

УДК 547.26'118

**ИЗОТИОЦИАНАТЫ КИСЛОТ ФОСФОРА,
N-ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ ТИОНКАРБАМАТЫ
И ТИОМОЧЕВИНЫ**

Камалов Р. М., Зимин М. Г., Пудовик А. Н.

Рассмотрены и обобщены современные данные по синтезу, строению, реакционной способности и практическому применению изотиоцианатов кислот трех-, четырех-, пяти- и шестикоординированного фосфора, N-фосфорилированных и N-тиофосфорилированных тио-, дитиокарбаматов и тиомочевин.

Библиография — 223 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2044
II. Изотиоцианаты кислот фосфора	2045
III. N-фосфорилированные тио- и дитиокарбаматы	2060
IV. N-Фосфорилированные тиомочевины	2064

I. ВВЕДЕНИЕ

Соединения, в которых изотиоцианатная группа связана непосредственно с атомом фосфора, привлекают все более пристальное внимание исследователей. Это вызвано тем, что благодаря высокой реакционной способности, они служат ценными исходными и промежуточными продуктами для синтеза разнообразных фосфорорганических соединений, важных как в теоретическом, так и в практическом отношениях.

Прошло уже около пятнадцати лет с момента опубликования первых обзоров [1, 2], посвященных методам синтеза, физико-химическим свойствам и применению изотиоцианатов кислот фосфора. За это время химия фосфорилированных изотиоцианатов получила свое дальнейшее развитие. В настоящий момент возникла необходимость обобщить и, по возможности, систематизировать тот большой и интересный материал, который появился за последние годы по этой теме в мировой химической литературе.

В последнее десятилетие впервые синтезированы и изучены весьма нестабильные фосфорилированные тиоцианаты со структурой P—S—C≡N [3—6]. Эти соединения являются промежуточными продуктами во многих методах получения изотиоцианатов кислот фосфора, поэтому мы сочли целесообразным рассмотреть также их в настоящем обзоре.

По патентным данным, изотиоцианаты кислот фосфора нашли применение в качестве пестицидных [7, 8] и бактерицидных [9—12] препаратов, противозадирных и противоизносных присадок к смазочным маслам [13], огнезащитных добавок к натуральным и синтетическим материалам [7, 9, 14, 15], стабилизаторов полиоксиметилена [16], компонентов электролита кадмирования, увеличивающих коррозионную стойкость покрытия [17], исходных для получения катионообменных мембран [18]. Кроме того, синтезированы полимерные материалы с огнезащитными свойствами, молекулы которых содержат группу P—N=C=S [19, 20].

Среди продуктов, получаемых на основе фосфорсодержащих изотиоцианатов, особое место занимают N-фосфорилированные и N-тиофосфорилированные тиокарбаматы, дитиокарбаматы и тиомочевины вследствие их разнообразного практического применения. Поэтому методы

получения N-(тио)фосфорилированных тио- и дитиокарбаматов, основанные на реакциях присоединения спиртов, алкоголятов, меркаптосоединений, некоторых кислот к фосфорилированным изотиоцианатам, приведены в специальном разделе обзора. Синтез и свойства фосфорилированных тиомочевин рассмотрены нами в заключительной части обзора, куда включены только новые данные, опубликованные после выхода в свет обзорных статей по фосфорсодержащим тиомочевинам [1, 21]. В разделах III и IV мы сочли необходимым обсудить не только присоединение различных протонодонорных реагентов по изотиоцианатной группе, но и другие реакции, приводящие к N-фосфорилированным тио-, дитиокарбаматам и тиомочевинам. Исключение составили гетероциклические производные, в которых тиокарбамоильная группировка включена в цикл; химия этих соединений достаточно полно отражена в обзоре [22]. В настоящей работе они не рассматриваются.

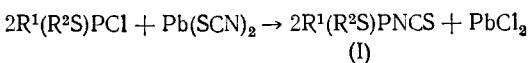
II. ИЗОТИОЦИАНАТЫ КИСЛОТ ФОСФОРА

1. Методы получения

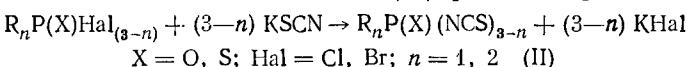
К настоящему времени получены различные производные трех-, четырех-, пяти- и шестикоординированного фосфора, содержащие изотиоцианатную группу, непосредственно связанную с атомом фосфора. В обзорах [1, 2] описаны методы их синтеза, основанные на реакциях галогенангидридов кислот фосфора с солями роданистоводородной кислоты или триметилсилилизотиоцианатом, неполных эфиров кислот Р(III) с роданом, солей диалкилдитиофосфорных кислот с бромцианом, пирофосфатов и дитиометаfosфонатов с роданистым калием.

Первый из вышеперечисленных методов, благодаря легкой доступности исходных соединений, продолжает оставаться наиболее удобным и распространенным [3, 4, 7, 23—40].

Взаимодействие хлортиофосфинитов с роданистым свинцом в эфире приводит к образованию S-алкилалкил(арил)изотиоцианатотиофосфинитов (I) [23]:

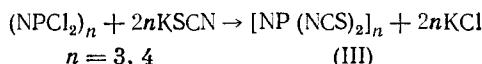


Реакцией галогенангидридов кислот пятивалентного фосфора с роданистым калием (или роданистым серебром) получены соответствующие изотиоцианаты и дизотиоцианаты (II) [7, 24—27]:



Реакции проводят чаще всего в ацетоне или ацетонитриле в интервале температур от 5 до 100° С.

Много внимания исследователями уделено синтезу изотиоцианатов, содержащих фосфазеновый и другие неорганические циклы. Обработкой хлорфосфазенов роданидами щелочных металлов или аммония в среде органических растворителей можно получить изотиоцианатные производные фосфазенов (III) [28]:

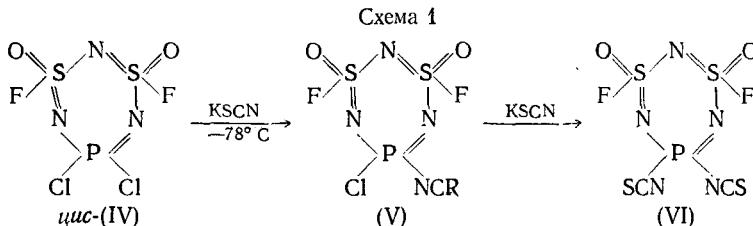


В работах [29, 30] описано получение моноизотиоцианатов циклических фторфосфазенов взаимодействием соответствующих монохлор- или монобромперфторфосфазенов с роданидами калия или серебра. На основе реакций $(NPCl_2)_3$ с роданидами калия или аммония синтезирован дизотиоцианатетрахлорциклотрифосфазен [31, 32]. Аналогично получены дизотиоцианатогексахлор- и тетраизотиоцианатетрахлорциклотетрафосфазены [33].

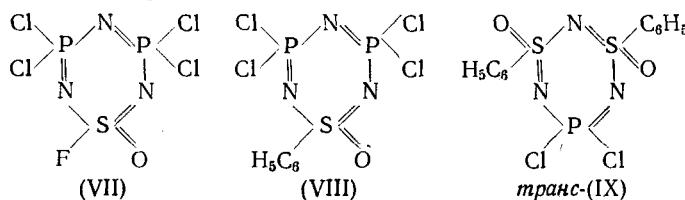
Показано [34], что 1,3,5-трифенокси-1,3,5-трихлорциклотрифосфазен при кипячении с KSCN в ацетонитриле образует с выходом 96% соответствующее триизотиоцианатное производное. Однако с 1,3,5-трибуто-

кси-1,3,5-трихлорциклотрифосфазеном в тех же условиях получены бутилроданид и продукт олигомерного типа, молекулы которого построены из фосфазеновых циклов, соединенных связями Р—О—Р и содержащих внециклические бутокси- и роданогруппы.

При обработке соединения (IV), имеющего *цис*-конфигурацию, роданидом калия выделеныmono-(V) и диизотиоцианаты (VI) [35] (схема 1):

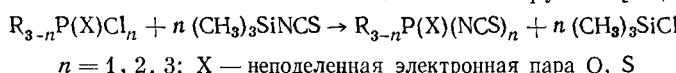


Исходя из соединений (VII), (VIII) и имеющего *транс*-конфигурацию (IX) получены monoизотиоцианаты в виде двух (*цис*- и *транс*-) изомеров в соотношении 1 : 1 [36].

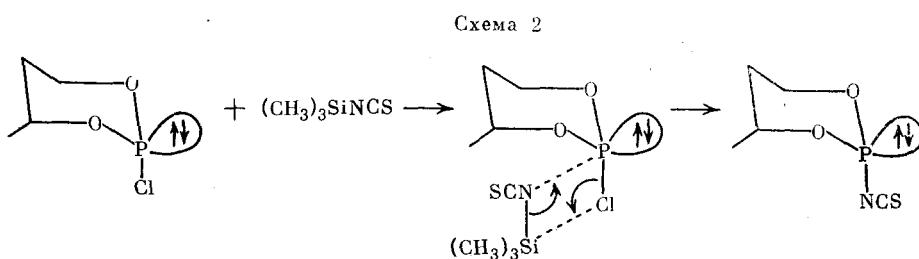


В соответствующих условиях в соединения (VII)–(IX) можно ввести две и четыре изотиоцианатные группы [36].

При взаимодействии триметилсilyлизотиоцианата с хлорангидридами кислот трех- и четырехкоординированного фосфора возможен полный обмен атомов галогена на изотиоцианатные группы [41, 42].

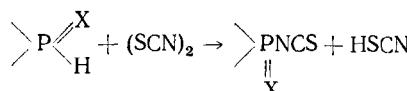


На примере хлорангидрида 1,3-бутиленфосфористой кислоты методом спектроскопии ПМР показано, что реакции протекают стереоспецифично с сохранением конфигурации у атома фосфора [41]. Можно полагать, что взаимодействие осуществляется по типу циклического переноса электронов (схема 2), хотя и не исключено, что замещение протекает с инверсией и последующей эпимеризацией продукта реакции при высокой температуре:



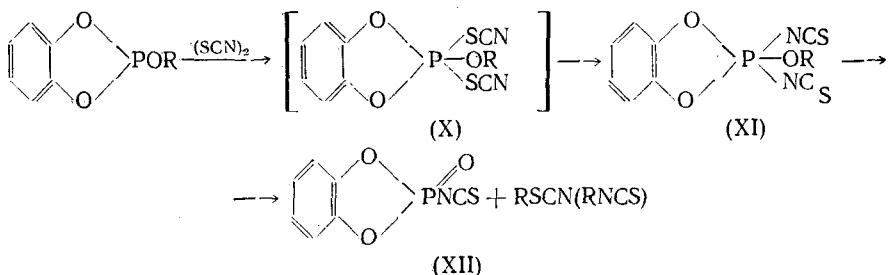
Разнообразные, в том числе и оптически активные, изотиоцианаты кислот P(IV) получены по схеме 3 [4, 6, 37]:

Схема 3

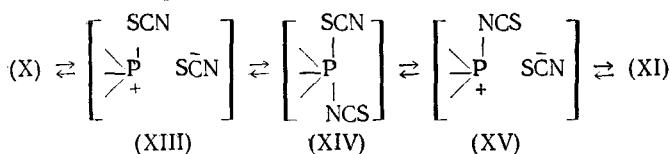


Изотиоцианат пирокатехинфосфорной кислоты (XII) образуется при действии родана на пирокатехиналкилfosфиты [43]. На первой стадии этой реакции (схема 4) возникают диизотиоцианатофосфораны (XI), которые устойчивы при -40°C , а в случае $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ и при комнатной температуре. Повышение температуры приводит к распаду соединений (XI) на фосфорилизоцианат (XII) и алкилтиоцианат или алкилизотиоцианат, в зависимости от структуры заместителя R. Если R представляет собой первичную алкильную группу, то образуется алкилтиоцианат, если R — вторичная алкильная группа, то выделена смесь тио- и изотиоцианатов [44].

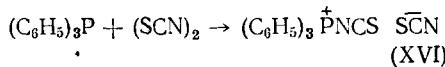
Схема 4



Предполагается [43], что реакции начинаются с согласованного присоединения $(SCN)_2$ к атому фосфора с образованием интермедиата (X), превращение которого в изомер (XI), по мнению авторов [43], осуществляется через равновесие между фосфониевыми (XIII), (XV) и фосфороановой (XIV) структурами.

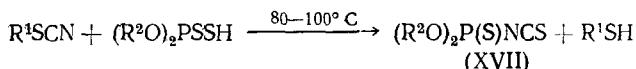


Взаимодействие трифенилfosфина с роданом при -40°C в CH_2Cl_2 приводит к фосфониевым солям (XVI) [44, 45].



При добавлении фосфорорганических кислот к соли (XVI) с высоким выходом образуются фосфорилированные изотиоцианаты [44]. Фосфораны и фосфоневые соли типа (XI) и (XVI), содержащие изотиоцианатные группы, могут быть также получены с количественным выходом путем ступенчатого замещения атомов хлора в соответствующих дихлорфосфоранах под действием триметилсилилизотиоцианата [46] или роданитов металлов в присутствии краун-эфира [44, 46].

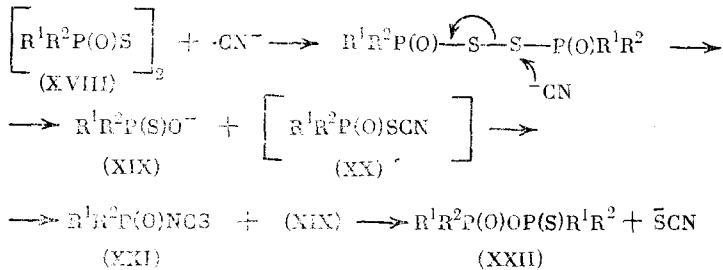
Изотиоцианаты кислот фосфора образуются при взаимодействии дитиофосфорных кислот с цианами [47, 48], тио- и дитиофосфорных кислот с органическими цианатами и тиоцианатами [49—51], в трехкомпонентной реакции дифенилфосфинистой кислоты, роданида аммония и HCl [52]. Все эти реакции не имеют препартивного значения для получения фосфорилированных изотиоцианатов вследствие низкого выхода и трудности выделения их из реакционных смесей в чистом виде. Однако предложен удобный способ получения тиофосфорилизотиоцианатов (XVII) [51, 53] взаимодействием дитиофосфорных кислот с избытком алкилроданидов при 80—100° С.



Реакции бис-фосфинилдисульфидов (XVIII) с цианид-анионом протекают через стадию возникновения аниона тиофосфиновой кислоты

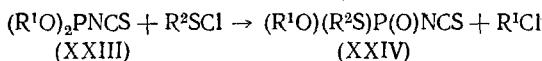
(XIX) и фосфорилтиоцианата (XX), перегруппировывающегося в изотиоцианат (XXI) (схема 5) [54]. Конечными продуктами взаимодействия являются тионпирофосфинаты (XXII). При введении к атому фосфора объемистых заместителей (например, трет- C_4H_9 или C_6H_5) реакции останавливаются на стадии образования изотиоцианатов (XXI).

Схема 5



В работе [27] на основании данных ПМР-спектроскопии показано, что фторангидрид изотиоцианатометилфосфоновой кислоты при нагревании ($80^\circ C$) в течение 10 недель диспропорционирует с образованием дифторида и дизотиоцианата метилфосфоновой кислоты.

В ряде случаев для получения фосфорилированных изотиоцианатов используют реакции соединений, уже содержащих группу $P-NCS$, эти реакции сопровождаются увеличением координационного числа атома фосфора. Так, изотиоцианатодиалкилфосфиты (XXIII) вступают в реакцию Арбузова с алкилсульфенилхлоридами и превращаются в S,O -диалкилтиофосфорилизотиоцианаты (XXIV) [55].



