической и открытой структуры.



В работе [35] показано, что алкоголиз и множество других реакций нуклеофильного замещения с участием трихлорангидридов фосфонкарбоновых кислот проводились в эфире в присутствии пиридина. Для удаления выпавшей соли пиридина реакционную смесь обрабатывали водой. Из водной фазы при длительном выдерживании выпадают прозрачные монокристаллы, которые по данным рентгенструктурного анализа (РСА) и ЯМР ^1H и ^{13}C представляет собой соль димера α -хлорфосфонпропионовой кислоты с двумя молями пиридина

Видимо, продукты замещения или же непрореагировавший трихлорангидрид в водной фазе гидролизуясь дает α -метил- α -хлор-фосфонуксусную кислоту, который димеризуется и с пиридином образует соль.

Экспериментально это суждение нашло свое подтверждение. Из смеси трихлорангидрида и пиридина в водной фазе в течение 10 суток выпадают кристаллы соединения α -метил- α -хлор-фосфонуксусную кислоту.

ЛИТЕРАТУРА

- Исмаилов В.М., Москва В.В., Зыкова Т.В. Фосфонмоно-хлоруксусные альдегиды. // ЖОХ, 1983, т. 53, вып. 12, с. 2793-2794
- Исмаилов В.М., Москва В.В., Дадашева Л.А., Зыкова Т.В., Гусейнов Ф.И. Ди-хлор(диалкоксифосфон)уксусные альдегиды. // ЖОХ, 1982, т.52, вып. 9, с. 2140-2141
- Зыкова Т.В., Исмаилов В.М., Москва В.В., Салахутдинов Р.А. Изучение таутомерии фосфорилированных альдегидов с помощью ЯМР ^{13}C . // ЖОХ, 1984, т.54, вып. 6, с. 1288-1290
- Гусейнов Ф.И., Москва В.В., Исмаилов В.М. Препаративные методы синтеза фосфорилмоно- и дихлоруксусных альдегидов // ЖОХ, 1993, т.63, вып. 1, с.637-641.
- Исмаилов В.М., Москва В.В., Зыкова Т.В., Салахутдинов Р.А., Новрузов С.А., Разумов А.И., Ахмедов Ш.Т. Взаимодействие пятихлористого фосфора с алкилацетатами // ЖОХ, 1973, т.43, в. 1, с 212.
- Исмаилов В.М., Москва В.В., Зыкова Т.В., Салахутдинов Р.А., Новрузов С.А., Разумов А.И., Ахмедов Ш.Т. // ЖОХ, 1973, т.43. вып. 6, с 1247-1250
- Исмаилов В.М., Гулиев А.Н., Ахмедов Ш.Т. Взаимодействие пяти-хлористого фосфора с γ -бутиrolактоном // АзХЖ. 1978, № 6, с. 79-82.
- Иоффе С.Т., Вацуро К.В., Петровский П.В., Кабачник М.И. Влияние структурных факторов и растворителя на характер енолизации формильной группы // Изв. АН

- СССР, сер. хим. 1971, № 4, с. 731-739.
9. Гусейнов Ф.И., Москва В.В. Синтез и свойства α -монохлор и α,α -дихлор-(3-карбонилзамещенныххальдегидов) // ЖОХ, 1994, т.30. вып. 3, с. 360-365
 10. Исмаилов В.М., Аллахвердиева Г.Э., Садыхова Н.Д., Мамедов И.А., Юсубов Н.Н. Некоторые превращения моно- и дихлорфосфон-уксусного альдегида. // ЖОХ, т.90, вып. 1, с. 118-122.
 11. Hoftman H., Diehr H. Über die Einwirkung von tertaren phosphinen auf Halotncarbonylverbinolungen // Tetrahedron Lett., 1962, № 13, s. 583-587.
 12. Исмаилов В.М., Москва В.В., Гусейнов Ф.И. Диалкиловые эфиры α,β -дихлорвинилфосфоновых кислот // ЖОХ, 1986, т. 56, вып. 1, с. 227-228.
 13. Гусейнов Ф.И., Климентова Г.Ю., Москва В.В. Реакции α -хлор- и α,α -дихлоркарбонилзамещенныххальдегидов с аминами // ЖОХ, 1994, т.30, вып. 4, с. 496-499
 14. Гусейнов Ф.И., Климентова Г.Ю., Егерева Т.Н. Полу-амидами α -монохлор- и дихлор(3-оксоальдегидов) // ЖОХ, 1996, Т.66, вып. 6, с. 978-983.
 15. Гусейнов Ф.И. Химия α -галоген- β -оксоальдегидов и их фосфорных аналогов // Автореферат диссертации доктора хим.наук. М., 1998, с. 21-22
 16. Асадов Х.А., Синяшин О.Г. Реакции α -галогенальдегидов с триэтилтритиофосфитом // ЖОХ, 2005, т.75, вып. 2, с. 253
 17. Гусейнов Ф.И., Асадов Х.А., Бурангулов Р.Н. Фосфорил-содержащие α -тиоцианато-ацетальдегиды // ЖОРХ, 2002, № 8, с. 1267-1268.
 18. Асадов Х.А., Микилов Г.Г., Гусейнова С.Н., Магеррамов Р.Р., Гусейнов Ф.И., Аллахвердиев М.А. Реакции фосфорил α -тиоцианатофенилацетаальдегида с гидроксилами-ном и этилендиамином // Вестник БГУ, серия ест. наук, 2008, № 2, с. 5-9
 19. Гусейнов Ф.И., Климентова Г.Ю., Исмаилов В.М. С-фосфо-рилированные озазоны глиоксалей // Изв. РАН, сер. хим. 1998.
 20. Асадов Х.А. Новые подходы в синтезе и изучении свойств α -тиоцианатокарбонильных соединений с помощью α -хлорсоединений // Автореферат диссертации доктора хим. наук. Баку, 2018, с. 24-27.
 21. Тарасова Р.И., Москва В.В., Синицына Н.И., Исмаилов В.М. Взаимодействие изоцианатов трехвалентного фосфора с дихлор-(диэтилфосфор)уксусного альдегида // ЖОХ. 1985, т.55, вып. 7, 1098-1102.
 22. Петров К.А., Маклеев Ф.М., Коршунов М.А. Дихлорангидриды С-алкиловых эфиров фосфонкарбоновых кислот // ЖОХ, 1959, т.29, вып. 1, с. 585-588.
 23. Бондарчук Н.Д., Маховик В.В., Деркач Г.И. Производные диалкоксифосфонуксусных кислот // ЖОХ, 1969, т. 39, вып. 8, с. 1707-1709.
 24. Гринев П.В., Червенюк Г.И., Домровский А.В. Синтез α -бромфосфонатов // ЖОХ, 1969, т.39, вып. 6, с. 1253-1256.
 25. Шевченко В.И., Бондарчук Н.Д., Кирсанов А.В. Фосфорилирование эфиров малоновой кислоты // ЖОХ, 1962, т.32, вып. 9, с. 2994-3001
 26. Казанкова М.А., Сатина Т.Я., Луньков В.Д., Луценко И.Ф. Взаимодействие PCl_5 и аллоксиацетиленами // ЖОХ, 1978, т.48, вып. 1, с. 70-78.
 27. Ismailov V.M., Adnan Aydin Derivates of α -Phosphorylated Aldehyds // Phosphorous, Sulfur and Silikon, 1999, v. 149, pp. 137-142
 28. Исмаилов В.М., Москва В.В., Бабаева Т.А., Разумов А.И., Ахмедов Ш.Т.. Гаджиев Г.Г. Изучение некоторых производных α,β -дихлор- β -аллоксивинилфосфоновых кислот// Химия и химического технология, 1977, т. 20, вып. 6, с. 824
 29. Москва В.В., Новрузов С.А., Зыкова Т.В., Разумов А.И., Исмаилов В.М. Производные фосфонкарбоновых кислот // В сб. «Химия элементоорганических соединений». Л.: Наука, 1976, с. 181-184.
 30. Исмаилов В.М., Гулиев А.Н., Ахмедов Ш.Т. Некоторые химические превращения трихлорангидридов фосфон-карбоновых кислот // Аз.Х.Ж, 1972, № 2, с. 78-82.

31. Исмаилов В.М., Юсубов Н.Н., Садыхова Н.Д., Мамедов И.А., Мамедбекова А.Р. // ЖОХ, 2016, т.86, в.7, с. 1153
32. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений // М.: Мир, 1967, с. 361.
33. Соборовский Л.З., Гололобов Ю.Г., Федорова В. И. // Сборник «Химия и применение ФОС» М.: Наука, 1962, с. 232
34. Шабан Радван, Исмаилов В.М., Юсубов Н.Н., Гулиев А.Н. // Материалы III-ей Респ. публ. конф. молодых ученых-химиков. Баку, 1988, с.196
35. Аллахвердиева Г.Э., Исмаилов В.М., Мамедов И.А., Аскеров Р.К., Юсубов Н.Н. Взаимодействие трихлорангидрида α -хлор- α -fosfonopropionovoy kisloty s nukleo-fil'nyimi reagentami // ЖОХ, 2020, т. 90, № 8, с. 1246

α -HALOGENSAXLAYAN FOSFORİL KARBONILLİ BİRLƏŞMƏLƏRİN NUKLEOFİL REAGENTLƏRİ İLƏ REAKSİYASININ XÜSUSİYYƏTLƏRİ

G.E.ALLAHVERDİYEVA

XÜLASƏ

Məqalə qismən icmal xarakterlidir və halogensaxlayan, təkibində O-, N-, P- və eyni zamanda N,N-, P-, S- saxlayan α -fosforil karbonilli birləşmələrin nukleofil reagentləri ilə kimyası verilmişdir. Ədəbiyyatda fosforil karbonilli birləşmələrə çoxlu məlumatlar nəşr olunub. Halogen saxlayan karbonilli birləşmələrin sintezinə və cevrilənlərinə aid məlumatlar məhduddur.

Açar sozlər: trixloranhidrid, fosfonkarbonili turşu, xloral, enamin

FEATURES OF α -HALOGEN-CONTAINING PHOSPHORYLATED CARBONYL COMPOUNDS IN REACTIONS WITH NUCLEOPHILIC REAGENTS

G.E.ALLAXVERDIYEVA

SUMMARY

In the present report, which is partly an overview, we consider the chemistry of halogen-containing α -phosphoryl carbonyl compounds with O-, N-, P- and simultaneously N, N-, P- and S-containing nucleophilic reagents. It should be especially noted that in the literature there are many reports and reviews devoted to the phosphoryl-carbonyl compounds. However, information on the synthesis and transformations of halogenated carbonyl compounds is limited.

Keywords: trixloranhidride, fosfoncarbone acid, acilal, xlorale, enamin.