Винилизотиоцианат- и дизотиоцианатофосфаты могут быть получены на основе реакций Перкова из моно- или дизотиоцианатофосфитов и эфиров трихлорацетилфосфоновой кислоты [40], эфиров галогенированных кислот [56, 57], гексахлорацетона [57]. Взаимодействием изотиоцианатов циклических фосфористых кислот с тетрахлорорубензохиноном [39] и диенами [58] синтезированы изотиоцианатоспирофосфораны.

Осуществлен синтез тетраизотиоцианатного производного шестикоорднированного фосфора (XXVI) из триизотиоцианатодиарилоксифосфорана (XXV) и тетраалкиламмонийроданида [59].

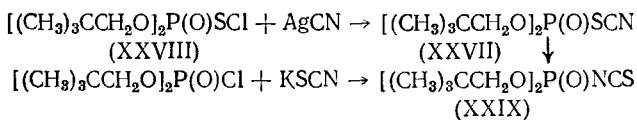


2. Фосфорилированные тиоцианаты и их перегруппировка в изотиоцианаты

Во многих из рассмотренных выше реакций можно было ожидать первоначального образования фосфорилтиоцианатов, которые способны перегруппироваться в фосфорилированные изотиоцианаты.

Первые представители фосфорилированных изотиоцианатов были получены еще в начале этого столетия, но ошибочно принимались за тиоцианаты [1]. Лишь в середине пятидесятых годов ошибка была исправлена, а в последующие годы установлено, что фосфорилированные тиоцианаты весьма нестабильны и проявляют большую склонность к изомеризации в изотиоцианаты. Первое достоверное сообщение о синтезе фосфорилированного тиоцианата — динеопентилфосфорилтиоцианата (XXVII) появилось в 1972 г. [3]. Соединение (XXVII) получено при обработке динеопентилфосфорилсульфенилхлорида (XXVIII) цианидом серебра [3] или (лучше) trimетилсилицианидом (60) в хлористом мети-

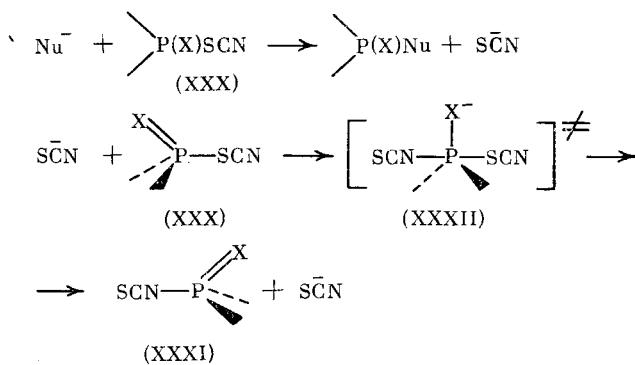
лене в отсутствие влаги и кислорода воздуха при -5°C . При комнатной температуре наблюдается быстрая и необратимая перегруппировка тиоцианата (XXVII) в соответствующий изотиоцианат (XXIX), который синтезирован также независимым путем.



Этим же методом были получены и тиофосфорилированные тиоцианаты [4], которые оказались более устойчивыми, чем их кислородные аналоги. Позднее представлены новые примеры синтеза подобных соединений [4–6, 37, 54, 60–63]. Стереохимическое исследование перегруппировки фосфорилированных тиоцианатов в изотиоцианаты с использованием диастереомерных циклических [4, 37] и оптически активных ациклических [5] модельных систем показало, что она протекает с полным обращением конфигурации у атома фосфора. Отмечено, что изомеризация ускоряется в присутствии нуклеофильных агентов [4, 5]. Это подтверждается тем, что тщательно очищенные фосфорилтиоцианаты стабильны без доступа влаги воздуха. Устойчивость их также повышается в присутствии BF_3 , являющегося «ловушкой нуклеофилов» [4].

Авторы полагают, что наиболее вероятным для перегруппировки является механизм нуклеофильного замещения у фосфорильного центра [4, 5]. В начале реакции под действием влаги воздуха или каких-либо других нуклеофилов, присутствующих в реакционной смеси в малых концентрациях, из фосфорилтиоцианатов (XXX) генерируется роданид-анион по схеме 6. Затем в результате нуклеофильной атаки атомом азота (жестким основанием) роданид-аниона по атому фосфора (жесткому кислотному центру) тиоцианата (XXX) образуется фосфорилизо-тиоцианат (XXXI).

Схема 6



Для рассматриваемой реакции замещения не исключен, по мнению авторов [5], механизм присоединения — отщепления с образованием короткоживущего фосфоранового интермедиата тригонально-бипирамидального строения с группами SCN в апикальных положениях. Однако они отдают предпочтение согласованному механизму с переходным состоянием (XXXII) S_4 2(P)-типа с той же геометрией (схема 6).

Специальными исследованиями [4, 6] показано, что во многих реакциях, приводящих к фосфорилированным изотиоцианатам, в качестве промежуточных продуктов образуются соответствующие тиоцианаты. Особое внимание в связи с этим привлекают реакции галогенангидридов кислот фосфора с роданидом калия. Факты свидетельствуют о том, что в этих реакциях фосфорилтиоцианаты в качестве интермедиатов не возникают.

3. Свойства фосфорилированных изотиоцианатов

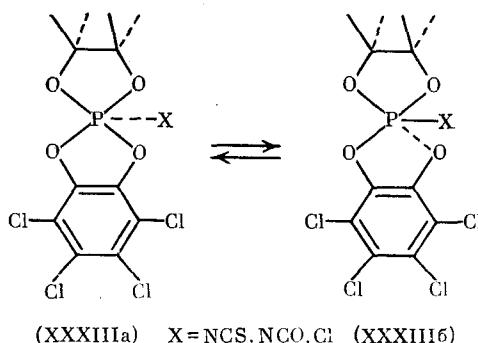
а) Исследования фосфорилированных изотиоцианатов физико-химическими методами

Некоторые данные об ИК-, ЯМР- и УФ-спектрах фосфорилированных изотиоцианатов приведены в обзорах [1, 2].

В ИК-спектрах полосы поглощения ν_{as} изотиоцианатной группы, связанной с фосфором, находятся в области 2000—1990 см⁻¹ [29, 64]; при 910—730 см⁻¹ имеются интенсивные полосы ν (P—N) [64]. Полосы ν (P=O) расположены в области 1280—1220 см⁻¹ [64]; близкие к обычным значения имеют и частоты ν (P=S).

В работах [35, 36] отмечено, что введение группы NCS в циклические соединения (IV), (VII), (VIII), (IX) вызывает значительный (до 30 м. д. на одну группу NCS) сдвиг в сильное поле сигналов ядер фосфора в спектрах ЯМР ³¹P.

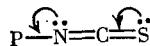
Триплетт с соавт. [39] с помощью температурных съемок спектров ЯМР определили свободную энергию активации ΔG^* псевдовращения (XXXIIIa) \rightleftharpoons (XXXIIIb) изотиоцианатной группы, которая оказалась равной 17,8 ккал/моль.



Величина ΔG^* изотиоцианатной группы равна 17,5 ккал/моль. Обе эти группы (NCO и NCS) по своей апикофильности близки к атому хлора, для которого ΔG^* составляет 17,8 ккал/моль.

Изучены масс-спектры диэтилового эфира изотиоцианатофосфорной кислоты [65], гексаизотиоцианатоциклотрифосфазена и октаизотиоцианатоциклотетрафосфазена [66]. Характеристичные процессы распада диизотиоцианатофосфата [65] связаны с первоначальным разрывом связи P—N или же распадом этоксигрупп, сопровождающимся потерей фрагментов CH₃, C₂H₃ и C₂H₄. Масс-спектры циклических изотиоцианатов [66] говорят о большой прочности фосфазенового кольца. Фрагментация группы NCS имеет место либо с отщеплением атома серы, либо с потерей молекулы S₂, либо с отрывом молекулы CS₂. Данные о масс-спектрах фосфорилированных изотиоцианатов содержатся также в работах [32, 35, 36, 67].

Методом рентгено-структурного анализа исследованы кристаллическая и молекулярная структуры изотиоцианатов тримерного [68] и тетрамерного [69] циклофосфазенов. На основании полученных данных делается вывод о наличии некоторой двоесвязанности P—N-связи в фрагменте.



Широкий набор физико-химических методов использован исследователями при изучении молекулярной структуры дифторизотиоцианатофосфи-

на F₂PNCS (XXXIV) [70—73]. В работах [70, 71] получены и обсуждены ИК- и КР-спектры в средней и дальней областях в газовой фазе. Методом фотоэлектронной спектроскопии показано [72], что наименьшие потенциалы ионизации в молекуле (XXXIV) имеют электроны одной из π-связей группы NCS (10,2 эВ) и неподеленной электронной пары фосфора (11,9 эВ). Электронографически были определены параметры

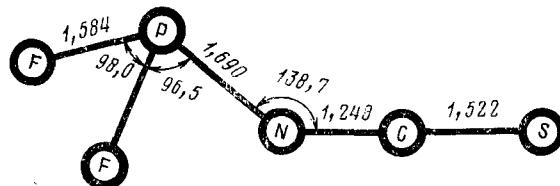


Рисунок. Длины связей (Å) и валентные углы (град.) в молекуле дифторизотиоцианатофосфина (XXXIV) [73]

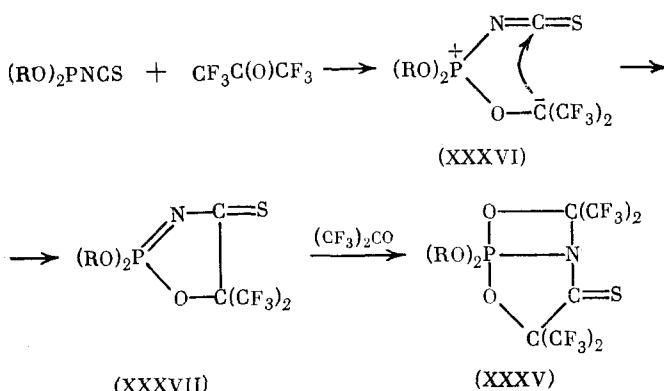
длин связей и углов [70], которые уточнены [73] при комбинировании методов электронографии и спектроскопии ЯМР ¹H в жидкокристаллическом растворителе (рисунок). Показано [70], что изотиоцианатная группа находится в *транс*-положении по отношению к бисектору FPF.

б) Реакции изотиоцианатов кислот Р(III)

Для изотиоцианатов кислот Р(III) наиболее характерны реакции, протекающие с увеличением координационного числа атома фосфора, и реакции циклоприсоединения с участием фрагмента PN=C=S, играющего роль 1,3-биполярного реагента.

Первый пример реакции циклоприсоединения был описан авторами работы [74], изучившими взаимодействие гексафторацетона с изотиоцианатодиалкилфосфитами. В результате получен кристаллический аддукт состава 1 : 2 — бициклический фосфоран (XXXV).

Схема 7

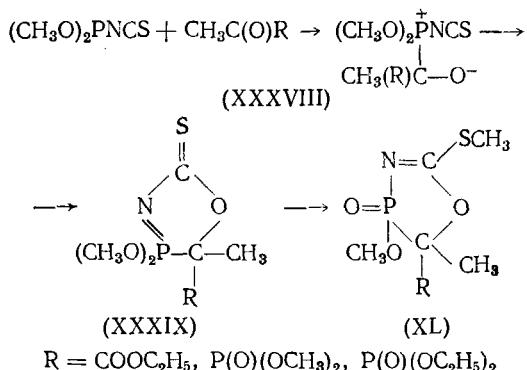


На первой стадии образуется бетаин (XXXVI) (схема 7), который циклизуется в имид (XXXVII), последний подвергается электрофильной атаке второй молекулой гексафторацетона, что ведет к образованию бициклического фосфорана (XXXV). Напряжение в тригональной бипирамиде фосфорана становится, по мнению авторов [74], минимальным в том случае, когда оба цикла занимают аксиально-экваториальные положения, а атом азота при этом находится в экваториальной позиции.

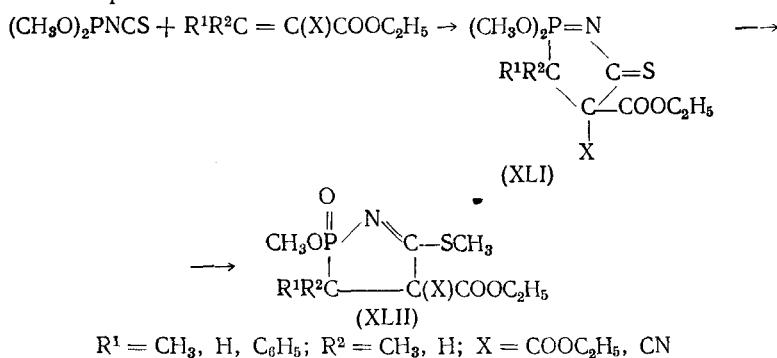
В последующих исследованиях [40, 75—78] в реакции циклоприсоединения с изотиоцианатами кислот Р(III) вовлекались разнообразные карбонильные, имино- и другие непредельные соединения.

Взаимодействие изотиоцианата диметилfosфористой кислоты с ацетилфосфонатами [75] и эфирами пировиноградной кислоты [40] начинается с нуклеофильной атаки атома фосфора по углероду карбонильной группы. Биполярный ион (XXXVIII) циклизуется в промежуточное соединение (XXXIX) с фосфимидной связью (схема 8). Последующая имид-имидная перегруппировка с S-алкилированием приводит к 2-замещенным 2-метил-3-метокси-3-оксо-5-метилтио-1,4,3-оксазафосфол-4-енам (XL).

Схема 8

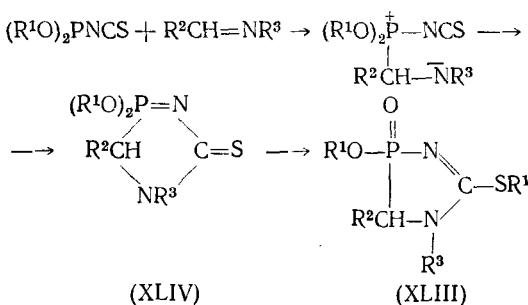


В реакциях диметилизотиоцианатофосфита с эфирами метилен- и этилиденмалоновых кислот [76], иденовыми производными циануксусного эфира [77] интермедиаты (XL) с Р=N-связью также стабилизируются путем имид-имида перегруппировки, превращаясь в S-алкилированные продукты (XLII), которые образуются в виде смесей геометрических изомеров.



Отмечено, что иденовые производные циануксусного эфира более реакционноспособны по сравнению с иденовыми производными малонового эфира, вследствие большей поляризации кратной связи под действием нитрильной группы.

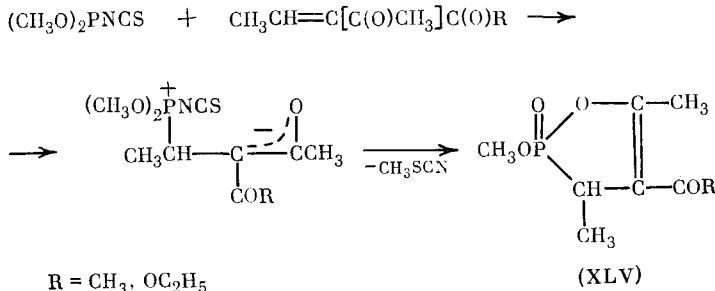
В результате взаимодействия диалкилизотиоцианатофосфитов с N-метилбензальмином, N-фенил- и N-метилтрихлоратилиденимином образуются 1,2-замещенные 3-алкокси-3-оксо-5-алкилтио-1,4,3-диазаfosфол-4-ены (XLIII) [78].



При проведении реакции диметилизотиоцианатаfosфита с N-метилтрихлорэтилиденимином авторами выделен продукт гидролиза промежуточного соединения с P=N-связью (XLIV) — 1-метил-2-трихлорметил-3-метокси-3-оксо-1,4,3-диазафосфолан-5-тион.

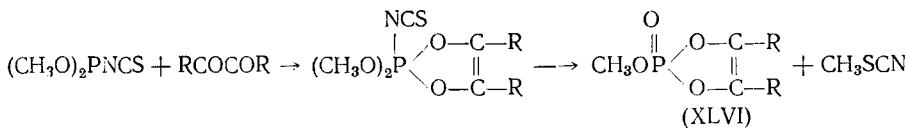
В некоторых реакциях изотиоцианатофосфитов с непредельными соединениями продукты циклоприсоединения с участием изотиоцианатной группы не образуются, а проявляются присущие этой группе псевдогалоидные свойства. Так, реакции изотиоцианата диметилfosфористой кислоты с этилиденацитилацетоном и этилиденацитоуксусным эфиrom приводят к возникновению 3,5-диметил-2-метокси-2-оксо-4-замещенных 1,2-оксафосфол-4-енов (XLV) и метилроданида (схема 9) [76].

Схема 9

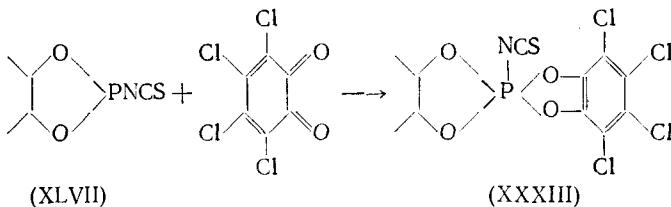


Процесс протекает по схеме 1,4-циклогидратации с последующим деалкилированием в соответствии со второй стадией перегруппировки Арбузова.

Сходным образом взаимодействие диметилизоцианатофосфита с диацетилом и бензилом приводит к образованию 4,5-диметил- и 4,5-ди-фенил-2-метокси-2-оксо-1,3,2-диоксифосфол-4-енов (XLVI) [79].

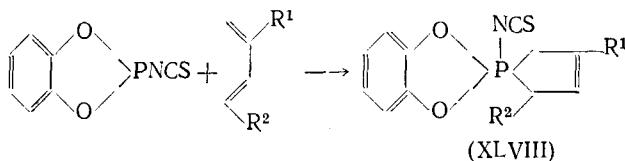


Реакции α -дикарбонильных соединений с изотиоцианатами циклических фосфористых кислот останавливаются на стадии образования изотиоцианатоспироfosфоранов, что иллюстрируется получением соединений (XXXIII) при взаимодействии изотиоцианатов 1,3,2-диоксафосфоланового ряда (XLVII) с тетрахлорортобензохиноном [39].



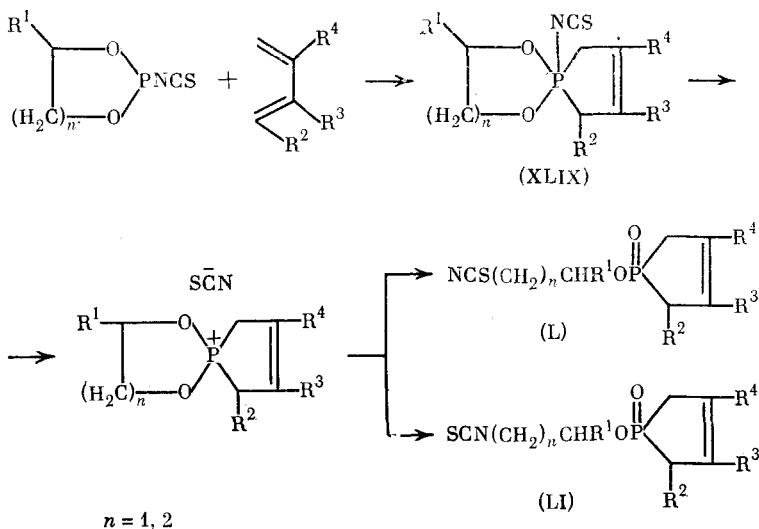
Аналогичный процесс по схеме 10, результатом которого является возникновение изотиоцианатофосфоранов (XLVIII), имеет место при взаимодействии изотиоцианата пирокатехинфосфористой кислоты с 1,3-диенами, такими как дивинил, изопрен, пиперилен и хлоропрен [58].

Схема 10



Реакционная способность диенов при конденсации с изотиоцианатофосфитами падает в ряду: изопрен > дивинил > пипериден > хлоропрен. Эти данные позволяют заключить, что фосфорный компонент выступает в качестве электрофильного агента. Конденсация изотиоцианатов этилен- и 1,3-бутиленфосфористых кислот [80, 81] с этими же диенами не останавливается на стадии изотиоцианатофосфоранов (XLIX). Последние претерпевают вторую стадию перегруппировки Арбузова, образуя соединения тетракоординированного фосфора (L) и (LI) (схема 11).

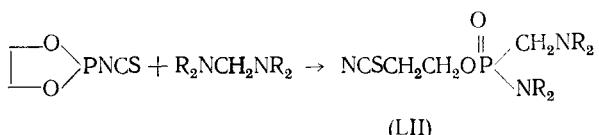
Схема 11



В реакциях с пипериденом и 2,3-диметил-1,3-бутадиеном образуются только тиоцианаты (L), в случае же дивинила, изопрена и хлоропрена выделено по два продукта: тиоцианат (L) и изотиоцианат (LI).

После отхода роданид-аниона от промежуточного продукта присоединения (XLIX) (схема 11), он может атаковать наиболее гидрогенизованный атом углерода эфирной группы атомами серы или азота. Атака атомом серы предпочтительна, так как на нем находится наибольший отрицательный заряд в момент отхода роданид-аниона. Действительно, во всех случаях выход тиоцианатов преобладает.

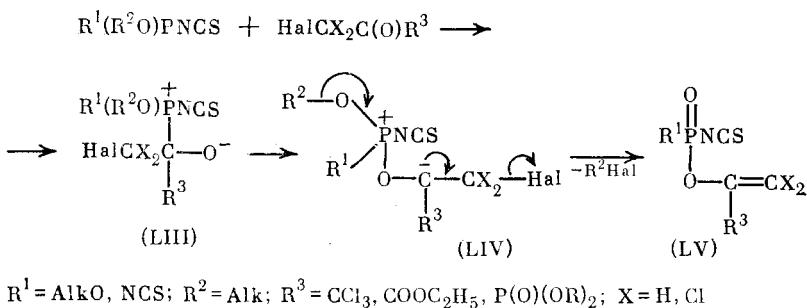
Обработкой изотиоцианата этиленфосфористой кислоты различными метилендиаминами, в том числе дипиперидилметаном и ди-4-морфолилметаном, получены О-(роданэтил)амидоаминометилfosфонаты (LII) [82]. По-видимому, эти реакции протекают по схеме, подобной описанной выше.



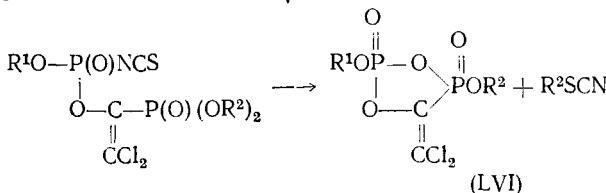
Моно- и дизотиоцианатофосфиты образуют с α -галогенкарбонильными соединениями продукты реакции Перкова по схеме 12. Это продемонстрировано на примере эфиров галогенированных кислот [56, 57], гексахлорацетона [57], эфиров трихлорацетилфосфоновой кислоты [40].

В этих реакциях изотиоцианатофосфиты ведут себя подобно триалкилфосфитам. Согласно схеме 12, реакции начинаются нуклеофильной атакой атомом фосфора по углероду связи $\text{C}=\text{O}$ с образованием биполярного иона (LIII), который претерпевает фосфонат-фосфатную перегруппировку в биполярный ион (LIV). Последующее элиминирование алкилгалогенида приводит к винилфосфатам (LV). Винилфосфаты, образую-

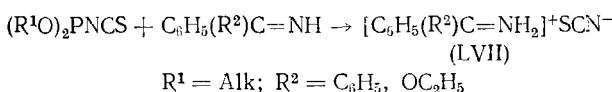
Схема 12



ющиеся в реакции с трихлорацетилфосфонатами, способны циклизоваться в диоксадифосфоланы (LVI) [40].



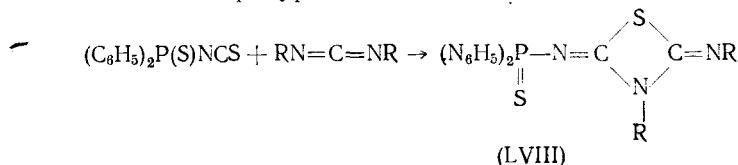
При взаимодействии диалкилизотиоцианатофосфитов с иминами, имеющими подвижный атом водорода, например, дифенилкетимином и бензимидоэтиловым эфиrom, главными продуктами являются иминий-роданиды (LVII). Строение фосфорсодержащих продуктов не установлено [78].



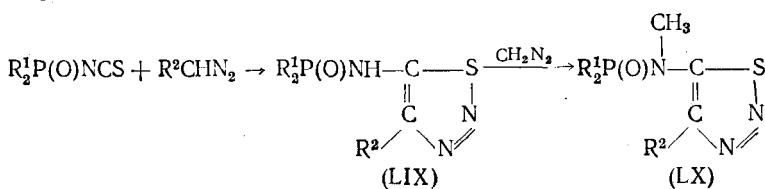
в) Реакции изотиоцианатов кислот Р(IV)

Для изотиоцианатов кислот четырехкоординированного фосфора наиболее характерны реакции присоединения различных нуклеофильных реагентов по группе NCS. Эти реакции будут рассмотрены в соответствующих разделах, посвященных методам получения N-fosфорилированных тио-, дитиокарбаматов и тиомочевин. В настоящем разделе мы остановимся на других реакциях изотиоцианатов кислот P(IV), главным образом на реакциях циклоприсоединения.

Описаны [83] реакции дифенилтиофосфинилизотиоцианата с дициклогексил- и динизопропилкарбодиимидами, приводящие к 1,3-тиазетидиновым (LVIII), а не к 1,3-диазетидиновым производным, как это было ранее известно из литературы.

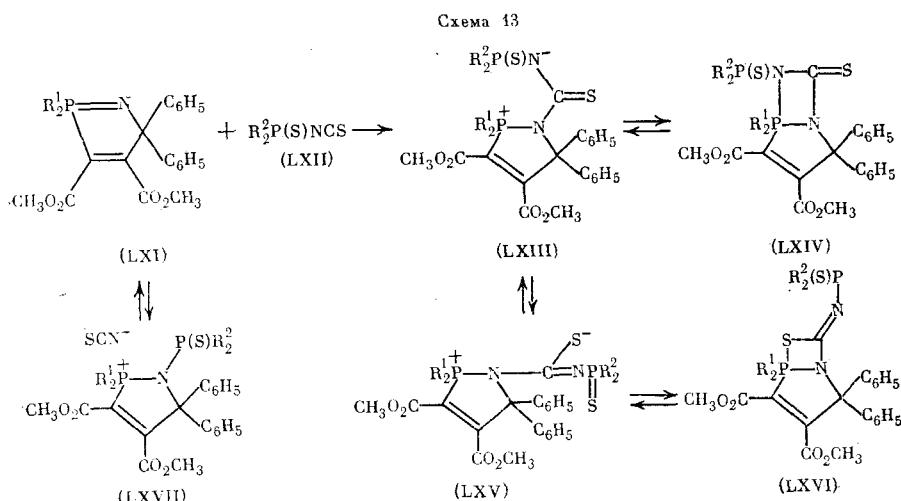


Взаимодействие фосфорилированных изотиоцианатов с диазометаном или фенилдиазометаном приводит к образованию соответствующих 5-(N-фосфинил)амино-1,2,3-тиадиазолов (LIX) [84].



При проведении реакций с большим избытком диазометана образуются 5-(N-фосфинил-N-метил)амино-1,2,3-тиадиазолы (LX), $R^2=CH_3$. Вовлечение в эти реакции динитриоцианата фенилфосфоновой кислоты и триизотиоцианата фосфорной кислоты не приводит к ожидаемым тиадиазолам, строение образующихся продуктов не установлено.

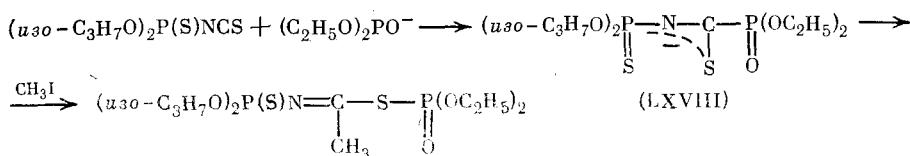
Диметил- и дифенилтиофосфинилизоцианаты дают с азафосфолами (LXI) аддукты [2+2]-циклоприсоединения [85]. Фосфорилированные изотиоцианаты (LXII) (также, как и несодержащие фосфора) присоединяются C=S-связью по фосфазеновой группе азафосфолов (LXI) с образованием соединений (LXVI), содержащих 1,3,2- λ^5 -тиазафосфетидиновое кольцо (схема 13).



При растворении соединений (LXVI) устанавливается равновесие: $(LXVI) \rightleftharpoons (LXV) \rightleftharpoons (LXIII) \rightleftharpoons (LXIV)$. При этом в случае диметилфосфинильной группы оно смешено в сторону формы (LXIV) в большей степени, чем в случае дифенилтиофосфинильной группы. При повышении температуры до $70\text{--}90^\circ\text{C}$ обратимая миграция протекает так быстро, что в спектрах ПМР наблюдается коалесценция сигналов δ_{PCl_3} для (LXIV) и (LXV). Перегруппировка протекает внутримолекулярно, а не через обратную диссоциацию $(LXVI) \rightleftharpoons (LXI) + (LXII) \rightleftharpoons (LXIV)$. Это доказывается тем, что добавленный в избыток азафосфол (LXI) не принимает участия в коалесценции. Еще один изомер-аддукт (LXVII) образуется при проведении реакции в бензоле, из которого он кристаллизуется.

Методом спектроскопии ЯМР ^{31}P установлено, что (LXVII) в CHCl_3 , и медленнее в бензольной суспензии превращается в равновесную смесь (LXIV) и (LXVI) через (LXIII) и (LXV).

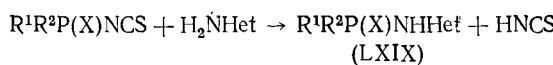
Образующийся в реакции динопропилтиофосфорилизоцианата с натрийдиэтилфосфитом мезомерный анион (LXVIII) при метилировании претерпевает 1,2-C→S-миграцию фосфорильной группы [86].



В некоторых реакциях изотиоцианатов кислот P(IV) проявляются псевдогалоидные свойства группы SCN. Например, при взаимодействии с аминобензазолами, бензазолониминами [87], 2-аминотиазолами и

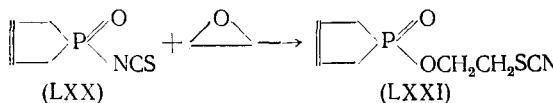
2-аминотиазолинами [88] образуются фосфорилированные аминогетероциклы типа (LXIX) (схема 14).

Схема 14



Нет — гетероциклический радикал

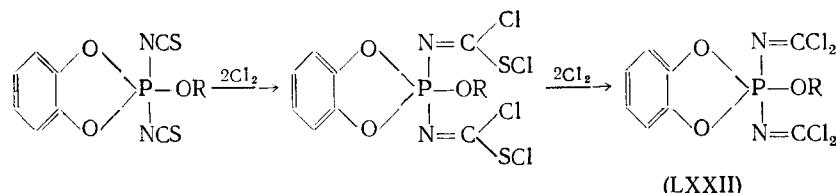
Окись этилена способна внедряться в Р—N-связь фосфорилированных изотиоцианатов. Таким путем изотиоцианатофосфиноксид (LXX) переведен в 2-тиоцианатоэтоксифосфинат (LXXI) [80].



Весьма характерны для изотиоцианатов кислот фосфора реакции с молекулярным хлором, приводящие к фосфорилированным изоцианид-дихлоридам, например [30, 89]. Большое число других примеров подобных реакций приведено в обзоре [1].

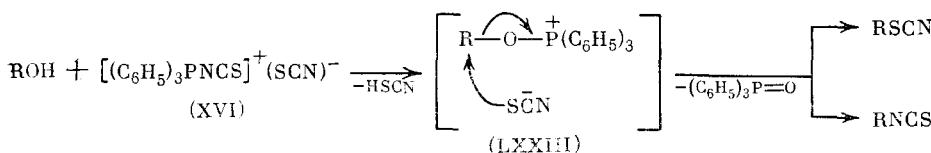
г) Химические превращения изотиоцианатов с фосфорановой или фосфониевой структурой

Пирокатехиналкоксидизотиоцианатофосфораны при -80°C в толуоле гладко хлорируются 4 молями хлора до соединений (LXXII) [43].



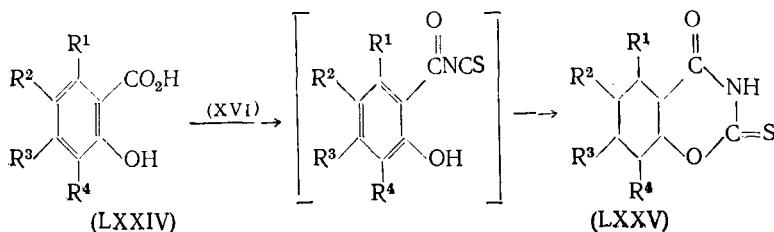
Описанный в 1977 г. [45] аддукт трифенилfosфина с роданом — фосфониевая соль (XVI) позволяет осуществлять синтез тио- и изотиоцианатов, дизамещенных тиомочевин, амидов, фосфимидов и других соединений с высоким выходом и в мягких условиях [44, 45, 90—98]. Так, по схеме 15 первичные спирты переводятся им в тиоцианаты, третичные — в изотиоцианаты, из вторичных спиртов образуется смесь тех и других продуктов [44, 45] с почти количественным выходом.

Схема 15



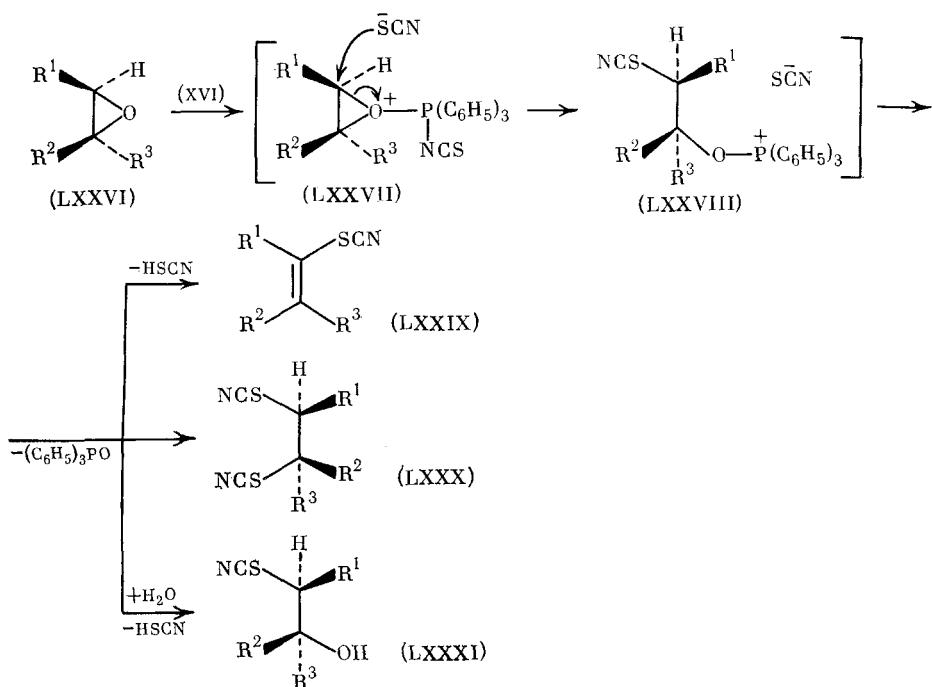
Реакции протекают через интермедиат (LXXIII), образование тио- или изотиоцианатов связано с амбидентным характером роданид-аниона. Карбоновые кислоты в этой реакции образуют ацилизотиоцианаты [44].

При действии соли (XVI) на замещенные салициловые кислоты (LXXIV) с выходом 70% получены 2-тинон-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазин-4-оны (LXXV) [90]:



Эпоксиды (LXXVI) реагируют в мягких условиях с фосфониевой солью (XVI) по схеме 16 с раскрытием оксиранового цикла и образованием моно- и дизотиоцианатопроизводных [94, 98]. Взаимодействие α,β -эпоксикетонов приводит к α -тиоцианатовинилкетонам (LXXIX), $R^1 = R^2 CO$. В случае монозамещенных или 1,2-дизамещенных эпоксидов региоспецифичное тиоцианирование приводит к соответствующим вицинальным дитиоцианатам (LXXX), причем наблюдается образование *трео*-дитиоцианатов из *транс*-эпоксидов и *эритро*-дитиоцианатов из *цикло*-эпоксидов. В реакциях 1,1-дизамещенных эпоксидов образуются винильные *трео*-тиоцианатогидрины (LXXXI).

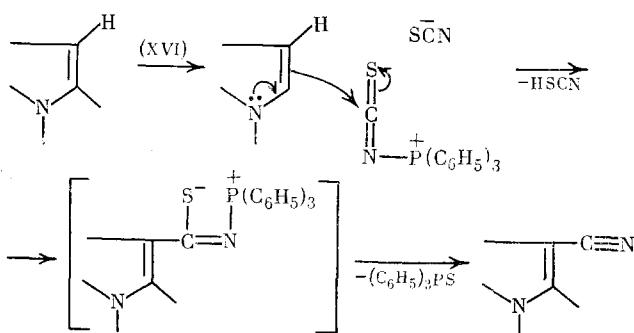
Схема 16



Предполагается [98], что электрофильтральный атом фосфора фосфониевой соли (XVI) атакует атом кислорода оксиранового кольца с образованием интермедиата (LXXVII), который затем подвергается нуклеофильной атаке роданид-анионом. В результате происходит размыкание оксиранового цикла и возникновение β -тиоцианатоалкоксифосфониевой соли (LXXVIII), подобной интермедиату, образующемуся в реакциях со спиртами. В случае α , β -эпоксикетонов интермедиат (LXXVIII) подвергается легкому α -депротонированию роданид-анионом, сопровождающемуся спонтанным элиминированием трифенилфосфиноксида и образованием α -тиоцианатовинилкетонов (LXXIX). Региоспецифичность реакций объясняется стабилизирующим эффектом соседней карбонильной группы.

Интермедиат (LXXVII), образующийся из монозамещенных и 1,2-дизамещенных эпоксидов, подвергается атаке роданид-анионом по наименее замещенному атому углерода. Вторая SCN^- -группа путем нуклеофильного замещения вытесняет из (LXXVIII) трифенилфосфиноксид с образованием вицинальных дитиоцианатов (LXXX). Когда замещение тиоцианат-анионом затруднено стерическими препятствиями, как, например, в интермедиате (LXXVIII), полученном из 1,1-дизамещенных эпоксидов, легко происходит гидролиз, приводящий к образованию вицинальных тиоцианатогидринов (LXXXI) и трифенилфосфиноксида.

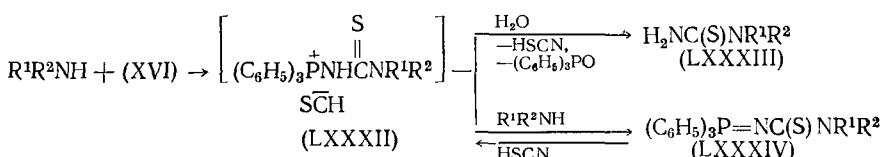
Использование фосфониевой соли (XVI) позволяет осуществлять тиоцианирование пирролов, индоллов, и енаминов в мягких условиях и с хорошим выходом [45, 97].



Цианирование пирролов протекает селективно в положение 2, если там нет заместителя. В противном случае, нитрильная группа вводится в менее активное положение 3. Реакции соли (XVI) с индолами осуществляются также селективно с образованием продуктов, в которых нитрильная группа находится в положении 3. Если в молекуле индола или пиррола имеется спиртовая группа, то ее тиоцианирование протекает конкурентно с цианированием гетероцикла. Однако введение ацильной защиты дает возможность избежать первой реакции.

Еще одной областью применения фосфониевой соли (XVI) является использование ее в синтезе замещенных тиомочевин и амидов [91—93, 95]. На первой стадии реакций с аминами образуются фосфониевые соли (LXXXII) (схема 17), которые при обработке водным ацетонитрилом с высоким выходом превращаются в соответствующие 1,1-дизамещенные тиомочевины (LXXXIII) [91, 95]

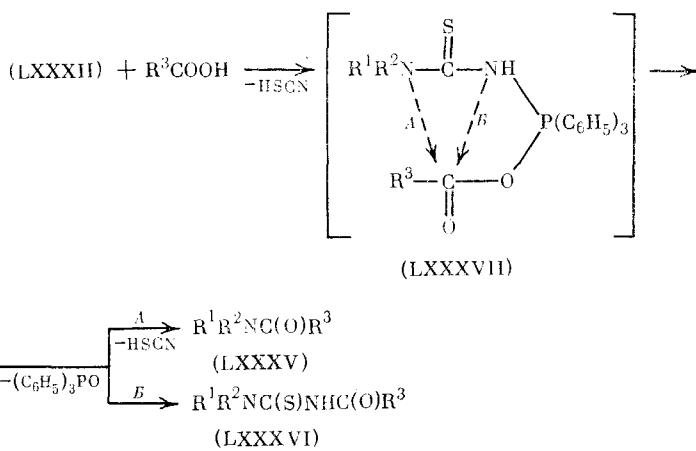
Схема 17



Промежуточное образование (LXXXII) подтверждается химическими превращениями. При обработке фосфониевой соли (XVI) избытком амина образуется фосфинимин (LXXXIV), который гладко переходит в соответствующую тиомочевину и трифенилфосфиноксид при действии на него водного раствора роданистоводородной кислоты.

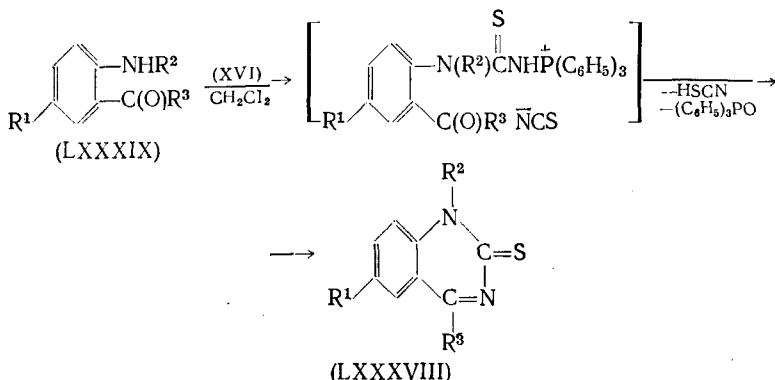
Если вместо водного ацетонитрила вводить в реакции карбоновые кислоты, то будут образовываться соответствующие амиды (LXXXV) и или ацилтиомочевины (LXXXVI), в зависимости от строения исходных амина и карбоновой кислоты (схема 18).

Схема 18

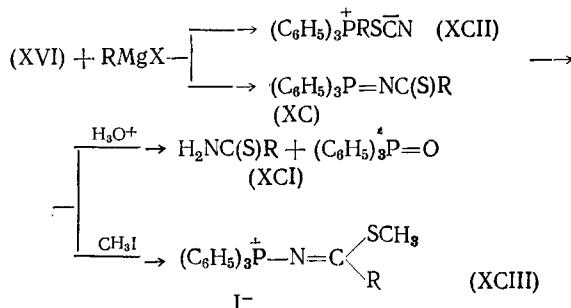


По-видимому, реакции начинаются с атаки аниона карбоновой кислоты по атому фосфора соли (LXXXII) и приводят к интермедиатам (LXXXVII). Последние, отщепляя трифенилфосфиноксид, превращаются либо через шестичленное циклическое переходное состояние в амид (LXXXV) (путь A), либо через четырехцентровое переходное состояние — в ацилтиомочевину (LXXXVI) (путь B). С увеличением размера заместителей в амине и карбоновой кислоте выход амидов (LXXXV) уменьшается, в то время как выход тиомочевин (LXXXVI) возрастает: Это можно объяснить меньшей зависимостью хода реакции по пути B от стерического фактора, поскольку заместители в этом случае имеют возможность находиться в *транс*-положении.

Аддукт трифенилфосфина с роданом (XVI) был использован также в синтезе 2-тионо-1,2-дигидрохиназолинов (LXXXVIII) из легкодоступных орто-ациланилинов (LXXXIX) [92, 95].



Взаимодействие магнийорганических соединений с аддуктом (XVI) протекает с образованием фосфиниминовых интермедиатов (XC), которые при кислотном гидролизе переходят в тиоамиды (XCI) [93].



В отсутствие кислоты удается выделить соединение (XC) и небольшое количество фосфониевой соли (XCII). Фосфинимин (XC) метилируется иодистым метилом до фосфониевой соли (XCIII).

Таким образом, действие спиртов, эпоксидов, карбоновых и фосфорорганических кислот на аддукт трифенилфосфина с роданом начинается с нуклеофильной атаки по атому фосфора, что приводит к возникновению фосфониевых солей типа (LXXIII) и (LXXVII). Реакции с аминами, енамиными, магнийорганическими соединениями, пирролами и индолами начинаются с нуклеофильного присоединения по группе NCS. В зависимости от строения и под действием различных реагентов образующиеся в этих реакциях интермедиаты дают целую гамму важных в практическом отношении веществ [93].

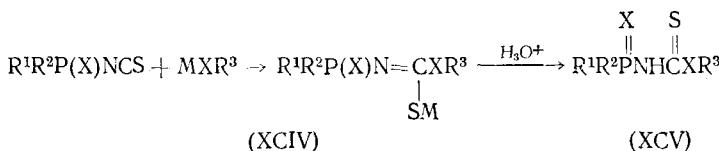
III. N-ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ ТИО- И ДИТИОКАРБАМАТЫ

Известно, что эфиры кислот P(IV) и производные тио- или дитиокарбаминовой кислоты являются двумя наиболее многочисленными классами химических веществ среди используемых в настоящее время

пестицидных препаратов. В связи с этим большой интерес вызывает изучение биологической активности фосфорилированных тио- и дитиокарбаматов, объединяющих в своей молекуле фосфорсодержащий и тиокарбаматный фрагменты. Среди N-фосфорилированных тио- и дитиокарбаматов найдены вещества, обладающие бактерицидной [11], антигельминтной [99—101], инсектоакарицидной [102—105] и другой пестицидной активностью [106—108]. Помимо этого, N-фосфорилированные тиокарбаматы могут применяться в качестве антиоксидантов синтетических смол и присадок к моторным топливам [104], а N-тиофосфорилдитиокарбаматы — в качестве комплексообразователей и экстрагентов [109].

1. Методы синтеза N-фосфорилированных тио- и дитиокарбаматов

Ранее было описано [1] получение фосфорорганических тио- и дитиокарбаматов из фосфорсодержащих изотиоцианатов или смесей хлорангидридов кислот P(IV) и роданистого калия действием спиртов, меркаптанов или лучше их металлических производных. Образующиеся в последнем случае S-металлприводные N-(тио)фосфорилированных изотио(дитио)карбаматов (ХСIV) при подкислении переходят в тио(дитио)карбаматы (ХСV):

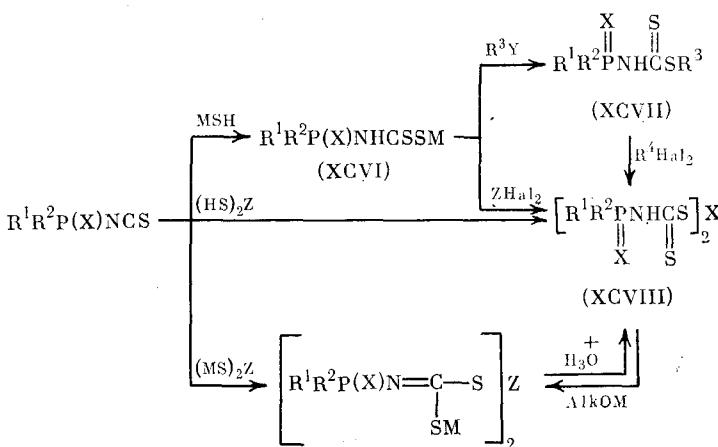


где X=O или S; M — щелочной металл. Эти методы остались ключевыми и в последующих исследованиях. Так, взаимодействием дифенилфосфинилизотиоцианата с натрийбутилмеркаптидом в присутствии триэтиламина и последующей обработкой NH₄Cl был получен S-бутил-N-дифенилфосфинилдитиокарбамат [110].

Путем присоединения спиртов по NCS-группам 1,1,3,3-тетрахлор-5,5-дизотиоцианатоциклотрифосфазена [31, 32], 3,9-дизотиоцианато-2,4,8,10-тетраокса-3,9-дифосфаспиро[5, 5]ундекан-3,9-диоксида и аналогичного бис-сульфида [104] были получены соответствующие фосфорсодержащие бис-тионкарбаматы.

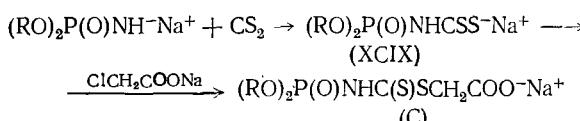
Соли N-(тио)фосфорилированных дитиокарбаминовых кислот (ХСVI), образующиеся при действии гидросульфидов щелочных металлов на изотиоцианаты кислот P(IV) [105, 106, 111—116], при алкилировании переходят в дитиокарбаматы (ХСVII) [103, 106, 113]. Взаимодействие солей (ХСVI) с алкилен- или оксидиметилендигалогенидами приводит к бис-фосфорилдитиокарбаматам (ХСVIII) [105, 117] (схема 19).

Схема 19

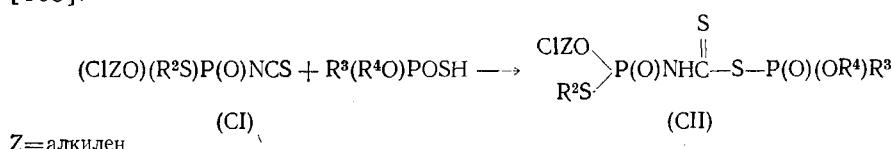


где $X=O$ или S ; $M=Li, Na, K, NH_4$; $Y=Hal$ или Ts ; $Z=(CH_2)_2O$, замещенный или незамещенный алкилен. Кроме того, соединения (ХCVIII) могут быть получены воздействием на изотиоцианато(тио)fosфаты дитиолами [99, 117—119] или дитиолями щелочных металлов с последующим подкислением [101—103, 105, 117], а также реакцией дитиокарбаматов (ХCVII) с алкилендигалогенидами в присутствии оснований [117].

Продемонстрирована возможность получения S -натрийдиалкилфосфорилдитиокарбаматов (ХСIX) из фосфориламидов натрия и сероуглерода [120]. При обработке соединений (ХСIX) хлорацетатом натрия образуются пастообразные S -[N -(диалкилфосфорил)тиокарбамоил]ацетаты натрия (С).

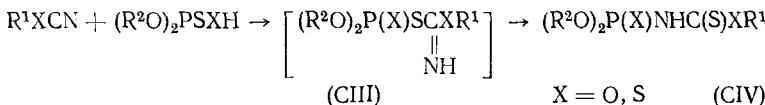


В реакции присоединения по изотиоцианатной группе могут быть вовлечены и некоторые кислоты. В частности, неполные эфиры монотиофосфоновых кислот взаимодействуют с изотиоцианатоfosфатами (CI) с образованием N,S -дифосфорилированных дитиокарбаматов (CII) [108].



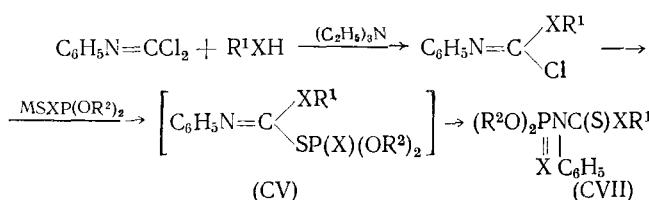
$Z=$ алкилен

Монотио- и дитиофосфорные кислоты способны присоединяться по $C\equiv N$ -связи цианатов и тиоцианатов, продукты присоединения (CIII) легко перегруппировываются в N -(тио)фосфорилированные тио- или дитиокарбаматы (CIV) [50, 51].

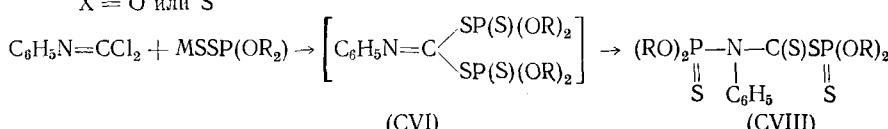


При постадийном замещении атомов хлора в фенилизотианиддихлориде сначала на аллокси- или алкилтиогруппу, а затем на диалкилтио- или диалкилдитиофосфатную группу (схема 20) образуются S -(тио)фосфорилированные изотио- или изодитиокарбаматы (CV) [107, 121]. К аналогичным соединениям (CVI) приводят взаимодействие фенилизотианиддихлорида с солями диалкилдитиофосфорных кислот [107, 122]. Однако, в противоположность патентным данным [123—125], было показано [107, 121, 122], что соединения (CV) и (CVI) неустойчивы и в ходе процесса претерпевают необратимую перегруппировку до фосфорилированных дитиокарбаматов (CVII) и (CVIII). При вовлечении в реакции солей диалкилмонотиофосфорных кислот образуются производные с $P=O$ -группой [107, 121].

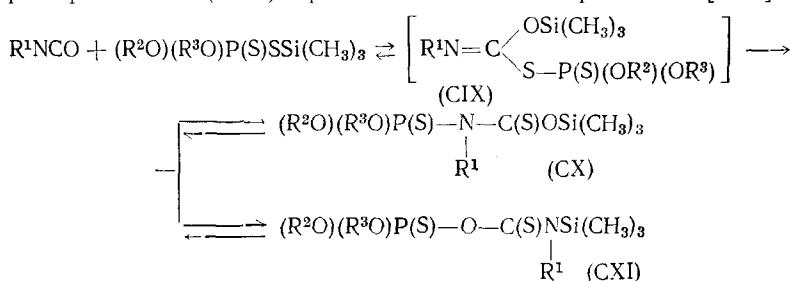
Схема 20



$X = O$ или S

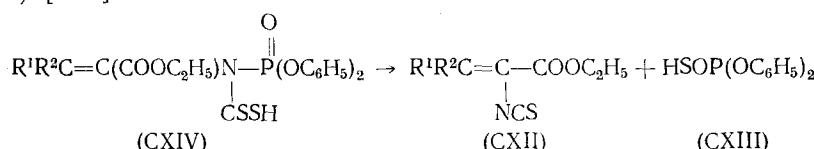


Взаимодействие S-триметилсиландитиофосфатов с изотиоцианатами приводит к продуктам присоединения (CIX), которые способны к обратимой изомеризации как в N-тиофосфорилированные (CX), так и в O-тиофосфорилированные (CXI) триметилсиланкарбаматы [126].

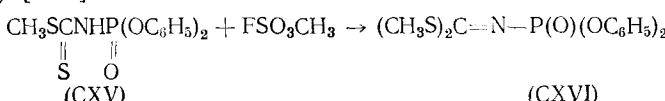


2. Свойства N-фосфорилтиокарбаматов

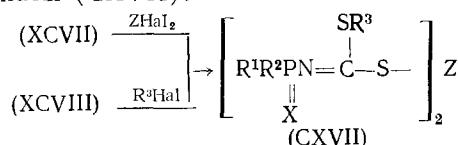
Реакции присоединения спиртов и меркаптанов к изотиоцианатам кислот P(IV) обратимы [1]. Уже при комнатной температуре N-(тио)-фосфорилированные тио- и дитиокарбаматы (CIV) претерпевают распад на изотиоцианато(тио)fosфаты и спирты или тиолы [50, 51]. Интересный распад на изотиоцианаты (CXII) и дифенилмонотиофосфорную кислоту (CXIII) наблюдается при нагревании дитиокарбаматов строения (CXIV) [127].



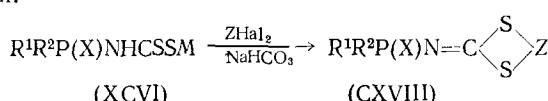
При изучении концентрационной и температурной зависимости ИК-спектров растворов S-алкил-N-диалкилтиофосфорилдитиокарбаматов в них не обнаружено тион-тиольной таутомерии [109]. Тем не менее, алкилирование N-(тио)фосфорилированных тио- и дитиокарбаматов различными алкилирующими агентами всегда приводит к S-, а не к N-алкилированным продуктам. Так, под действием метилфторсульфата дитиокарбамат (CXV) превращается в N-фосфорилированный имидодитиокарбонат (CXVI) [128].



При взаимодействии N-фосфорилированных дитиокарбаматов (XCVII) с алкилендигалогенидами [103], дифосфорилированных дитиокарбаматов (XCVIII) [99, 102, 117, 119] или их металлпроизводных [103, 118] с алкилгалогенидами образуются дифосфорилированные бис-имидодитиокарбонаты (CXVII).

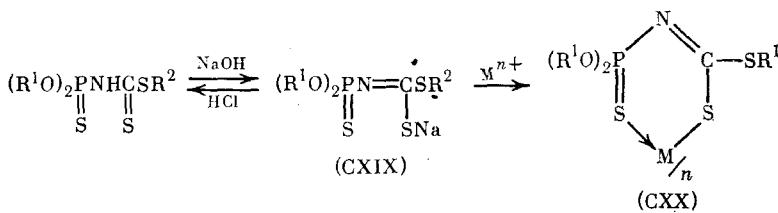


Под действием алкилендигалогенидов в присутствии оснований соли N-(тио)фосфорилдитиокарбаминовых кислот (XCVI) подвергаются циклизации в N-(тио)фосфорилированные имино-1,3-дитиетаны [106, 111, 112, 115, 116, 129—136] или имино-1,3-дитиоланы [114] (CXVIII), нашедшие практическое применение в качестве пестицидов широкого спектра действия.



Z = алкилен

N-Тиофосфорилированные дитиокарбаматы являются слабыми кислотами с $pK_a \sim 7,5$ (в водно-спиртовых смесях) [51, 109] и под действием щелочей превращаются в растворимые в воде S-металлические производные (CXIX) [51].



При действии на производные (CXIX) солей тиофильных металлов образуются прочные комплексные соединения (CXX), экстрагирующиеся из водных сред органическими растворителями, что позволяет использовать S-алкил-N-диалкилтиофорилдитиокарбаматы в качестве экстракционных реагентов [109].

IV. N-ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ ТИОМОЧЕВИНЫ

В последние годы появилось значительное количество публикаций, посвященных методам синтеза и реакциям N-фосфорилированных тиомочевин, а также практическому использованию их в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, ветеринарии.

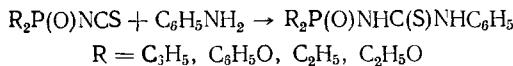
Многочисленные исследования посвящены изучению биологической активности N-фосфорилированных тиомочевин. По литературным данным, среди них выявлены вещества, проявляющие канцеростатическую и иммуностимулирующую [137], бактерицидную [10—12, 138—142], антигельминтную [55, 143—154], артропоцидную [55, 155], нематоцидную [55, 143, 155, 156], инсекто-акарицидную [104, 143, 156, 157], гербицидную [140, 157, 158], фунгицидную [38, 157, 159—163] и другую пестицидную активность [107, 164, 165], а также препараты, используемые для уничтожения эктопаразитов [166], для профилактики и лечения кокцидоза [167], при терапии лучевых поражений [168].

Кроме того, весьма ценным является использование N-фосфорилированных тиомочевин в качестве присадок к смазочным маслам [169, 170] и моторным топливам [104, 171, 172], антиокислителей синтетических смол [104], добавок для снижения горючести органических веществ [14, 15, 171—174], огнестойких полимерных материалов [19, 20], пластификаторов [165], экстрагентов [175, 176].

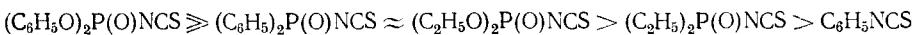
1. Методы получения N-фосфорилированных тиомочевин

Наиболее часто употребляемый метод синтеза N-фосфорилированных тиомочевин — присоединение аммиака [37, 104], алифатических [5, 6, 30—32, 51, 54, 60, 67, 104, 110, 143, 148, 155, 156, 164, 168, 169, 177—179], ароматических [38, 47, 49—51, 104, 110, 141, 146—149, 151, 152, 154, 159—162, 164, 169, 177, 178, 180—186], гетероциклических [38, 104, 137—139, 141, 142, 159, 163, 164, 169, 186] аминов по NCS-группе изотиоцианатов кислот фосфора (IV). С алкилендиаминами [144, 157, 169] и арилендиаминами [145, 147, 149, 150, 166, 187, 188] образуются бис-фосфорилированные тиомочевины. В реакциях с гидразинами выделяют соответствующие N-фосфорилированные тиосемикарбазиды [38, 138, 139, 189—191]. Реакции протекают чаще всего легко, при комнатной температуре и приводят к целевым соединениям с высоким выходом.

Методом ИК-спектроскопии изучена кинетика взаимодействия фосфорилизотиоцианатов с анилином [180].



Найдено, что реакции протекают по второму кинетическому порядку. Фосфорилированные изотиоцианаты и фенилизотиоцианат по своей реакционной способности располагаются в следующий ряд:

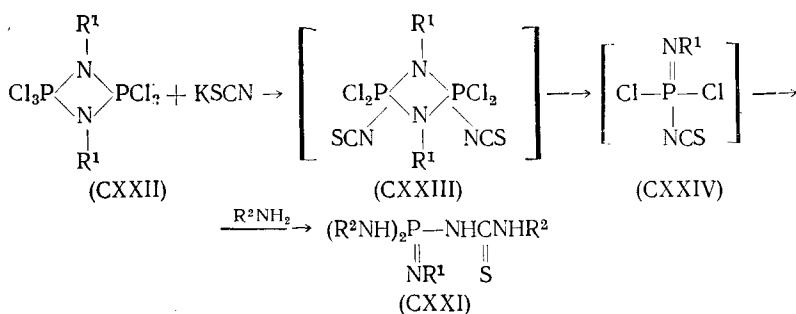


В ацетоне и диоксане реакции завершаются быстрее, чем в CCl_4 , что объясняют [180] влиянием неподеленных электронных пар атомов кислорода в молекулах первых двух растворителей.

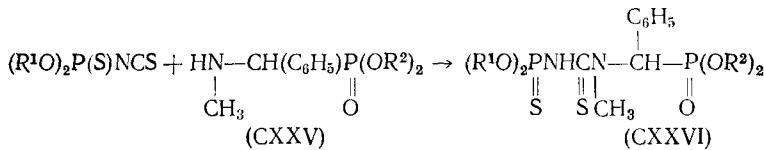
Взаимодействием аминов с оптически активными фосфорилизотиоцианатами получены оптически активные N -фосфорилированные тиомочевины [5, 6, 37, 60]. Реакция ^{32}P -меченного дифенилтиофенилизотиоцианата с ϵ -аминогруппами лизиновых боковых цепей протеинов использовалась для введения радиоактивной метки в γ -глобулин [67]. Из 1,3-дизамещенных 5-аминогидантонинов и диалкил(тио)фосфорилизотиоцианатов были получены соответствующие N'' -гидантонил- N' -фосфорилтиомочевины [163].

Описан [141] синтез тиоуреидофосфазаренов (CXXI) по схеме 21 обработкой N,N' -диарилгексахлорциклофосфазанов (CXXII) сначала KSCN , а затем ароматическими или гетероциклическими аминами в ацетоне при 0°C . Предполагается, что процесс протекает через интермедиаты (CXXIII) и (CXXIV).

Схема 21

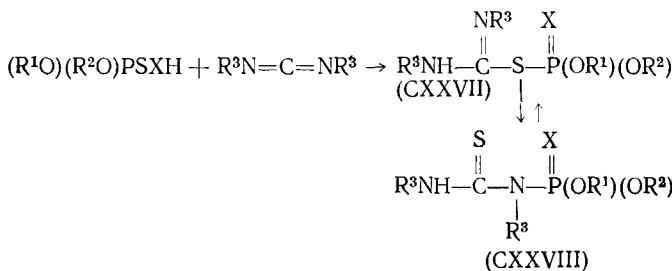


бис-фосфорилированные тиомочевины (CXXVI) образуются в реакциях α -аминофосфонатов (CXXV) с тиофосфорилизотиоцианатами [51]:



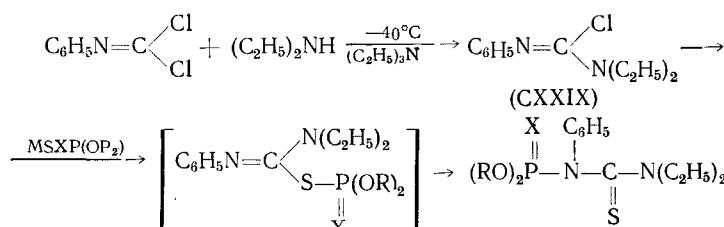
Наряду с реакциями фосфорилированных изотиоцианатов с аминами для получения N -фосфорилированных тиомочевин используются и другие методы, поскольку реакции с аминами не лишены некоторых ограничений. В частности, на основе этих реакций не могут быть синтезированы тиомочевины, в которых атом азота, связанный с фосфором, полностью замещен. Этого можно достичь, например, с помощью реакций тио- и дитиофосфорных кислот с карбодиимидами [140, 192—199]. Продукты присоединения тиокислот P(IV) по C-N-связи (CXXVII), имеющие изотиомочевинную структуру, наряду с другими превращениями претерпевают перегруппировку в N -(тио)фосфорилированные тиомочевины (CXXVIII). В некоторых случаях (при $\text{R}^3=\text{изопропил}$ или циклогексил) перегруппировка обратима, но при обычных условиях равновесие практически полностью сдвинуто в сторону изомера (CXXVIII). При изучении стереохимии превращения S-фосфорилизотиомочевин в N-фос-

форилтиомочевины [197, 198] доказано полное сохранение конфигурации у атома фосфора.



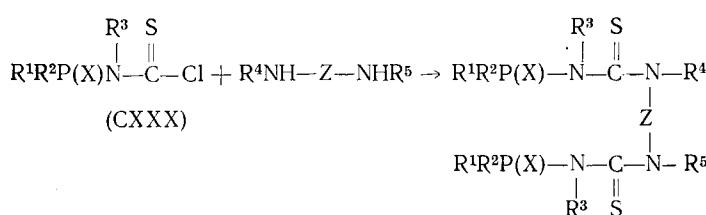
Аналогичная перегруппировка S-(тио)фосфорилированных изотиомочевин в N-(тио)фосфорилтиомочевины наблюдается при взаимодействии диэтилдитиофосфорной кислоты с цианамидом [48] и в обменных реакциях солей диалкилтио- и диалкилдитиофосфорных кислот с N-фенил-N',N'-диэтилхлорформидином (CXXIX) (схема 22) [107].

Схема 22



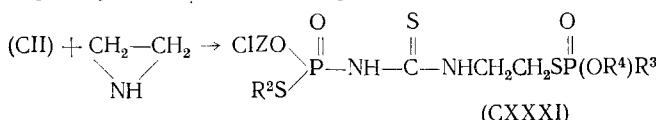
$M \equiv \text{Na, K, NH}_4$; $X \equiv \text{O или S}$

Фосфорил- и тиофосфорилтиокарбамоилхлориды (СXXX) могут конденсироваться с аминами [155, 156], алкилен- и арилендиаминами [157] с образованием соответствующихmono- или *bis*(тио)фосфорилтиокарбамоильных производных.

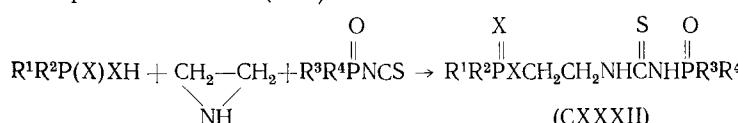


$X = O$ или S ; $Z =$ алкилен или арилен

Дифосфорилированные тиомочевины (CXXXI) синтезированы из N,S-дифосфорилированных дитиокарбаматов (C1) и этиленимина [200].

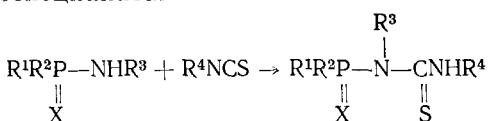


Аналогичные продукты (СXXXII) выделены в трехкомпонентных реакциях кислых эфиров фосфоновой, дитио-, тритиофосфоновой или диамидодитиофосфорной кислот с фосфорилизотиоцианатами и этиленимином [165, 201, 202]. По-видимому, в качестве интермедиатов в этих реакциях образуются соответствующие N, S-дифосфорилированные тио- или дитиокарбаматы типа (СII).



$R^1 \equiv \text{AlkX}, \text{ArX}, \text{AlkNH}; R^2 \equiv \text{Alk}, \text{Ar}, \text{AlkNH}; X \equiv \text{O} \text{ или S}$

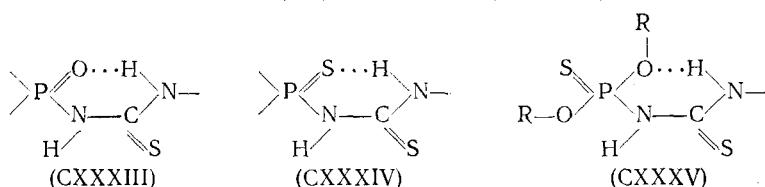
Согласно патентным данным [155, 156], фосфорилированные тиомочевины могут быть получены присоединением амидов кислот Р(IV) к органическим изотиоцианатам.



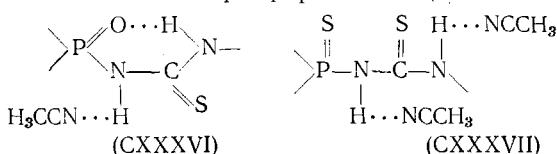
Присоединение *цис*- и *транс*-2-амидо-2-оксо-4-метил-1,3,2-диоксаfosфоринанов к циклогексилизотиоцианату протекает в присутствии гидрида натрия [37]. Диамино-тетракис(диметиламино)циклотрифосфазен реагирует с фенилизотиоцианатом в кипящем бензоле с образованием монопроизводного тиомочевины [28].

2. Свойства N-(тио)фосфорилированных тиомочевин

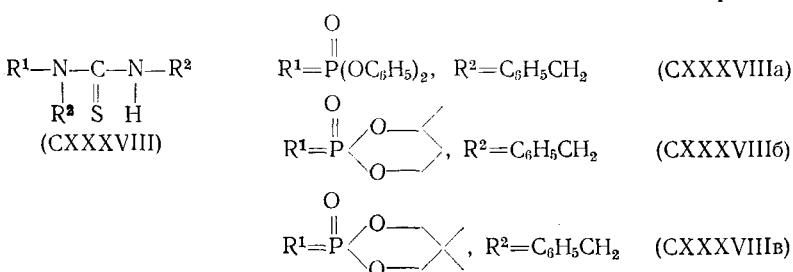
Методом ИК-спектроскопии установлено [203], что N-фосфорилированные и N-тиофосфорилированные тиомочевины как в кристаллической фазе, так и в полярных и неполярных растворителях не проявляют склонности к тион-тиольной таутометрии. При изучении концентрационной зависимости ИК-спектров найдено, что в кристаллическом состоянии и в концентрированных растворах эти соединения ассоциированы за счет образования межмолекулярных водородных связей с участием групп P—NH, C=S и P=S. В разбавленных растворах в CCl_4 устанавливается равновесие между самоассоциатами и мономерами. В стабилизацию мономерных форм существенный вклад вносят внутримолекулярные водородные связи (CXXXIII), (CXXXIV) и (CXXXV).

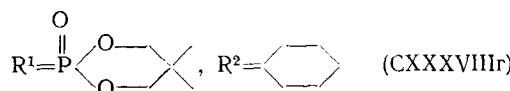


В ацетонитриле возникают гетероассоциаты состава 1 : 1 для фосфорильных (CXXXVI) и 1 : 2 для тиофосфорильных (CXXXVII) производных.



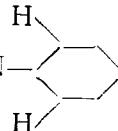
При исследовании N,N'-дibenзил-N-дифенилфосфорил-(CXXXVIIа) [204], N,N'-дibenзил-N-(4метил-2-оксо-1,3,2-диоксафосфоринанил)-(CXXXVIIб) [198], N,N'-дibenзил-N-(5,5-диметил-2-оксо-1,3,2-диоксафосфоринанил)-(CXXXVIIв) и N,N'-дициклогексиyl-N-(5,5-диметил-2-оксо-1,3,2-диоксафосфоринанил)тиомочевин (CXXXVIIг) [205] методом рентгено-структурного анализа были обнаружены существенные структурные и конформационные различия между дibenзильными (CXXXVIIа—в) и дициклогексильным (CXXXVII г) производными.



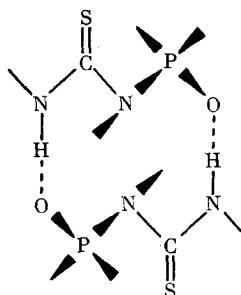


В соединениях (CXXXVIIIа — в) атомы серы и фосфора занимают практически антиперипланарное расположение вокруг SC—NP-связи (торсионный угол около 160°). Тиомочевинный фрагмент дibenзильных производных (CXXXVIIа — в) планарен. В этих молекулах имеет место образование хелатного шестичленного цикла за счет внутримолекулярной водородной связи NH...O=P.

Присутствие в молекуле (CXXXVIIIг) двух объемистых циклогексильных заместителей нарушает планарность тиомочевинного скелета. Отклонение атома фосфора от плоскости атомов азота и серы в соединении (CXXXVIIIг) равно 1,435 Å, а в (CXXXVIIIв) всего лишь 0,490 Å. Торсионный угол P—N—C—S составляет 91° , поэтому несвязывающая дистанция S ... P, составляющая в (CXXXVIIIг) 3,73 Å, значительно ко-

роче, чем в (CXXXVIIIв) (4,242 Å). Вращение вокруг связи PN—

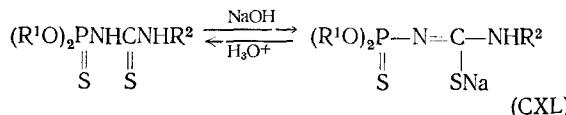
в соединении (CXXXVIIIг) ограничено из-за взаимодействия α -протонов циклогексильного кольца с фосфорильным кислородом; вращение вокруг связи PN—CS также затруднено. Тиомочевина (CXXXVIIIг) образует в кристаллическом состоянии димеры (CXXXIX), стабилизированные межмолекулярными водородными связями.



(CXXXIX)

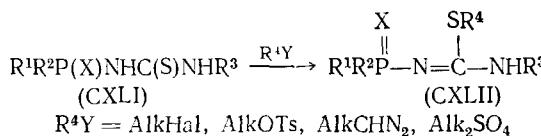
Структурные и конформационные различия тиомочевин типа (CXXXVIIIа — в) и (CXXXVIIIг) находят свое проявление и в спектрах ЯМР. Константы спин-спинового взаимодействия $^3J(P-N-C-H)$ в N,N'-дициклогексил- и N,N'-диизопропилзамещенных фосфорилтиомочевинах необычно высоки (20,5—25,4 Гц) по сравнению с другими N-фосфорилированными тиомочевинами (9,5—10,0 Гц). В случае тиофосфорильных производных разница в $^3J(PH)$, хоть и не столь существенная, также имеет место. На основании постоянства констант $^3J(PH)$ при варьировании растворителей авторы [199] делают вывод об идентичности наиболее стабильных конформаций N,N'-дизамещенных фосфорилтиомочевин (CXXXVIII) в кристаллическом состоянии и в растворе.

Подобно N-тиофосфорилдитиокарбаматам, N'-замещенные N-диалкилифосфорилтиомочевины являются слабыми кислотами с $pK_a \sim 8,8$ (в спиртово-водной среде) [51, 176, 203] и дают водорастворимые соли (CXL) со щелочами или алкоголятами щелочных металлов [51].



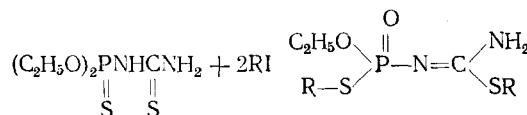
Так же как и N-(тио)фосфорил(ди)тиокарбаматы, тиомочевины (CXLI) алкилируются различными алкилирующими агентами с обра-

использованием S-алкил-N-(тио)фосфорилизотиомочевины (CXLII) [179, 206—210].



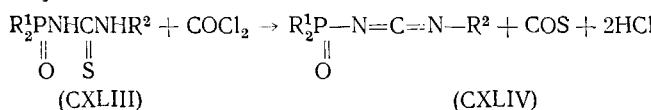
Иногда алкилирование сопровождается перегруппировкой Пищимуки [208] (схема 23).

Схема 23



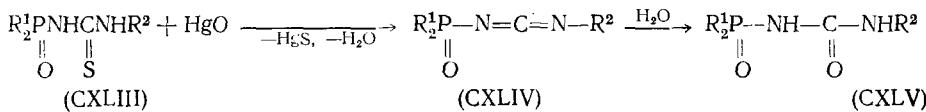
Взаимодействие N-(тио)фосфорилтиомочевины с метиленовым синим в 85% этаноле приводит к восстановлению красителя до замещенного фенотиазина, тиомочевина при этом димеризуется [211].

Реакции фосфорилтиомочевин (CXLIII) с фосгенином в присутствии третичных оснований приводят к фосфорилированным карбодиимидам (CXLIV) [212].



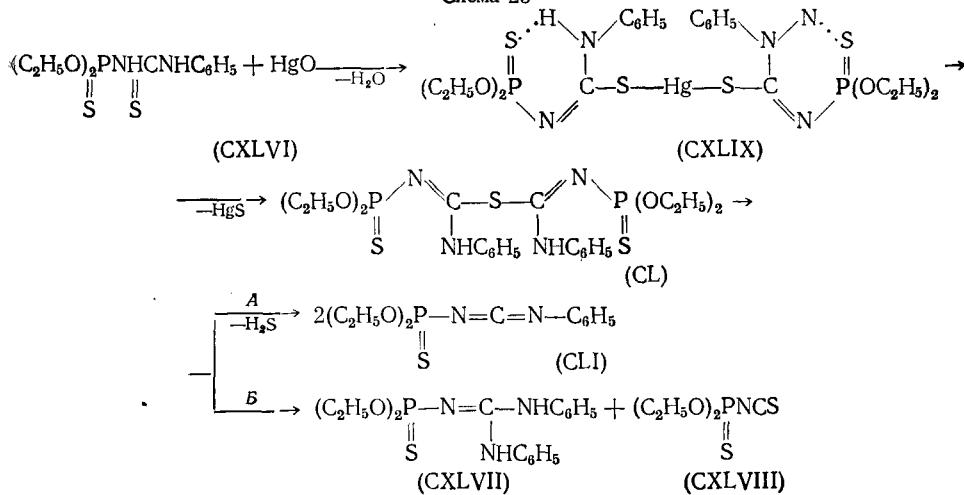
Карбодимииды (CXLIV) могут быть получены из соединений (CXLIII) путем десульфуризации окисью ртути в кипящем бензоле по схеме 24. При этом необходимо связывание выделяющейся воды, иначе образуются фосфорилированные мочевины (CXLV) [212]:

Схема 24



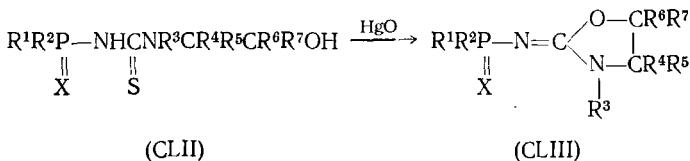
По данным работы [213], выход тиофосфорилированных карбодимиидов при использовании этого метода невысок. Основными продуктами реакции тиомочевины (CXLVI) с окисью ртути являются соединения (CXLVII) и (CXLVIII). Они образуются по схеме 25 в результате термолиза замещенного меркаптида ртути (CXLIX), который, отщепляя HgS, переходит в сульфид (CL). Последний может разлагаться по двум направлениям: либо с элиминированием сероводорода и выделением карбодимида (CLI) (путь A), либо с образованием гуанидина (CXLVII) и изотиоцианата (CXLVIII) (путь B).

Схема 25

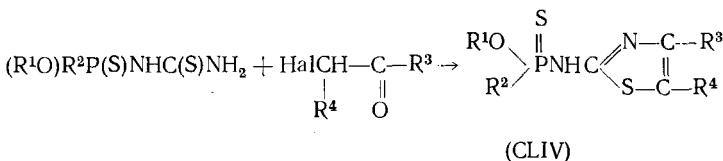


При нагревании N-фосфорил- и N-тиофосфорилтиомочевин с HgO в присутствии спиртов, меркаптанов и аминов образуются соответствующие фосфорилированные и тиофосфорилированные изомочевины, изотиомочевины и гуаниидины [213, 214].

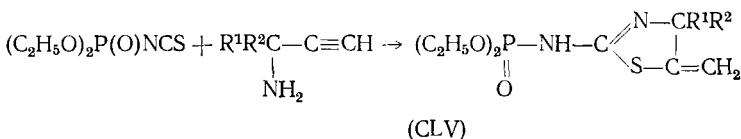
Продукты присоединения аминоспиртов к фосфорилированным изотиомочевинам (CLII) под действием окиси ртути циклизуются с отщеплением сероводорода в N-фосфорилиминооксазолидины (CLIII) [215—219]:



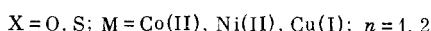
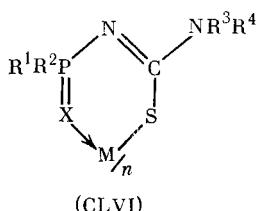
В результате реакций тиофосфорилированных тиомочевин с α -галогенкетонами образуются фосфорсодержащие аминотиазолы (CLIV) [220]



N-(2-Тиазолинил-диэтиламинофосфаты (CLV) являются продуктами взаимодействия диэтилфосфорилизотиомочевин с замещенными пропаргиламинаами [221, 222]

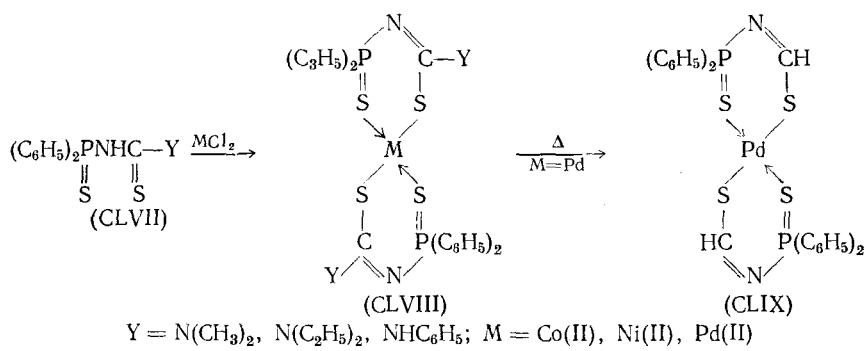


В молекулах фосфорилированных тиомочевин имеется несколько центров, способных к образованию координационной связи с ионами металлов. В обзора [1, 21] сообщалось, что для них характерно образование прочныхmono- или билигандных хелатов типа (CLVI). Процесс комплексообразования сопровождается вытеснением одного или двух протонов.



Новые данные о комплексообразовании N-(тио)фосфорилированных тиомочевин с ионами металлов приведены в работах [51, 150, 152, 156, 175—178, 186, 223].

Авторы [177, 178] изучили процессы комплексообразования дифенилтиофосфинильных производных тиомочевины (CLVII) с ионами Ni(II), Pd(II), Co(II). При этом образуются хелаты состава 1:2, которые имеют структуру (CLVIII).



В реакции с ионами $Pd(II)$, (при $R=NHC_6H_5$) наряду с комплексом (CLVIII) был выделен также другой хелат, которому на основании ИК-спектров, рентгено-структурного и элементного анализов было приписано строение (CLIX). Авторы [178] считают, что при нагревании комплекса (CLVIII) происходит частичная деструкция лиганда, однако шестичленный цикл сохраняется.

Комплексные соединения с ионами $Ni(II)$ и $Pd(II)$ при комнатной температуре диамагнитны, что указывает на их плоско-планарную конфигурацию. ИК- и УФ-спектры подтверждают это. Комpleксы с ионами $Co(II)$ парамагнитны и имеют тетраэдрическую конфигурацию. При комплексообразовании с ионами $Cu(II)$ медь восстанавливается до одновалентного состояния; продукты реакции в этом случае выделить не удалось.

Исследование комплексообразования тиомочевин (CLVII) — (R — фениламино, *m*-толиламино, α - и β -нафтиламино, пиперидил) с ионами $Ni(II)$ показало, что комплексы имеют состав 1 : 2 и в большинстве случаев реализуется плоско-планарная структура [186].

Комплексообразование N-тиофосфорилированных тиомочевин с ионами Ni , Co , Hg , Ag и строение образующихся хелатов исследованы в работах [176, 223] методами спектрофотометрии, потенциометрии, ИК- и ЯМР ^{31}P -спектроскопии.

Способность N-тиофосфорилированных тиомочевин образовывать хелаты, экстрагирующиеся из водных сред органическими растворителями, обуславливает возможность использования их в качестве экстракционных реагентов в аналитической химии. Так, по данным [175, 176], с помощью N-фенил-N'-диизопропилтиофосфорилтиомочевины могут быть извлечены из водных растворов различной кислотности в виде комплексов ионы многих металлов: Cu , Co , Ag , Cd , Au , Al , Mo , Ni , Hg , Ga , In , Bi , Pd , Pb , Zn , $Mn(II)$, Tl , Ti . На основании экстракционных свойств этого соединения разработан способ группового концентрирования микропримесей ионов тяжелых металлов при их химико-спектральном анализе [175].

* * *

Как видно из изложенного материала, фосфорилированные изотиоцианаты, а также генетически связанные с ними N-фосфорилированные монотио-, дитиокарбаматы и тиомочевины обладают широким спектром практических полезных свойств. Можно полагать, что дальнейшие исследования в этой интересной области фосфорорганической химии пойдут по пути более углубленного изучения строения и свойств, поиска новых возможностей практического применения, а также разработки наиболее технологических процессов синтеза этих важных и полезных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Derkatsch G. I., Ivanova G. M. Z. Chem., 1969, B. 9, S. 369.
2. Лозинский М. О., Деркач Г. И., Пелькис П. С., Иванова Ж. М. В сб.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 22. М.: Химия, 1971, с. 166.
3. Lopusinski A., Michalski J. Angew. Chem., 1972, B. 84, S. 896.

4. Lopusinski A., Michalski J., Stec W. J. Lieb. Ann. Chem., 1977, S. 924.
5. Lopusinski A., Luczak L., Michalski J., Kabachnik M. M., Moriyama M. Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 2011.
6. Lopusinski A., Luczak L., Michalski J. Ibid., 1982, v. 38, p. 679.
7. Заявка ФРГ 1921461 (1969); С. А., 1970, v. 72, 42770.
8. Пат. Японии 50-21538 (1975); РЖХим., 1976, 200352.
9. Авт. свид. СССР 244326 (1968); Бюл. изобр., 1969, № 18, с. 26.
10. Акц. заявка Великобритании 1318312 (1973); Изобр. за руб., 1973, в. 15, № 10, с. 36.
11. Акц. заявка Великобритании 1318313 (1973); Там же, 1973, в. 15, № 10, с. 37.
12. Заявка ФРГ 2039365 (1971); С. А., 1972, v. 76, 141018.
13. Пат. Японии 47-48483 (1972); С. А., 1973, v. 79, 147946.
14. Пат. Японии 49-31956 (1974); РЖХим., 1975, 8Т652.
15. Пат. Японии 49-31957 (1974); РЖХим., 1975, 8Т653.
16. Пат. Японии 41028 (1970); РЖХим., 1972, 4C332.
17. Авт. свид. СССР 910862 (1980); Бюл. изобр., 1982, № 9, с. 121.
18. Заявка Японии 53-149188 (1978); РЖХим., 1980, 11Т615.
19. Пат. Японии 49-7276 (1974); РЖХим., 1974, 23C601.
20. Пат. Японии 49-11838 (1974); РЖХим., 1974, 22C419.
21. Friedman H. A. Org. Prep. and Proced. Int., 1977, v. 9, p. 209.
22. Разводовская Л. В., Грапов А. Ф., Мельников Н. Н. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 239.
23. Авт. свид. СССР 242167 (1968); Бюл. изобр., 1969, № 15, с. 24.
24. Пат. США 3621083 (1971); РЖХим., 1972, 15Н459.
25. Пат. СССР 286638 (1969); Бюл. изобр., 1970, № 34, с. 214.
26. Деркач Г. И., Липтуга Н. И. В сб.: Методы получения химических реагентов и препаратов, в. 19. М.: ИРЕА, 1969, с. 55.
27. Riess J. G., Bender R. Bull. Soc. chim. France, 1972, p. 3700.
28. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976.
29. Chivers T., Oakley R. T., Paddock N. L. J. Chem. Soc. A, 1970, p. 2324.
30. Roessky H. W., Janssen E. Z. Naturforsch., 1974, B, 29b, S. 174.
31. Moeller T., Dieck R. L. Synth. Inorg. and Metal-org. Chem., 1972, v. 2, № 1, p. 19.
32. Dieck R. L., Moeller T. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1973, v. 35, № 1, p. 75.
33. Dieck R. L., Moeller T. Inorg. and Nucl. Chem. Letters, 1972, v. 8, p. 763.
34. Брандт К., Киреев В. В., Коршак В. В., Цоколаев Б. Р. Журн. общ. химии, 1978, т. 48, с. 358.
35. Klei E., Grampel J. C. Z. Naturforsch., 1976, B, 31b, S. 1035.
36. Klei E., Grampel J. C. Rec. trav. chim., 1978, v. 97, p. 307.
37. Lopusinski A., Michalski J., Stec W. J. Bull. Acad. Pol. sci. Ser., Sci. chim., 1975, v. 23, p. 229.
38. Мельников Н. Н., Крылова Т. П., Владимирова И. Л. Журн. общ. химии, 1977, т. 47, с. 1711.
39. Brierley J., Dickstein J. I., Trippett S. Phosph. and Sulfur, 1979, v. 7, p. 167.
40. Коновалова И. В., Гареев Р. Д., Бурнаева Л. А., Новикова Н. К., Фасхутдинова Т. А., Пудовик А. Н. Журн. общ. химии, 1980, т. 50, с. 1451.
41. Офицеров Е. Н., Зяблкова Т. А., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 1380.
42. Пудовик А. Н., Романов Г. В., Степанова Т. Я. Журн. общ. химии, 1979, т. 49, с. 1425.
43. Krawczyk E., Michalski J., Pakulski M., Skowronska A. Tetrahedron Letters, 1977, p. 2019.
44. Burski J., Kieszkowski J., Michalski J., Pakulski M., Skowronska A. Chem. Commununs, 1978, p. 940.
45. Tamura Y., Kawasaki T., Adachi M., Tanio M., Kita Y. Tetrahedron Letters, 1977, p. 4417.
46. Skowronska A., Pakulski M., Michalski J. In: Internat. Conf. on Phosphorus Chemistry. Halle (GDR), 1979, p. 141.
47. Косинская И. М., Писаненко Н. П., Кальченко В. И. Журн. общ. химии, 1976, т. 46, № 10, с. 2227.
48. Fedgenhäuer H., Moll R. Z. Chem., 1980, B, 20, S. 141.
49. Пудовик А. Н., Черкасов Р. А., Зимин М. Г., Камалов Р. М. Журн. общ. химии, 1978, т. 48, с. 2645.
50. Зимин М. Г., Камалов Р. М., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Там же, 1982, т. 52, с. 482.
51. Zimin M. G., Kamalov R. M., Cherkasov R. A., Pudovik A. N. Phosph. and Sulfur, 1982, v. 13, p. 371.
52. Ojima I., Akiba K., Inamoto N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, p. 2975.
53. Авт. свид. СССР 726102 (1978); Бюл. изобр., 1980, № 13, с. 130.
54. Lopusinski A., Michalski J. Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., 1975, v. 23, p. 411.
55. Заявка Великобритании 205319 (1981); С. А., 1981; v. 95, 97048.
56. Авт. свид. СССР 819110 (1979); Бюл. изобр., 1981, № 13, с. 98.
57. Коновалова И. В., Бурнаева Л. А., Новикова Н. К., Кедрова О. С., Пудовик А. Н. Журн. общ. химии, 1981, т. 51, с. 995.
58. Разумова Н. А., Баиров Ф. В. Там же, 1970, т. 40, с. 1241.
59. Skowronska A., Pakulski M. In: Internat. Conf. on Phosphorus Chemistry. Halle (GDR), 1979, p. 422.
60. Lopusinski A., Michalski J., Stec W. Angew. Chem., 1975, B, 87, S. 134.

61. Lopusinski A., Michalski J., Stec W. J. Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., 1975, v. 23, p. 235.
62. Michalski J., Lopusinski A., Stec W. J., Fluck W. Z. Naturforsch., 1976, B, 31b, S. 1431.
63. Михальский Я., Лопусинский А., Лучак Л. В сб.: IX Междунар. симпоз. по химии орган. соедин. серы. Рига, 1980, с. 164.
64. Деркач Г. И., Иванова Ж. М., Липтуга Н. И. В сб.: Химия органических соединений фосфора. (Журн. общ. химии). Л.: Наука, 1967, с. 72.
65. Treppendahl S., Jakobsen P., Wieczorkowski J. Acta Chem. Scand., 1974, B, 28, p. 657.
66. Wagner A. J., Moeller T. J. Chem. Soc. A, 1971, p. 596.
67. Spencer R. A., Swan J. M., Wright S. H. Austral. J. Chem., 1969, v. 22, p. 2359.
68. Faught J. B., Moeller T., Paul J. C. Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 1656.
69. Faught J. B. Canad. J. Chem., 1972, v. 50, p. 1315.
70. Rankin D. W. H., Cyvin S. J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, p. 1277.
71. Craddock S., Ebsworth E. A. V., McConnell M. L., Rankin D. W. H., Todd M. R. Ibid., 1977, p. 1925.
72. Craddock S., Rankin D. W. H. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1972, p. 940.
73. Blair P. D. J. Mol. Structure, 1983, v. 97, p. 147.
74. Duff E., Trippett S., Whittle P. J. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1973, p. 972.
75. Авт. свид. СССР 700519 (1978); Бюл. изобр., 1979, № 44, с. 100.
76. Коновалова И. В., Михайлова Н. В., Гареев Р. Д., Бурнаева Л. А., Ануфриева Т. В., Пудовик А. Н. Журн. общ. химии, 1981, т. 51, с. 989.
77. Коновалова И. В., Михайлова Н. В., Бурнаева Л. А., Пудовик А. Н. Там же, 1982, т. 52, с. 1290.
78. Коновалова И. В., Черкина М. В., Яркова Э. Г., Бурнаева Л. А., Пудовик А. Н. Там же, 1981, т. 51, с. 993.
79. Коновалова И. В., Бурнаева Л. А., Кастанова Н. М., Пудовик А. Н. Там же, 1982, т. 52, с. 1965.
80. Разумова Н. А., Петров А. А., Евтихов Ж. Л. Там же, 1968, т. 38, с. 2542.
81. Разумова Н. А., Евтихов Ж. Л., Петров А. А. Там же, 1969, т. 39, с. 1419.
82. Авт. свид. СССР 722918 (1978); Бюл. изобр., 1980, № 11, с. 83.
83. Ojima I., Inamoto N. Chem. Commun., 1970, p. 1629.
84. Tomaschewski G., Zanke D. Z. Chem., 1970, B, 10, S. 145.
85. Schmidpeter A., Griegern T. Angew. Chem., 1978, B, 90, S. 469.
86. Пудовик А. Н., Зимин М. Г. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 1803.
87. Арипов А., Грапов А. Ф., Мельников Н. Н. В сб.: Синтез и применение новых химических препаратов против вицита хлопчатника. Ташкент: Узбекистан, 1975, с. 12.
88. Разводовская Л. В., Грапов А. Ф., Орлов С. И., Хасанъянова Э. Ш., Мельников Н. Н. Журн. общ. химии, 1980, т. 50, с. 329.
89. Деркач Г. И., Липтуга Н. И. В сб.: Методы получения химических реактивов и препаратов, в. 19. М.: ИРЕА, 1969, с. 53.
90. Tamura Y., Kawasaki T., Tanio M., Kita Y. Chem. and Ind., 1978, p. 806.
91. Tamura Y., Adachi M., Kawasaki T., Kita Y. Tetrahedron Letters, 1978, p. 1753.
92. Tamura Y., Kawasaki T., Tanio M., Kita Y. Synthesis, 1979, p. 120.
93. Tamura Y., Kawasaki T., Adachi M., Kita Y. Ibid., 1979, p. 887.
94. Tamura Y., Kawasaki T., Gohda N., Kita Y. Tetrahedron Letters, 1979, p. 1129.
95. Tamura Y., Kawasaki T., Adachi M., Kita Y. Chem. and Pharm. Bull., 1979, v. 27, p. 1636.
96. Tamura Y., Kita Y., Kawasaki T. J. Synth. Org. Chem. Jap., 1980, v. 38, p. 891.
97. Tamura Y., Adachi M., Kawasaki T., Yasuda H., Kita Y. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1980, p. 1132.
98. Tamura Y., Kawasaki T., Yasuda H., Gohda N., Kita Y. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1981, p. 1577.
99. Пат. США 3691283 (1972); С. А., 1972, v. 77, 156345.
100. Пат. США 3671631 (1972); РЖХим., 1973, 9Н239.
101. Акц. заявка Великобритании 1321368 (1973); Изобр. за руб., 1973, в. 15, ч. 1, № 12, с. 45.
102. Пат. ЮАР 6801720 (1968); С. А., 1969, v. 70, 86572.
103. Пат. США 3719757 (1973); РЖХим., 1974, 5Н505.
104. Пат. США 3528975 (1970); РЖХим., 1971, 10Н195.
105. Пат. США 3719700 (1973); РЖХим., 1974, 5Н515.
106. Пат. ЮАР 6801064 (1968); С. А., 1969, v. 70, 77933.
107. Зимин М. Г., Камалов Р. М., Афанасьев М. М., Пудовик А. Н. Журн. общ. химии, 1985, т. 55, с. 506.
108. Авт. свид. СССР 449060 (1972); Бюл. изобр., 1974, № 41, с. 49.
109. Торопова В. Ф., Лазарева Г. А., Зимин М. Г., Камалов Р. М. Журн. аналит. химии, 1983, т. 38, с. 1574.
110. Tomaschewski G., Zanke D. Z. Chem., 1970, B, 10, S. 117.
111. Пат. США 4065466 (1977); РЖХим., 1978, 15О425.
112. Пат. США 4067882 (1978); РЖХим., 1978, 18Н102.
113. Пат. США 3519709 (1970); РЖХим., 1971, 9Н618.
114. Пат. США 3476837 (1969); РЖХим., 1975, 120421.
115. Заявка ФРГ 2726128 (1977); С. А., 1978, v. 88, 105302.
116. Заявка ФРГ 2726129 (1977); С. А., 1978, v. 88, 105303.
117. Пат. США 3705211 (1972); РЖХим., 1973, 21Н552.
118. Пат. США 3852397 (1974); РЖХим., 1975, 19О12.

119. Заявка ФРГ 2408697 (1974); С. А., 1974, в. 81, 169167.
120. Гинак А. И., Вьюнов К. А., Сочилин Е. Г., Шешина Г. М., Ратникова Т. В., Лепишин В. Н. Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1975, в. 5, ч. 1, с. 6.
121. Авт. свид. СССР 977459 (1981); Бюл. изобр., 1982, № 44, с. 94.
122. Авт. свид. СССР 959405 (1981); Бюл. изобр., 1982, № 45, с. 283.
123. Пат. ФРГ 1138389 (1963); РЖХим., 1964, 16Н340.
124. Пат. ФРГ 1141277 (1963); РЖХим., 1965, 6Н425.
125. Пат. Японии 24399 (1963); РЖХим., 1966, 8Н472.
126. Кутырев Г. А., Лыгин А. В., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 501.
127. Hoppe D. Angew. Chem., 1973, B. 85, S. 909.
128. Struve G. E., Gazzola C., Kenyon G. L. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 4035.
129. Пат. США 3470207 (1969); РЖХим., 1970, 22Н688.
130. Пат. США 3553319 (1971); РЖХим., 1971, 15Н702.
131. Пат. США 4070372 (1978); РЖХим., 1978, 20О386.
132. Заявка Франции 2413395 (1979); РЖХим., 1980, 18О264.
133. Пат. Бельгии 862479 (1978); С. А., 1979, в. 90, 38903.
134. Пат. Голландии 7712731 (1979); С. А., 1979, в. 91, 135625.
135. Пат. Великобритании 1569224 (1980); РЖХим., 1980, 24О315.*
136. Пат. Швейцарии 632275 (1982); РЖХим., 1983, 7О348.
137. Заявка ФРГ 2727550 (1970); С. А., 1979, в. 90, 121395.
138. Пат. США 3660413 (1972); РЖХим., 1973, 5Н327.
139. Пат. США 3992373 (1976); РЖХим., 1977, 15О16.
140. Пат. ПНР 108330 (1981); РЖХим., 1982, 5О451.
141. Abdel-Hay F. I., Omara M. A., El-Barbary A. A., El-Badawi M. Z. Naturforsch., 1979, B. 34b, S. 297.
142. Пат. ФРГ 2405894 (1974); С. А., 1975, в. 82, 43439.
143. Заявка ФРГ 2708863 (1977); С. А., 1978, в. 88, 22431.
144. Заявка ФРГ 2728321 (1978); С. А., 1978, в. 88, 120771.
145. Заявка ФРГ 2739215 (1978); С. А., 1978, в. 89, 24005.
146. Пат. США 4076809 (1978); РЖХим., 1978, 19О21.
147. Пат. США 4086336 (1978); С. А., 1978, в. 89, 108754.
148. Пат. США 4139614 (1979); РЖХим., 1979, 21О73.
149. Пат. США 4170648 (1979); РЖХим., 1980, 7О4.
150. Пат. США 4234575 (1980); РЖХим., 1981, 13О71.
151. Пат. США 4239708 (1980); РЖХим., 1981, 15О54.
152. Пат. США 4269829 (1981); РЖХим., 1982, 2О40.
153. Пат. США 4276290 (1981); РЖХим., 1982, 9О69.
154. Пат. ПНР 101294 (1979); РЖХим., 1980, 8О67.
155. Пат. США 4087521 (1978); РЖХим., 1979, 10О421.
156. Пат. США 4259330 (1981); РЖХим., 1982, 10О380.
157. Пат. США 4120957 (1978); РЖХим., 1979, 12О407.
158. Пат. США 3904654 (1975); РЖХим., 1976, 10О447.
159. Пат. Японии 4440 (1969); РЖХим., 1970, 1Н718.
160. Пат. Японии 48-40744 (1973); РЖХим., 1974, 18Н631.
161. Пат. Японии 50-20127 (1975); РЖХим., 1975, 20О353.
162. Пат. Японии 54-14170 (1979); РЖХим., 1980, 10О342.
163. Мельникова Л. М., Мандельbaum Я. А., Сойфер Р. С. Журн. общ. химии, 1980, т. 50, с. 1319.
164. Chen Ru-Yu, Hu Shi-xian. In: Conf. internat. de chimie du phosphore, Nice (France), 1983, abstracts, poster 20.
165. Авт. свид. СССР 368274 (1971); Бюл. изобр., 1973, № 9, с. 95.
166. Пат. США 4137310 (1979); С. А., 1979, в. 90, 186634.
167. Заявка Японии 53-34724 (1978); РЖХим., 1979, 5О316.
168. Заявка ФРГ 2847064 (1980); РЖХим., 1981, 9О50.
169. Европ. пат. заявка 1949 (1979); С. А., 1980, в. 92, 25353.
170. Авт. свид. СССР 876701 (1980); Бюл. изобр., 1981, № 40, с. 98.
171. Пат. США 3965127 (1976); РЖХим., 1977, 8Н119.
172. Пат. США 3980618 (1976); РЖХим., 1977, 12Н179.
173. Авт. свид. СССР 632702 (1977); Бюл. изобр., 1978, № 42, с. 86.
174. Авт. свид. СССР 896119 (1980); Бюл. изобр., 1982, № 1, с. 136.
175. Авт. свид. СССР 828010 (1978); Бюл. изобр., 1981, № 17, с. 179.
176. Лазарева Г. А., Зимин М. Г., Исламов Р. Г., Камалов Р. М., Торопова В. Ф. В сб.: *Фосфорорганические соединения и полимеры*. Чебоксары: Изд. Чуваш. гос. ун-та, 1983, с. 547.
177. Ojima I., Iwamoto T., Onishi T., Inamoto N., Tamaru K. Chem. Comms., 1969, p. 1501.
178. Ojima I., Onishi T., Inamoto N., Tamaru K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 2150.
179. Богельфер Л. Я., Грапов А. Ф., Негребецкий В. В., Зонтова В. Н., Мельников Н. Н. Журн. общ. химии, 1981, т. 51, с. 1203.
180. Tomaschewski G., Zanke D. Z. Chem., 1971, B. 11, S. 384.
181. Заявка ФРГ 2346241 (1974); С. А., 1974, в. 81, 37407.
182. Пат. Швейцарии 596228 (1978); С. А., 1978, в. 89, 24007.
183. Авт. свид. СССР 407891 (1971); Бюл. изобр., 1973, № 47, с. 81.
184. Пат. США 3845176 (1974); РЖХим., 1975, 19О84.

185. Пат. СССР 535755 (1973); Бюл. изобр., 1976, № 43, с. 167.
186. Ziegler A., Botha V. P., Haiduc I. Inorg. Chim. Acta, 1975, v. 15, № 2, p. 123.
187. Авт. свид. СССР 410009 (1972); Бюл. изобр., 1974, № 1, с. 80.
188. Пат. США 4229383 (1980); РЖХим., 1981, 18Н132.
189. Jahns H.-J. Z. Chem., 1970, B, 10, S. 435.
190. Мельников Н. Н., Разводовская Л. В., Воробьева И. Н., Ли В. Д., Карасева Т. А., Головкин Г. В., Богельфер Л. Я., Негребецкий В. В., Грапов А. Ф. Журн. общ. химии, 1983, т. 53, с. 1693.
191. Авт. свид. СССР 411082 (1971); Бюл. изобр., 1974, № 2, с. 76.
192. Mikolajczyk M., Kielbasinski P., Goszczynska Z. J. Org. Chem. 1977, v. 42, p. 3629.
193. Mikolajczyk M., Kielbasinski P. Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 233.
194. Blonski C., Gasc M.-B., Klaebe A., Perie J. J., Roques R., Declercq J. P., Germain G. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1982, p. 7.
195. Blonski C., Gasc M. B., Klaebe A., Perie J. J. Tetrahedron Lett., 1982, v. 23, p. 2773.
196. Etemad-Moghadam G., Blonski C., Gasc M. B., Perie J. J., Klaebe A. Phosph. and Sulfur, 1983, v. 14, p. 367.
197. Келбасински II., Сут А., Миколайчик М. В сб.: IX Междунар. симпоз. по химии орган. соедин. серы. Рига, 1980, с. 182.
198. Karolak-Wojciechowska J., Wieczorek M. W., Mikolajczyk M., Sut A., Kielbasinski P., Struchkov Y. T., Antipin M. Y. Acta Cryst., 1983, v. C39, p. 587.
199. Mikolajczyk M., Kielbasinski P., Basinski W. J. Org. Chem., 1984, v. 49, p. 899.
200. Авт. свид. СССР 435248 (1972); Бюл. изобр., 1974, № 25, с. 82.
201. Авт. свид. СССР 368275 (1971); Бюл. изобр., 1973, № 9, с. 95.
202. Авт. свид. СССР 411091 (1972); Бюл. изобр., 1974, № 2, с. 78.
203. Ислямов Р. Г., Зимин М. Г., Камалов Р. М., Поминов И. С., Пудовик А. Н. Журн. общ. химии, 1983, т. 53, с. 2659.
204. Karolak-Wojciechowska J., Wieczorek M., Mikolajczyk M., Kielbasinski P., Struchkov Y. T., Antipin M. Y. Acta Cryst., 1979, v. B, 35, p. 877.
205. Karolak-Wojciechowska J., Wieczorek M. W., Struchkov Y. T., Antipin M. Y., Mikolajczyk M., Kielbasinski P., Sut A. Phosph. and Sulfur, 1983, v. 17, p. 141.
206. Авт. свид. ЧССР 181950 (1980); РЖХим., 1981, 7Н119.
207. Kuruc L., Truchlin S., Kovač S. Chem. zvesti, 1978, v. 32, p. 524.
208. Kuruc L., Kovač S., Truchlin S., Konečný V., Sustek J. Ibid., 1979, v. 33, p. 803.
209. Kuruc L., Konečný V., Kovač S., Truchlin S., Kurucova M. Ibid., 1980, v. 34, p. 668.
210. Kuruc L., Konečný V., Kovač S., Truchlin S. Ibid., 1981, v. 35, p. 373.
211. Алексенко В. А., Кремлев М. М., Дурова В. И. Вопр. химии и хим. технол., № 53. Харьков, 1979, с. 6.
212. Tomaszewski G., Breitfeld B., Zanke D. Tetrahedron Letters, 1969, p. 3191.
213. Грапов А. Ф., Зонтова В. Н., Мельников Н. Н. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, с. 882.
214. Зонтова В. Н., Грапов А. Ф., Мельников Н. Н. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 64.
215. Пат. ГДР 71659 (1970); РЖХим., 1971, 1Н579.
216. Пат. США 3714176 (1973); РЖХим., 1974, 2Н496.
217. Пат. США 3803312 (1974); РЖХим., 1975, 90381.
218. Пат. США 3876781 (1975); РЖХим., 1976, 7О412.
219. Пат. США 3880998 (1975); РЖХим., 1976, 7О411.
220. Заявка ФРГ 2316185 (1974); РЖХим., 1975, 12О429.
221. Азербаев И. Н., Калкабаева Л. Т., Цой Л. А. В сб.: Химия ацетилена и технология карбида кальция. Алма-Ата: Казахстан, 1972, с. 155.
222. Азербаев И. Н., Калкабаева Л. Т., Цой Л. А. В сб.: Докл. IV Всесоюзн. конф. по химии ацетилена, т. 1. Алма-Ата, 1972, с. 159.
223. Дурова В. И., Кремлев М. М., Алексенко В. А. Журн. неорг. химии, 1974, т. 19, с. 441.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина