

УДК 547.241 + 547.239

**ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ АЛКИЛ-, АЛКЕНИЛ-, АРИЛ-,  
АЦИЛ- И СУЛЬФОНИЛИЗОЦИАНАТЫ**

*Кожушко Б. Н., Ломакина А. В., Шокол В. А.*

В обзоре систематизированы и обобщены литературные данные по методам синтеза, физико-химическим свойствам и применению фосфорсодержащих алкил-, алкенил-, арил-, ацил- и сульфонилизоцианатов.

Библиография — 143 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1869
II. Методы синтеза . . . . .	1869
III. Химические свойства . . . . .	1883
IV. Спектры ИК и ЯМР . . . . .	1891
V. Применение фосфорсодержащих изоцианатов для получения полимеров . . . . .	1892
VI. Физиологическая активность соединений, полученных из фосфорсодержащих изоцианатов . . . . .	1892

**I. ВВЕДЕНИЕ**

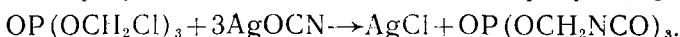
Алкил- и арилизоцианаты известны более ста лет. Первые представители фосфорсодержащих органических изоцианатов были синтезированы лишь в 1956 г. [1]. За последние годы получено значительное количество новых типов алкил- и арилизоцианатов, содержащих один или несколько атомов фосфора в молекуле, и изучены некоторые их свойства. В 1973 г. напечатан краткий обзор по фосфорсодержащим алкил-, арил-, ацил- и сульфонилизоцианатам, включающий работы, выполненные до 1971 г. [2]. В настоящее время он уже устарел. Поэтому представляет интерес обобщить как старые, так и новые данные по методам синтеза и свойствам фосфорсодержащих органических изоцианатов.

**II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА**

**1. Фосфорсодержащие алкил-, алкенил- и арилизоцианаты**

- а) Реакция хлоралкилфосфатов и хлорамидофосфатов с циановокислым серебром

При нагревании *tris*-(хлорметил)фосфата с циановокислым серебром в бензоле образуется *tris*-(изоцианатометил)фосфат [3]:

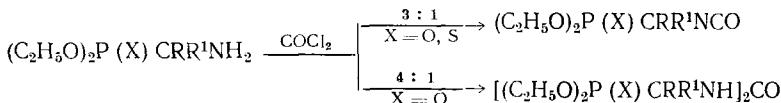


Диэтиловый эфир 1,2,2,2-тетрахлорэтиламида фосфорной кислоты реагирует с цианатом серебра по аналогичной схеме, но выделить в чистом виде образующийся диэтиловый эфир 1-изоцианато-2,2,2-трихлорэтиламида фосфорной кислоты не удается [4].

- б) Фосгенирование фосфорсодержащих аминов и N-фосфорилированных амидинов

Диэфиры  $\alpha$ -аминоалкилфосфоновых и  $\alpha$ -аминоалкилтиофосфоновых кислот довольно легко реагируют с фосгеном, причем в зависимости от соотношения взаимодействующих веществ образуются либо диэфиры  $\alpha$ -

изоцианатозамещенных алкилфосфоновых и алкилтиофосфоновых кислот, либо N,N'-бис-[ $\alpha$ -(диалкоксифосфорил)алкил]мочевины [1, 5]:



X = O: R = R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub> или R = H, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; X = S: R = R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>.

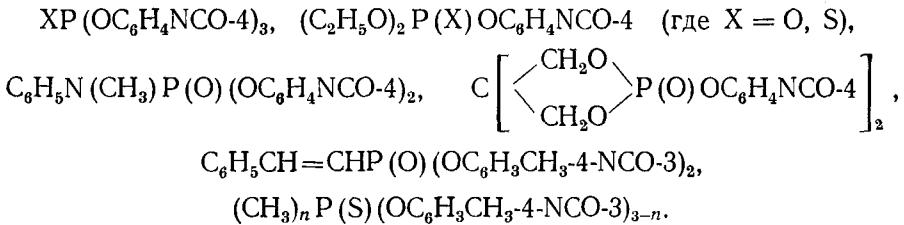
Необходимые для этих синтезов диэфиры аминофосфоновых и амино-тиофосфоновых кислот получаются из диалкилфосфитов (или диалкилтиофосфитов), альдегидов (или кетонов) и аммиака [5—7]:



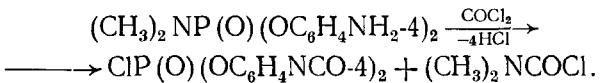
Аналогично реагируют с фосгеном эфиры  $\alpha$ -(диалкоксифосфорил)аминоуксусной кислоты [8] с образованием соответствующих изоцианатов [9].

При действии фосгена на (S) (—)- $\alpha$ -(диэтоксифосфорил)бензиламин [10—12] в присутствии пиридина был синтезирован первый представитель оптически активных  $\alpha$ -фосфорилированных органических изоцианатов — (S) (+)- $\alpha$ -(диэтоксифосфорил)бензилизоцианат ( $[\alpha]_D^{20} +35,5^\circ$ ,  $c=2$ , CCl<sub>4</sub>) [12—14].

При взаимодействии аминоариловых эфиров фосфорной, тионфосфорной, фосфоновых, тионфосфоновых и тионфосфиновых кислот с фосгеном в инертных органических растворителях при 50—120° С получаются изоцианатоариловые эфиры соответствующих кислот фосфора [15—23]:



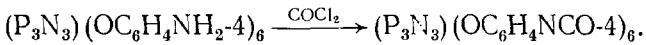
При действии фосгена на O,O'-бис-(4-аминофенил)-N,N-диметиламидофосфат наряду с фосгенированием аминогруппы происходит разрыв связи P—N и образуется O,O'-бис-(4-изоцианатофенил)хлорфосфат [20]:



При взаимодействии фосгена с аминоариловыми эфирами фосфористой кислоты расщепляется P—O-связь и изоцианатоарилфосфиты не образуются [20].

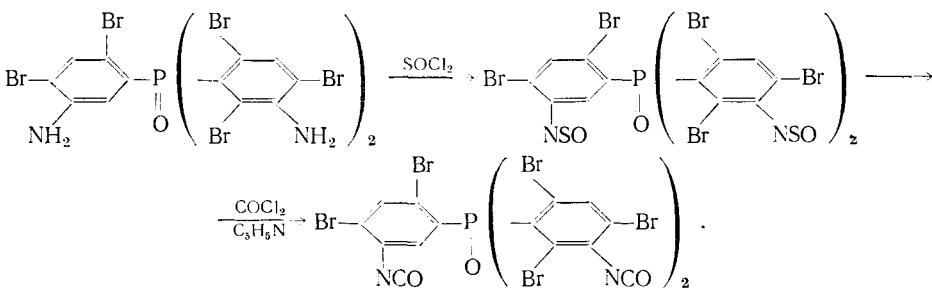
Аминоариловые эфиры кислот фосфора получаются восстановлением соответствующих нитроариловых эфиров, взаимодействием хлорангидридов кислот фосфора с аминофенолами или окислением аминоарилфосфитов [16—18, 20, 24, 25]. Трис-*n*-Нитрофениловый эфир фосфорной кислоты получается нитрованием трифенилфосфата. Нитрофениловые эфиры других кислот фосфора получаются взаимодействием хлорангидридов кислот фосфора с нитрофенолами [17, 18, 20, 24].

Фосгенированием гекса-(4-аминофенокси)трифосфонитрила синтезирован гекса-(4-изоцианатофенокси)трифосфонитрил [26]:



Описано превращение окисей аминоарилфосфинов в окиси изоцианатоарилфосфинов путем фосгенирования промежуточно образующихся

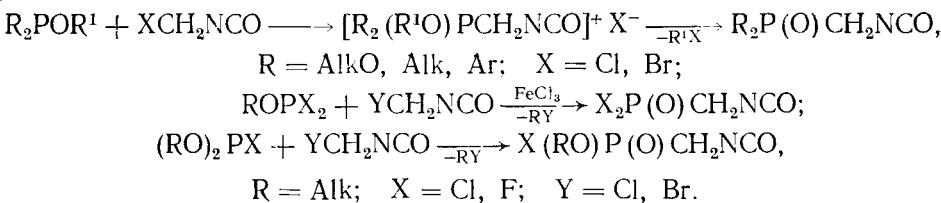
$-N=S=O$ -соединений [27]:



При кипячении  $N$ -(дифеноксифосфорил)ベンзамидина с фосгеном получается  $N$ -(дифеноксифосфорил)иминобензоилизоцианат  $C_6H_5C[=NP(O)(OC_6H_5)_2]NCO$  [28].

в) Взаимодействие галогеналкилизоцианатов с алкиловыми эфирами кислот трехвалентного фосфора

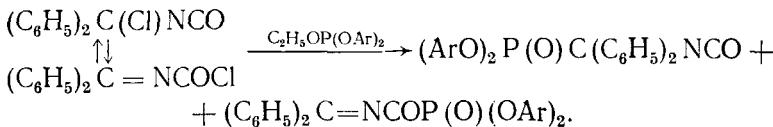
Триалкилфосфиты и алкилфосфиниты реагируют с хлорметилизоцианатом при  $-20^\circ\text{C}$  по схеме перегруппировки Арбузова с образованием dialkoxi-, dialkyl- или diarylfosforilmetiliзоцианатов [29—32]. При взаимодействии хлорметилизоцианата с алкилдихлор-, алкилдифтор-, dialkylхлор- и dialkylдифторфосфитами получаются дигалогенфосфорил- и алcoxигалогенфосфорилметилизоцианаты. Реакции с dialkylгалогенфосфитами идут как в присутствии каталитических количеств  $\text{FeCl}_3$ , так и без него, а с алкилдигалогенфосфитами — только в присутствии катализатора [30, 32—35]. Аналогично реагирует с trialkyl-, dialkylгалоген- и алкилдигалогенфосфитами и бромметилизоцианат, но реакция идет в более мягких условиях [14, 35, 36]:



$\alpha,\beta$ -Дихлор- и  $\alpha,\beta$ -дигалогенизоцианаты при реакции с trialkyl-, dialkylгалоген- и алкилдигалогенфосфитами образуют только  $\alpha$ -фосфорилированные  $\beta$ -хлор или  $\beta$ -бромуэтилизоцианаты. Реакция с алкилдигалогенфосфитами идет только в присутствии катализаторов. Атомы галогена в  $\beta$ -положении этих изоцианатов значительно менее подвижны и в реакцию не вступают [14, 35, 37—40].

$\alpha$ -Хлорбензилизоцианат вступает во взаимодействие с trialkyl-, dialkylгалоген- и алкилдигалогенфосфитами аналогично хлорметилизоцианату, однако в немного более жестких условиях [14, 35, 41].

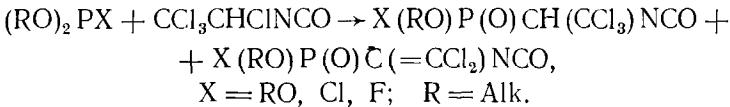
Дифенилхлорметилизоцианат существует в виде таутомерной смеси с  $N$ -хлоркарбонилдифенилкетимином и при взаимодействии с этилдифенилфосфитами дает в примерно равных количествах два изомерных продукта —  $\alpha$ -(диарилоксифосфорил)дифенилметилизоцианат и  $N$ -бензгидрилиденамид фосфонмуравьиной кислоты [14, 42, 43]:



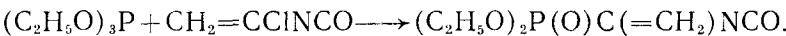
В отличие от дифенилхлорметилизоцианата 1-хлор-1-фенил-2,2,2-трифторметилизоцианат существует только в изоцианатной форме и при реакции с триэтилфосфитом дает только изоцианат [44]:



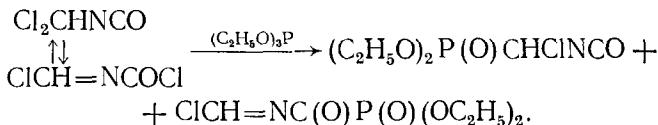
Сообщалось [45], что при взаимодействии 1,2,2,2-тетрахлорэтилизоцианата с триэтилfosфитом в четыреххлористом углероде с хорошим выходом получается 1-(диэтоксифосфорил)-2,2,2-трихлорэтилизоцианат. Позже было установлено, что при реакции этого изоцианата с триалкил- и диалкилгалогенfosфитами образуется смесь 1-(диалкоксифосфорил)- или 1-(алкоксигалогенfosфорил)-замещенных 2,2,2-трихлорэтил- и 2,2-дихлорванилизоцианатов [46]:



Так же как и  $\alpha$ -хлоралкилизоцианаты вступает в реакцию Арбузова с триэтилfosфитом непредельный  $\alpha$ -хлорванилизоцианат, однако реакция идет в более жестких условиях [47]:



Дихлор- и трихлорметилизоцианаты также легко реагируют с триалкил-, диалкилгалоген- и алкилдигалогенfosфитами по схеме перегруппировки Арбузова. Дихлорметилизоцианат в обычных условиях существует в виде таутомерной смеси с хлорангидридом N-хлорметиленкарбаминовой кислоты, что подтверждается ИК-спектрами. При реакции с триалкилfosфитом нуклеофильная атака атома fosфора направляется как на атом углерода дихлорметильной группы, так и на атом углерода хлоркарбонильной группы, поэтому образуется смесь по крайней мере двух продуктов. Фракционированием в вакууме был выделен только изоцианат:

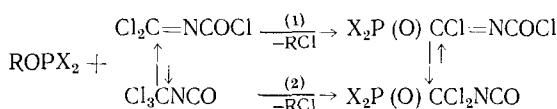


Реакция дихлорметилизоцианата с 2 молями триэтилfosфита приводит к образованию *бис*-fosфорилированного метилизоцианата  $[(C_2H_5O)_2P(O)]_2CHNCO$  [32, 48].

Диэтилфтормосфит реагирует с дихлорметилизоцианатом без катализатора и в зависимости от соотношения реагирующих веществ (1:1 или 2:1) образуются или этоксифторфосфорилхлорметилизоцианат или *бис*-(этоксифторфосфорил)метилизоцианат [32, 35, 49, 50].

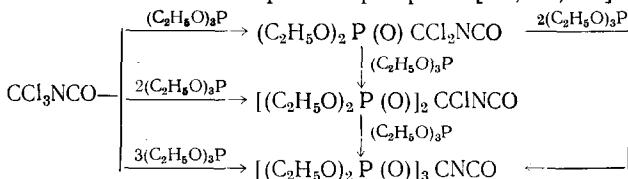
При реакции дихлорметилизоцианата с диэтилхлорfosфитом получается этоксихлорфосфорилхлорметилизоцианат; при этом заменить второй атом хлора на фосфорильную группировку не удается [32, 35, 50]. С алкилдихлор- и алкилдигалогенfosфитами дихлорметилизоцианат реагирует аналогично хлорметилизоцианату, образуя дигалогенfosфорилхлорметилизоцианаты [32, 35, 50, 51].

Трихлорметилизоцианат в обычных условиях существует в виде таутомерной формы — хлорангидрида N-(дихлорметилен)карбаминовой кислоты. При нагревании равновесие сдвигается в сторону изоцианатной формы. При взаимодействии таутомерной смеси с алкилдигалогенfosфитами в присутствии каталитических количеств  $FeCl_3$  получаются дигалогенfosфорилдихлорметилизоцианаты, образование которых можно представить двумя схемами [32, 52, 53].

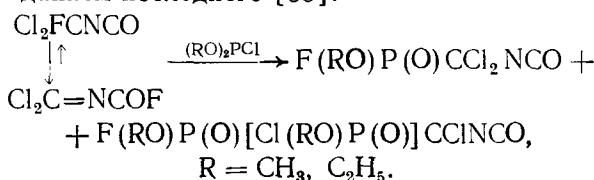


С диэтилхлорfosфитом трихлорметилизоцианат в зависимости от соотношения реагирующих веществ (1:1 или 2:1) образует смесь моно- и *бис*-fosфорилированных хлорметилизоцианатов или только *бис*-fosфорилированный хлорметилизоцианат [32, 35, 53]. При взаимодействии диэтилфтормосфита с трихлорметилизоцианатом независимо от соотношения реагентов (1:1, 2:1 или 3:1) удается выделить лишь *бис*-(этокси-

фторфосфорил) хлорметилизоцианат [32, 35, 53]. Трихлорметилизоцианат реагирует с одним, двумя и тремя молями триэтилfosфита, образуя соответственно диэтоксифосфорилдихлорметил-, *бис*-(диэтоксифосфорил) хлорметил- и *трис*-(диэтоксифосфорил)метилизоцианаты. *бис*- и *трис*-Фосфорилированные алкилизоцианаты получаются также при взаимодействии моно- и *бис*-фосфорилированных галогеналкилизоцианатов с соответствующим количеством триэтилfosфита [32, 35, 54]:

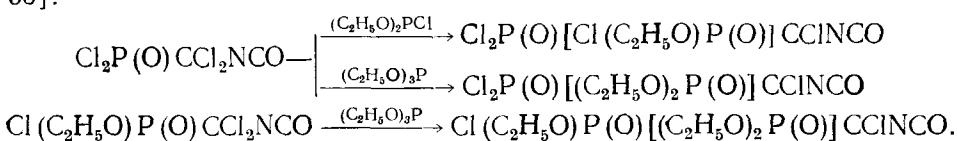


Интересно реагирует с диалкилхлорфосфитами дихлорфторметилизоцианат, существующий в основном в виде фторангидрида N-(дихлорметилен) карбаминовой кислоты (1 : 14). Вместо образования ожидаемых, как и в случае реакции с трихлорметилизоцианатом, алкооксихлорфосфорилхлорфторметилизоцианата и *бис*-(алкооксихлорфосфорил)фторметилизоцианата, получается смесь алкооксифторфосфорилдихлорметилизоцианата и алкооксифторфосфорил(алкооксихлорфосфорил) хлорметилизоцианата с преобладанием последнего [55]:

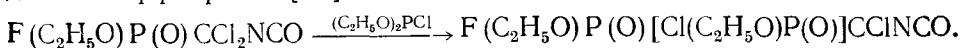


Трибромметилизоцианат реагирует с триалкил-, диалкилгалоген- и алкилдигалогенфосфитами аналогично трихлорметилизоцианату. Однако в чистом виде удалось выделить только дихлорфосфорилдигромметилизоцианата  $\text{Cl}_2\text{P(O)CBr}_2\text{NCO}$ , *трис*-(диэтоксифосфорил)метилизоцианат  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P(O)}]_3\text{CNCO}$  и дифторфосфорилдигромметилизоцианат  $\text{F}_2\text{P(O)CBr}_2\text{NCO}$ , с примесью исходного  $\text{Br}_3\text{CNO}$  [40].

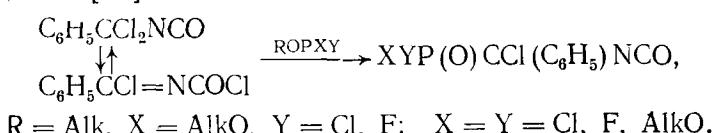
Дихлорфосфорил- и этоксихлорфосфорилдихлорметилизоцианаты также реагируют с 1 молем диэтилхлор- или триэтилfosфита с образованием смешанных *бис*-фосфорилированных хлорметилизоцианатов [32, 53]:



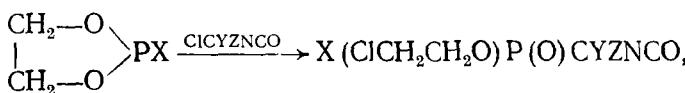
Аналогично реагирует этоксифторфосфорилдихлорметилизоцианат с диэтилхлорфосфитом [55]:



$\alpha,\alpha$ -Дихлорбензилизоцианат реагирует с эфирами и эфирогалогенидами кислот трехвалентного фосфора подобно  $\alpha$ -хлорбензилизоцианату с образованием  $\alpha$ -фосфорилированных  $\alpha$ -хлорбензилизоцианатов. Реакция  $\alpha,\alpha$ -дихлорбензилизоцианата с двумя (или более) молями алкилдихлор- или алкилдифторфосфита протекает с замещением лишь одного атома хлора на дигалогенфосфорильную группу, а при взаимодействии его с двумя молями диалкилгалогенфосфита или триалкилфосфита образуется сложная смесь продуктов, из которой выделить индивидуальные вещества не удалось [56]:



Циклические фосфиты — 2-хлор- и 2-фторфосфоланы — реагируют с хлор-, дихлор- и трихлорметилизоцианатами по схеме реакции Арбузова с раскрытием цикла [32, 35, 57]:



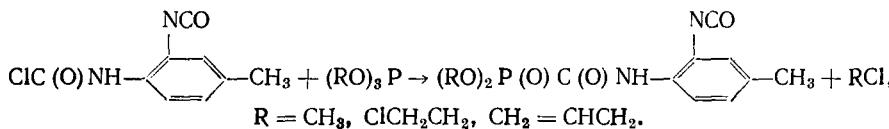
$\text{X} = \text{Cl, F, Y} = \text{H, Z} = \text{Cl}; \quad \text{Y} = \text{Z} = \text{H, Cl}.$

В отличие от  $\alpha$ -хлоралкилизоцианатов  $n$ -хлорметилфенилизоцианат реагирует с триэтилфосфитом в более жестких условиях ( $150-160^\circ\text{C}$ ) без растворителя, и  $n$ -(диэтоксифосфорилметил)фенилизоцианат получается с невысоким выходом [30, 31]:

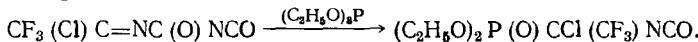


1-Хлорметил- и 1-бромметил-2,4-диизоцианатобензолы и *bis*-(4-изоцианатофенил)хлорметан также реагируют с триалкилфосфитами по схеме перегруппировки Арбузова, но выделить соответствующие изоцианаты не удается, так как они, вероятно, полимеризуются в присутствии триалкилфосфитов [20, 58, 59].

Следует отметить, что в реакцию с триалкилфосфитами вступают также хлорангидриды N-(изоцианатоарил)карбаминовых кислот, образуя соответствующие фосфорсодержащие арилизоцианаты [20, 60, 61]:

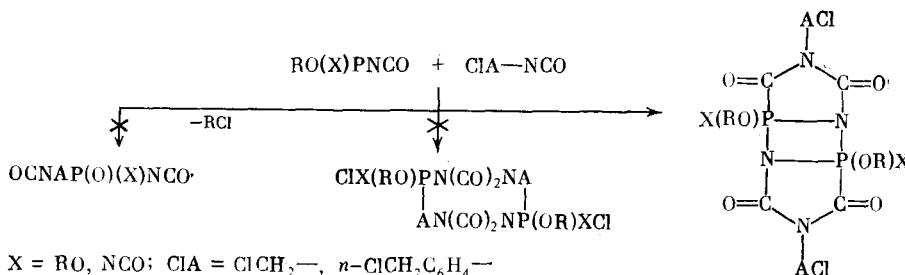


При взаимодействии триэтилфосфита с N-(1-хлор-2,2,2-трифторметилен)карбамоилизоцианатом отщепляется не атом хлора, а изоцианатная группа и образуется 1-(диэтоксифосфорил)-1-хлор-2,2,2-трифторметиленизоцианат [62, 63]:



Аналогично реагирует с триэтилфосфитом N-(1-метокси-2,2,2-трифторметилен)карбамоилизоцианат [62, 63].

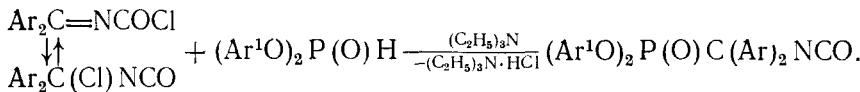
Хлорметилизоцианат и  $n$ -хлорметилфенилизоцианат также вступают во взаимодействие с диалкилизоцианато- и алкилдизоцианатофосфитами, однако продукты перегруппировки Арбузова не получаются. Ранее предполагалось, что образуются квазифосфониевые соединения димерного строения [29, 30, 64]. Позже было установлено, что в результате этой реакции получаются трициклические производные 1,3,2 $\lambda^5$ ,4 $\lambda^5$ -диазадифосфетидина [14, 65—67]:



### г) Реакция диарилфосфитов с $\alpha$ -хлоралкилизоцианатами

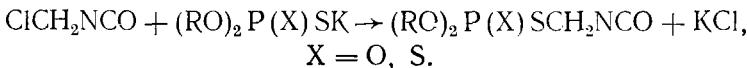
Диарилфосфиты легко реагируют с таутомерной смесью диарилхлорметилизоцианата и N-хлоркарбонилдиарилкетимина в присутствии триэтиламина с образованием диароксифосфорилдиарилметилизоцианатов

[42, 43, 68]:



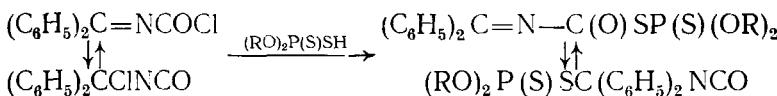
д) Реакция хлоралкилизоцианатов с тиофосфорными кислотами

Хлорметилизоцианат реагирует с калиевыми солями  $\text{O},\text{O}'$ -диалкилтиофосфорных и  $\text{O},\text{O}'$ -диалкилдитиофосфорных кислот с образованием соответствующих фосфорилированных изоцианатов [29, 69]:



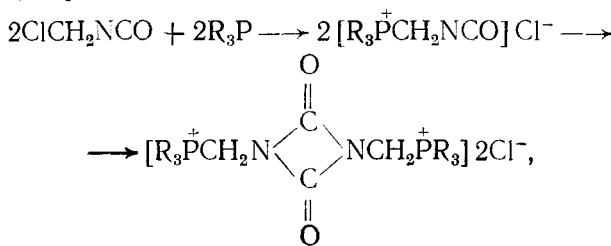
Аналогично реагирует 1-хлор-1-фенил-2,2,2-трифторэтилизоцианат с  $\text{O},\text{O}'$ -дизопропилдитиофосфорной кислотой [44].

В отличие от хлорметил- и 1-хлор-1-фенил-2,2,2-трифторэтилизоцианатов таутомерная смесь дифенилхлорметилизоцианата и  $\text{N}$ -хлоркарбонилдифенилкетимина при взаимодействии с  $\text{O},\text{O}'$ -диалкилдитиофосфорными кислотами или их солями дает  $\text{O},\text{O}'$ -диалкил-S-( $\text{N}$ -дифенилметиленкарбамоил)дитиофосфаты, которые только в растворах находятся в таутомерном равновесии с соответствующими изоцианатами [43, 70].



е) Реакция  $\alpha$ -галогеналкилизоцианатов с триалкил- и триарилфосфинами

Триалкил- и триарилфосфины очень легко реагируют с хлорметилизоцианатом в инертных растворителях с образованием триалкил- или триарил(изоцианатометил)фосфонийхлоридов. В зависимости от строения исходных третичных фосфинов, а также условий проведения реакций и выделения продуктов взаимодействия, удается получить или замещенные изоцианатометилфосфонийхлориды, или их димеры. В случае триарилфосфинов были выделены в индивидуальном состоянии как мономерные, так и димерные продукты, а в случае триалкилфосфинов — только димеры [29, 71]:

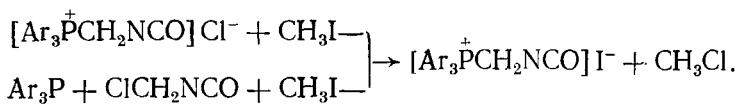


$$\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_{10}\text{H}_{21}, \text{C}_6\text{H}_5, n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4.$$

Аналогично реагируют с трифенилфосфином бромметилизоцианат [36] и  $\alpha$ -хлорбензилизоцианат [41, 72] с образованием трифенил(изоцианатометил)фосфонийбромида и трифенил( $\alpha$ -изоцианатобензил)фосфонийхлорида.

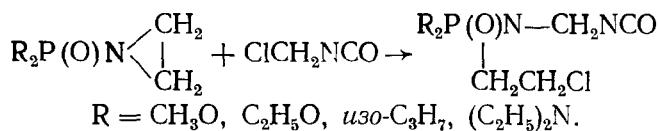
Синтезировать по этому методу триарил(изоцианатометил)фосфонийиодиды не удалось, так как необходимый для их синтеза иодметилизоцианат до настоящего времени не получен. Попытки получить иодметилизоцианат показали, что он очень неустойчив и разлагается во время образования с обильным выделением свободного иода. Для синтеза триарил(изоцианатометил)фосфонийиодидов был применен другой метод: при нагревании триарил(изоцианатометил)фосфонийхлоридов с иодистым метилом в хлористом метилене ( $45\text{--}60^\circ\text{C}$ , 1—2 ч) происходит обмен

хлора на иод и получаются триарил(изоцианатометил)fosфонийиодиды. Для preparativных целей нет необходимости получать и выделять в чистом виде триарил(изоцианатометил)fosфонийхлориды. Достаточно к смеси хлорметилизоцианата и иодистого метила прибавить триарилfosфин и нагреть реакционную смесь [73]:



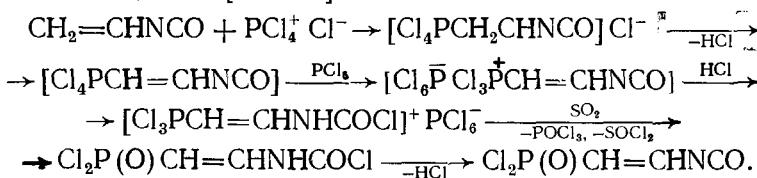
### ж) Реакция N-fosфорилированных азиридинов с хлорметилизоцианатом

При взаимодействии N-(диалкоксифосфорил)- и N-(тетраэтилдиаминофосфорил)азиридинов с хлорметилизоцианатом легко раскрывается азиридиновый цикл и образуются N-fosфорилированные аминометилизоцианаты [74—76]:

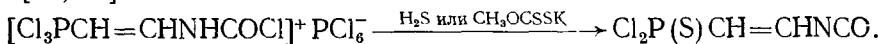


### з) Реакция пятихлористого фосфора с винилизоцианатами

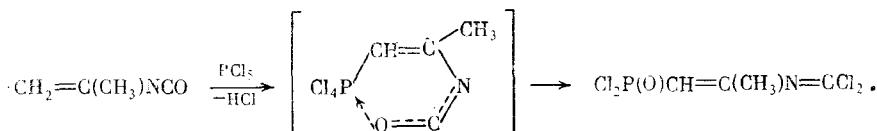
Винилизоцианат реагирует с пятихлористым фосфором в соотношении 1:2 с образованием гексахлорфосфората 2-(N-хлоркарбониламино)винилтрихлорфосфония, при обработке которого двуокисью серы получается хлорангидрид 2-(дихлорфосфорил)ванилкарбаминовой кислоты. Последний при нагревании в вакууме или при обработке третичными аминами отщепляет хлороводород и превращается в 2-(дихлорфосфорил)ванилизоцианат [77—80]:



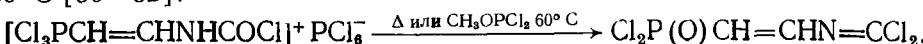
При обработке гексахлорфосфората 2-(N-хлоркарбониламино)ванилтрихлорфосфония избытком сероводорода или рассчитанным количеством ксантоцената калия получается 2-(дихлортиофосфорил)ванилизоцианат [78, 79]:



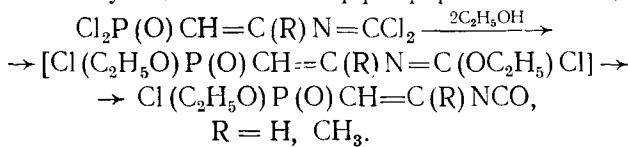
В отличие от винилизоцианата 1-метилвинилизоцианат реагирует с пятихлористым фосфором при соотношении реагентов 1:1, образуя дихлорангидрид N-[2-(дихлорфосфорил)-1-метилвинил]иминоугольной кислоты [80, 81]:



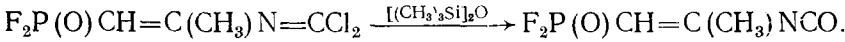
Следует отметить, что аналогичный дихлорангидрид получается при кипячении гексахлорфосфората 2-(N-хлоркарбониламино)ванилтрихлорфосфония в бензole или при обработке его метилдихлорфосфитом при 60° C [80—82]:



При действии 2 молей этилового спирта на эти дихлорангидриды получаются соответствующие этоксихлорфосфорилвилизоцианаты [81]:



При взаимодействии дихлорангидрида N-[2-(дифторфосфорил)-1-метилвинил]иминоугольной кислоты с гексаметилдисилоксаном получается дифторфосфорилвилизоцианат [83]:

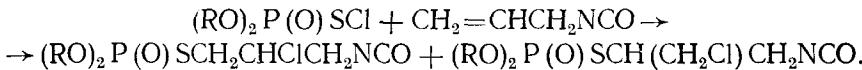


и) Реакция диалкоксиfosфорилсульфенилхлоридов с винил- и аллилизоцианатами

Винилизоцианат вступает во взаимодействие с диэтоксифосфорилсульфенилхлоридом, образуя S-(диэтоксифосфорил)тиовинилизоцианат [77]:

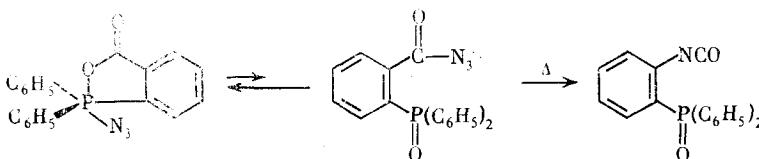
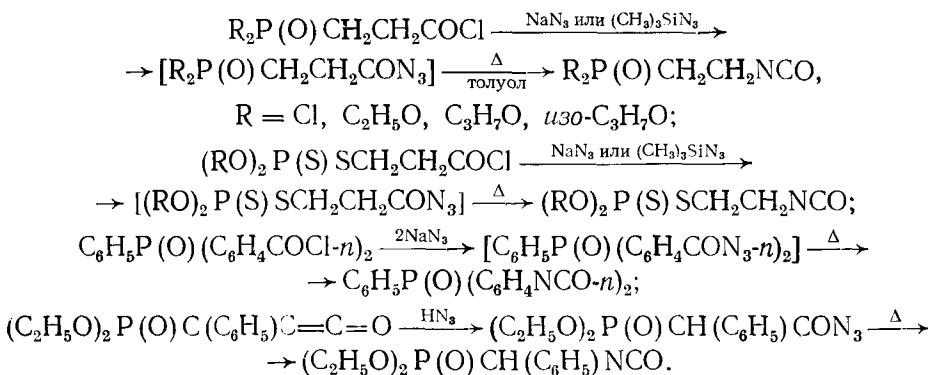


Диалкоксиfosфорилсульфенилхлорид легко присоединяется по двойной связи C=C аллилизоцианата в двух направлениях с образованием смеси двух изоцианатов в соотношении 3 : 1 [84]:



к) Термическое разложение азидов фосфорсодержащих карбоновых кислот

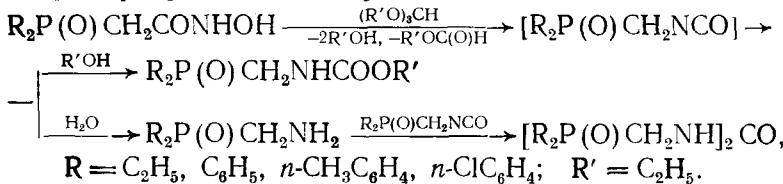
С помощью перегруппировки Курциуса термическим разложением азидов фосфорсодержащих карбоновых кислот жирного и ароматического рядов в толуоле или без растворителя получены соответствующие фосфорсодержащие алкил- и арилизоцианаты [32, 85–90]:



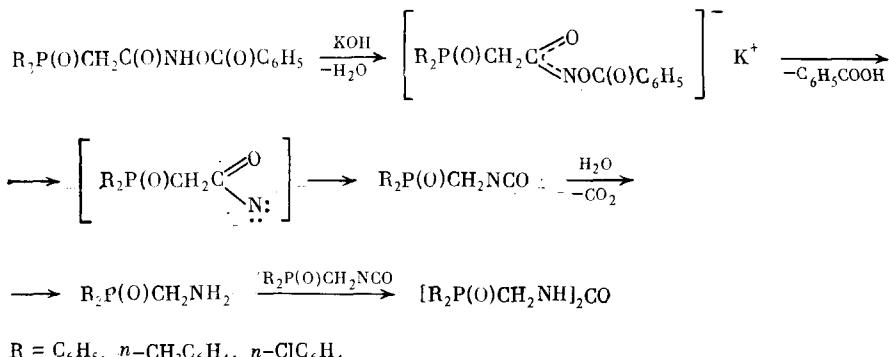
При кипячении фосфорсодержащих азидов алифатических или ароматических карбоновых кислот в абсолютном спирте выделяется азот и образуются изоцианаты, которые сразу же присоединяют спирты и превращаются в соответствующие уретаны  $\text{CH}_3\text{P(O)(C}_6\text{H}_4\text{NHCOOC}_2\text{H}_5\text{)}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{P(O)CH}_2\text{CH(NHCOOC}_2\text{H}_5\text{)}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{P(O)CH(NHCOOC}_2\text{H}_5\text{)}(\text{CH}_2\text{)}_n\text{NHCOOC}_2\text{H}_5$  ( $n=1, 2$ ) [63, 92, 93].

л) Перегруппировка диалкил- и диарилфосфинил-ацетогидроксамовых кислот и их О-бензоилпроизводных

При нагревании диалкил- и диарилфосфинилгидроксамовых кислот с избытком триэтилортотформиата они перегруппировываются в фосфорилированные алкилизоцианаты, которые в ходе реакции превращаются в N,N'-бис-(диарилфосфинилметил)мочевины и этиловые эфиры N-[диалкил(диарил)фосфинилметил]карбаминовых кислот [92, 94]:

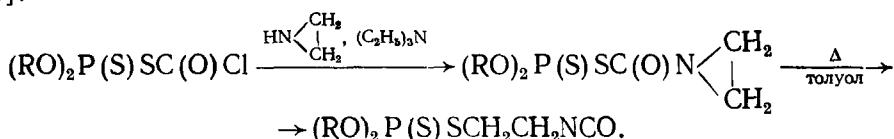


О-Бензоилпроизводные диарилфосфинилацетогидроксамовых кислот при нагревании в водно-щелочном растворе также подвергаются перегруппировке Лоссена с образованием фосфорилированных метилизоцианатов, которые превращаются в симметричные N,N'-бис-(диарилфосфинилметил)мочевины [92, 94]:



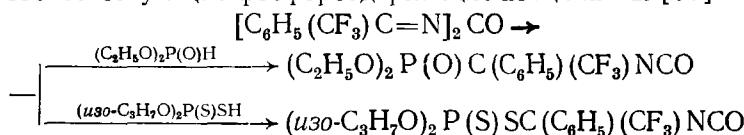
м) Изомеризация O,O'-диалкил-S-(этилениминокарбонил)дитиофосфатов

При действии этиленимина на O,O'-диалкил-S-(хлоркарбонил)дитиофосфаты в присутствии триэтиламина получаются O,O'-диалкил-S-(этилениминокарбонил)дитиофосфаты, которые при кипячении в толуоле полностью изомеризуются в фосфорсодержащие алкилизоцианаты [87, 95]:



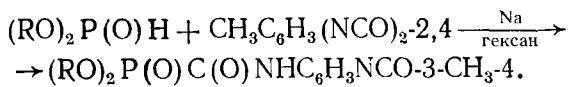
н) Реакция N,N'-бис-(алкилиден)мочевин с диалкилфосфитами и диалкилдитиофосфорными кислотами

При кипячении N,N'-бис-(1-фенил-2,2,2-трифторметилен)мочевины с диэтилфосфитом или O,O'-дизопропилдитиофосфатом в бензоле получаются соответствующие фосфорсодержащие изоцианаты [96]:

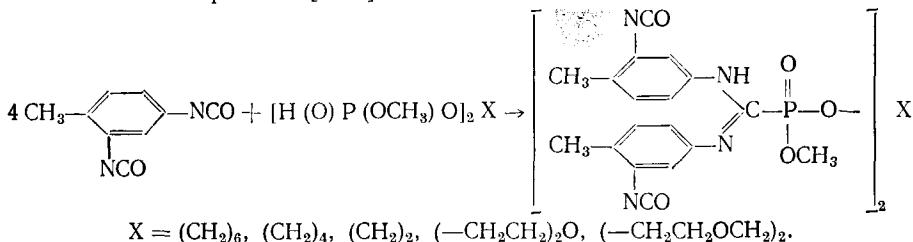


о) Присоединение фосфорных соединений, содержащих подвижные атомы водорода к 2,4-дизоцианатотолуолу

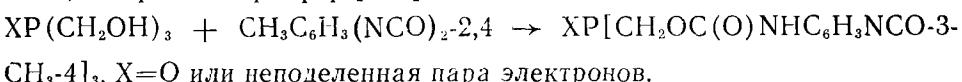
2,4-Дизоцианатотолуол легко присоединяет 1 моль диалкилфосфита [97—99]:



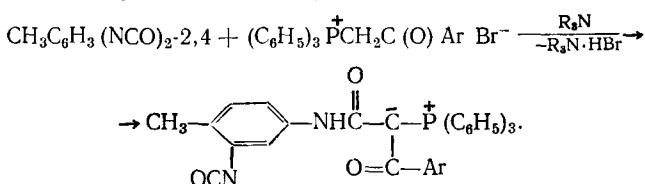
*бис-Фосфиты реагируют с избытком 2,4-диизоцианатотолуола в отсутствие катализаторов, образуя фосфорсодержащие ароматические изоцианаты сложного строения [100]:*



При реакции 3 молей 2,4-диизоцианатотолуола с *трис*-(оксиметил)fosфином или его окисью также получаются ароматические изоцианаты, содержащие фосфор [101]:

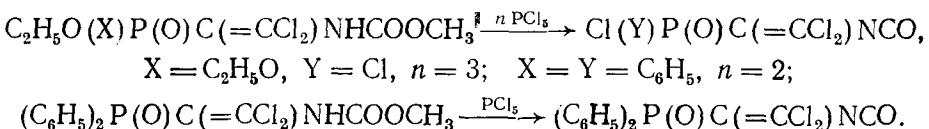


2,4-Дизоцианатопропилен реагирует с трифенилфенацилфосфоний-бромидами в присутствии этилдиизопропиламина, образуя фосфорилид, содержащий свободную изоцианатную группу [102]:



п) Действие пятихлористого фосфора на фосфорсодержащие уреаны

При нагревании метиловых эфиров N-[1-(диэтоксифосфорил)]-, N-(1-этоксифенилfosфонил) ]- и N-[1-(дифенилfosфинил)]-2,2-дихлорванилкарбаминовых кислот с пятихлористым фосфором получаются соответствующие 1-fосфорилированные 2,2-дихлорванилизоцианаты [103, 104]:



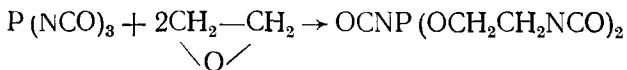
р) Реакция трихлорфосфазотрихлорметана с N,N',N"-трихлоризоциануровой кислотой

Трихлорфосфазотрихлорметан легко реагирует с N,N',N"-трихлоризоциануровой кислотой, причем выделяется молекула хлора и образуется 1-трихлорфосфазо-1,1-дихлорметилизоцианат, существующий в равновесии со своей хлорангидридной формой [105, 106]:



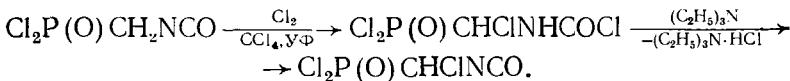
с) Реакция изоцианатов кислот трехвалентного фосфора с окисями алкиленов

При взаимодействии окиси этилена с триизоцианатофосфитом в присутствии катализитических количеств третичного амина получается изоцианат *O,O'-бис-(2-изоцианатоэтил)fosфористой кислоты* [107]:

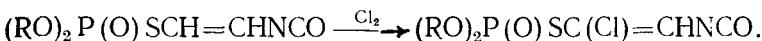


т) Галогенирование фосфорсодержащих алкил- и винилизоцианатов

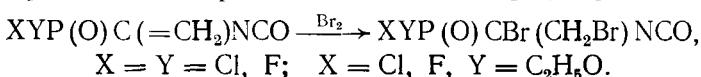
При хлорировании дихлорфосфорилметилизоцианата рассчитанным количеством хлора в четыреххлористом углероде при УФ-освещении образуется хлорангидрид N-(дихлорфосфорилхлорметил)карбаминовой кислоты, обработка которого триэтиламином приводит к дихлорфосфорилхлорметилизоцианату [51]:



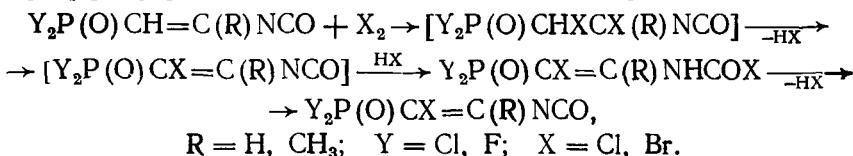
2-[S-(Диэтоксифосфорил)тио]ванилизоцианат реагирует с эквимолярным количеством хлора в четыреххлористом углероде ( $20^\circ\text{C}$ , 20 ч) с образованием 2-[S-(диэтоксифосфорил)тио]-2-хлорванилизоцианата [77]:



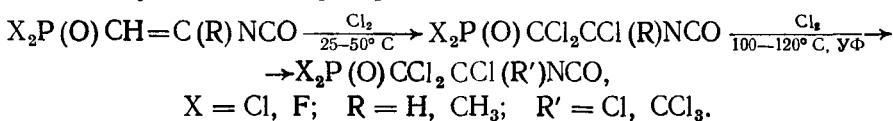
1-(Дигалогенфосфорил)- и 1-(алкоксигалогенфосфорил)ванилизоцинат легко присоединяют бром по двойной связи [14, 40]:



При реакции 2-(дихлорфосфорил)- и 2-(дифторфосфорил)алкенилизоцианатов с эквимолярным количеством хлора или брома при  $0^\circ\text{C}$  получаются галогенангидриды N-[2-дихлор(дифтор)фосфорил-2-галогеналкенил]карбаминовых кислот, которые при нагревании в вакууме легко отщепляют гологеноводород, превращаясь в 2-(дихлорфосфорил)- или 2-(дифторфосфорил)-2-галогеналкенилизоцианаты [108]:

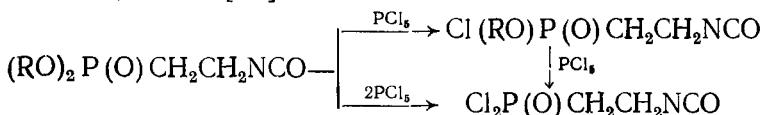


С избытком хлора 2-(дигалогенфосфорил)алкенилизоцианаты реагируют по следующей схеме [108]:



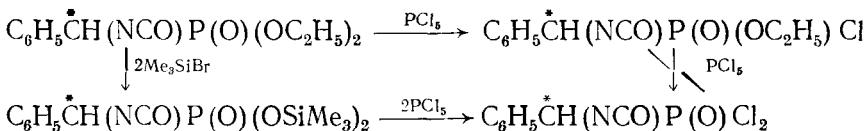
у) Действие пятихлористого фосфора на  $\beta$ -(диалоксифосфорил)- и  $\beta$ -(алкоксихлорфосфорил)алкенилизоцианаты

$\beta$ -(Диалоксифосфорил)этилизоцианаты реагируют с эквимолярным количеством пятихлористого фосфора при комнатной температуре в четыреххлористом углероде с образованием  $\beta$ -(алкоксихлорфосфорил)этилизоцианатов. При действии 2 молей пятихлористого фосфора на  $\beta$ -(диалоксифосфорил)этилизоцианаты или 1 моля пятихлористого фосфора на  $\beta$ -(алкоксихлорфосфорил)этилизоцианаты получаются  $\beta$ -(дихлорфосфорил)этилизоцианаты [86]:



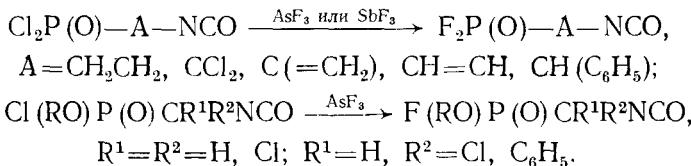
При обработке 1 молем пятихлористого фосфора ( $S(+)$ - $\alpha$ -(диэтоксифосфорил)бензилизоцианат превращается в ( $S(+)$ - $\alpha$ -(этоксихлорфосфорил)бензилизоцианат. Получить оптически активный  $\alpha$ -(дихлорфосфорил)бензилизоцианат при действии пятихлористого фосфора на выше-

указанные изоцианаты не удается. Для его синтеза предложен другой метод [12—14]:

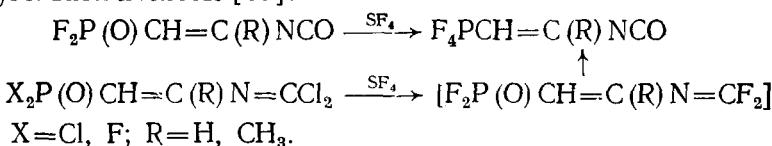


ф) Фторирование дигалогенфосфорилалкил-, дигалогенфосфорилалкенилизоцианатов и аллоксихлорфосфорилалкенилизоцианатов

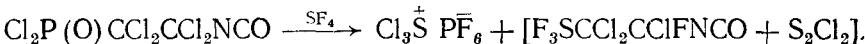
Дихлорфосфорилалкил-, дихлорфосфорилалкенилизоцианаты и аллоксихлорфосфорилалкенилизоцианаты фторируются трехфтористым мышьяком [12—14, 57, 86] или трехфтористой сурьмой [37, 38, 53, 83]:



При взаимодействии дифторфосфорилалкенилизоцианатов с четырехфтористой серой получаются 2-изоцианатоалкенилтетрафторфосфораны [80, 83], которые также образуются при действии четырехфтористой серы на дихлорангидриды N-[дихлор(дифтор)фосфорилалкенил] иминоугольной кислоты [83]:

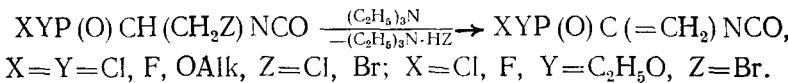


Следует отметить, что при реакции 2-дихлорфосфорилперхлорэтилизоцианата с четырехфтористой серой получить 2-изоцианатоперхлорэтилтетрафторфосфоран не удается, так как происходит расщепление связи P—C [108]:

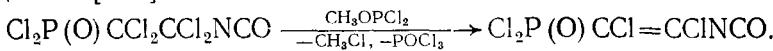


х) Отщепление хлора, хлористого или бромистого водорода от фосфорилированных галогеналикилизоцианатов

При действии триэтиламина на 1-(дигалогенфосфорил)-, 1-(аллоксихлорфосфорил)-, 1-(дикарбонильфосфорил)замещенные 2-хлор- или 2-бромэтилизоцианаты легко отщепляется хлористый или бромистый водород и получаются соответствующие фосфорилвинилизоцианаты [14, 38—40].

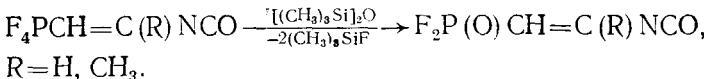


При обработке триэтиламином 1-(дихлорфосфорил)-1,2-дигалогенэтилизоцианата получается E-1-(дихлорфосфорил)-2-бромвенилизоцианат [14, 40]. При нагревании 2-(дихлорфосфорил)тетрахлорэтилизоцианата с метилдихлорфосфитом образуется 2-(дихлорфосфорил)-1,2-дихлорвенилизоцианат [108]:



ц) Реакция 2-изоцианатоалкенилтетрафторфосфоранов с гексаметилдисилоксаном

При нагревании 2-изоцианатоалкенилтетрафторфосфоранов с гексаметилдисилоксаном получаются 2-(дифторфосфорил)алкенилизоцианаты [83]:



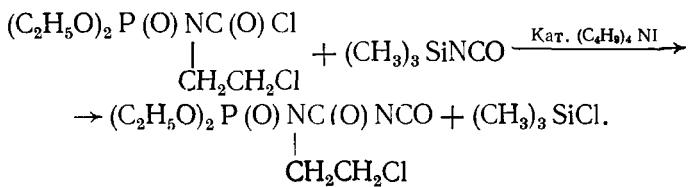
ч) Циклополимеризация дизоцианатов  
в присутствии триалкилфосфитов

В работе [109] указывается, что при циклополимеризации 2,4-толуилиндизоцианата, 1,6-гексаметилендиизоцианата и 1,4-тетраметилендиизоцианата в присутствии триалкилфосфитов образуются фосфорилированные изоцианаты, содержащие изоциануратные циклы.

2. Фосфорсодержащие ацилизоцианаты

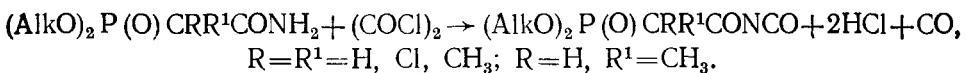
а) Реакция хлорангидрида N-(диэтоксифосфорил)-N-(2-хлорэтил)карбаминовой кислоты с триметилсилилизоцианатом

Хлорангидрид N-(диэтоксифосфорил)-N-(2-хлорэтил)карбаминовой кислоты реагирует с триметилсилилизоцианатом при кипячении в течение 30 ч в присутствии катализатора  $(C_4H_9)_4NI$  с образованием изоцианата N-(диэтоксифосфорил)-N-(2-хлорэтил)карбаминовой кислоты [110]:

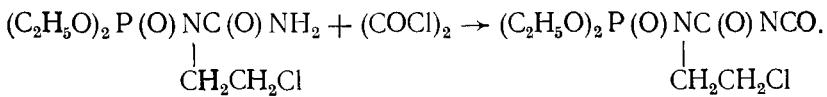


б) Реакция амидов диалкоксифосфорилкарбоновых кислот и N-фосфорилированных мочевин с хлористым оксалилом

Амиды диалкоксифосфорилкарбоновых кислот реагируют в четыреххлористом углероде или хлороформе при температуре 60—70° С с хлористым оксалилом, образуя диалкоксифосфорилизоцианаты [111—113]:

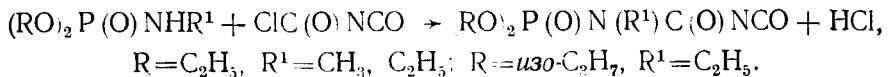


Аналогично реагирует N-(диэтоксифосфорил)-N-(2-хлорэтил)мочевина [110]:



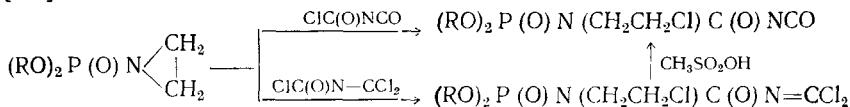
в) Действие хлоркарбонилизоцианата на N-алкиламиды O,O'-диалкилфосфорных кислот

При кипячении N-алкиламидов O,O'-диалкилфосфорных кислот с хлоркарбонилизоцианатом в четыреххлористом углероде получаются N-алкил-N-(диалкоксифосфорил)карбамоилизоцианаты [114]:



г) Реакции N-фосфорилированных этилениминов с хлорангидридами изоцианатоугольной и дихлорметиленкарбаминой кислот

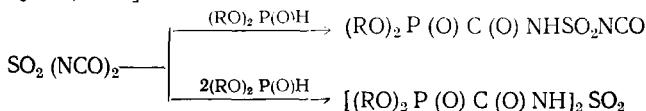
При действии хлорангидрида изоцианатоугольной кислоты на этиленимиды O,O'-диалкилфосфорных кислот происходит раскрытие этилениминного цикла с образованием N-(диалкоксифосфорил)-N-(2-хлорэтил)карбамоилизоцианатов [76, 110], которые также получаются при действии хлорангидрида дихлорметиленкарбаминовой кислоты с последующей обработкой промежуточного продукта метансульфоновой кислотой [75]:



### 3. Фосфорсодержащие сульфонилизоцианаты

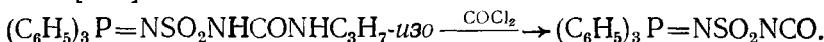
а) Присоединение диалкилфосфитов к дизоцианату серной кислоты

Один моль диалкилфосфита присоединяется в эфирном растворе при 0° С по одной изоцианатной группе дизоцианата серной кислоты с образованием соответствующего сульфонилизоцианата [115]. С избытком диалкилфосфита образуются продукты присоединения по обеим изоцианатным группам [115, 116]:



б) Действие фосгена на N-изопропил-N'-  
(трифенилфосфазосульфонил)мочевину

При кипячении N-изопропил-N'-  
(трифенилфосфазосульфонил)мочевины с фосгеном в хлорбензоле получается трифенилфосфазосульфонилизоцианат [117]:

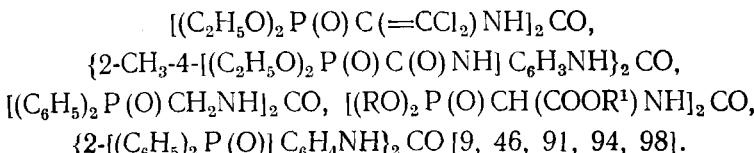


## III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Фосфорилированные органические изоцианаты, не содержащие других реакционных групп, кроме изоцианатной, по химическим свойствам подобны обычным органическим изоцианатам. Они легко реагируют со спиртами, фенолами, аминами, другими соединениями с подвижным атомом водорода, образуя с хорошим выходом соответствующие производные. Фосфорсодержащие органические изоцианаты, имеющие, кроме изоцианатной группы, еще и другие реакционные центры, могут вступать во взаимодействие с нуклеофильными реагентами по одному или нескольким реакционным центрам. Некоторые реакции фосфорсодержащих органических изоцианатов, не затрагивающие изоцианатную группу и приводящие к другим фосфорсодержащим органическим изоцианатам, описаны выше.

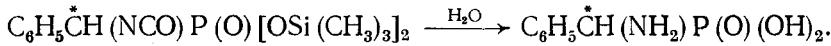
### 1. Реакция с водой

Большинство фосфорсодержащих алкил- и арилизоцианатов очень легко гидролизуется влагой воздуха и реагирует с водой, однако только в некоторых случаях выделялись продукты реакции — соответствующие фосфорсодержащие симметрические мочевины

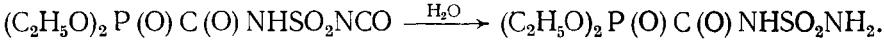


При действии влаги воздуха или рассчитанного количества воды в эфире на  $\alpha$ - (диэтоксифосфорил) бензилизоцианат [рацемат или (*S*) (+)-энантиомер] получаются рацемическая или (*SS*) (—)-*N,N'*-бис-[ $\alpha$ -(диэтоксифосфорил) бензил] мочевина [12].

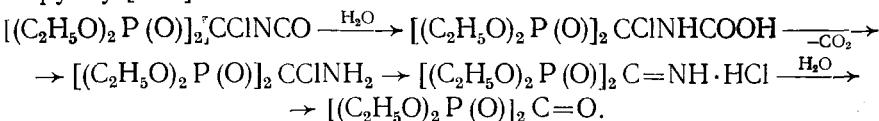
При обработке избытком воды (*S*) (+)- $\alpha$ -[бис-(тритиометилсиликси) фосфорил] бензилизоцианата получается (*S*) (—)- $\alpha$ -аминобензилfos-фоновая кислота [12, 56]:



Диэтоксифосфорилкарбониламиносульфонилизоцианат гидролизуется водой до диэтоксифосфорилкарбониламиносульфамида [115]:



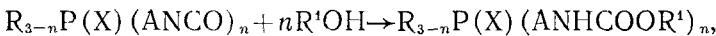
При взаимодействии бис- (диэтоксифосфорил) хлорметилизоцианата с 2 молями воды в ацетоне образуется соединение, содержащее карбонильную группу [118]:



В отличие от *моно*- и *бис*-фосфорилированных алкилизоцианатов, *трис*- (диэтоксифосфорил) метилизоцианат с большим трудом реагирует с водой. При 2-часовом кипячении с рассчитанным количеством воды в ацетоне он не изменяется. И только при кипячении с 10-кратным избытком воды в диоксане в течение 3 ч идет разрушение молекулы с образованием продуктов неустановленного строения [118].

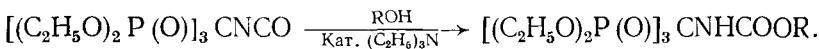
## 2. Реакция со спиртами и фенолами

Фосфорсодержащие алкил-, алкенил- и арилизоцианаты, не содержащие других групп, способных реагировать со спиртами и фенолами, обладают свойствами обычных органических изоцианатов и легко присоединяют по изоцианатной группе спирты [1, 4, 5, 12, 26, 27, 30—32, 36—38, 40—42, 45—47, 54, 68, 69, 74, 75, 88, 89, 91—95, 107, 119], гликоли [3, 20, 26, 58, 59, 88, 101, 119, 120], крезол [20, 58, 59], целлюлозу и ацетат целлюлозы [99]. Реакции обычно проводят в инертных растворителях без катализатора или в присутствии каталитических количеств третичного амина.

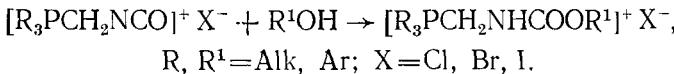


$n=1\dots 3$ ;  $\text{X}=\text{O}, \text{S}$ ;  $\text{A}$  — различные мостиковые группы (см. способы получения).

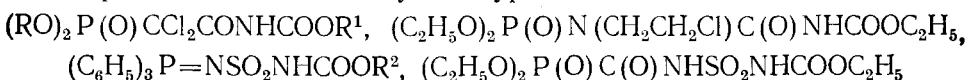
Следует отметить, что *трис*- (диэтоксифосфорил) метилизоцианат не вступает в реакцию при  $20^\circ\text{C}$  даже с большим избытком спирта в течение 10—15 дней. Даже в присутствии основания в этих же условиях реакция полностью заканчивается только за 15 сут [40, 54]:



Триалкил- и триарил(изоцианатометил) фосфонийгалогениды легко присоединяют спирты по изоцианатной группе. Фенолы присоединяются только в присутствии каталитических количеств третичного амина [36, 71, 73].

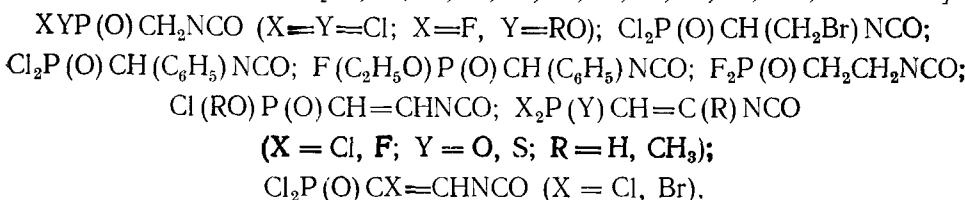


Фосфорсодержащие ацилизоцианаты [110—112] и сульфонилизоцианаты [115, 117] также легко присоединяют спирты по изоцианатной группе с образованием соответствующих уретанов:



(где  $R=C_2H_5$ ,  $C_4H_9$ ;  $R^1=CH_3$ ,  $C_2H_5$ , изо- $C_3H_7$ ;  $R^2=CH_3$ , изо- $C_3H_7$ , трет- $C_4H_9$ , цикло- $C_6H_{11}$ ).

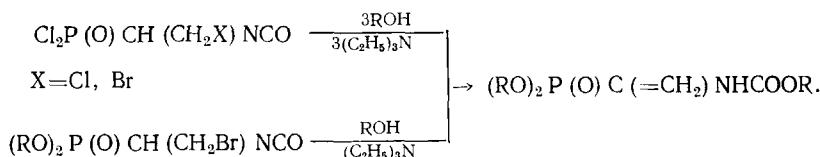
Дигалоген- и алcoxигалогенфосфорилзамещенные алкил- и алкенилизоцианаты имеют два реакционных центра — атом углерода изоцианатной группы и атом фосфора. В зависимости от строения фосфорилированного изоцианата, реагирующего с ним спирта, растворимости образующегося продукта, условий проведения реакции и т. д., при взаимодействии с эквимолярным количеством спирта реагирует или только изоцианатная группа, или одновременно с присоединением идет замещение атома галогена у фосфора на алcoxигруппу. Так, продукты присоединения спиртов только по изоцианатной группе были получены для следующих типов изоцианатов [30, 32, 34, 40, 41, 64, 78, 81, 83, 86, 108, 121—123]:



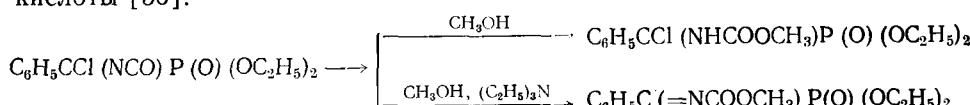
Получить продукты присоединения 1 моля первичного спирта только по изоцианатной группе дильторфосфорилметил-, алcoxихлорфосфорилметил-, 2-(дихлорфосфорил) этил-, 1-(дихлорфосфорил) винил-,  $\alpha$ -(дильторфосфорил)бензил- и  $\alpha$ -(алcoxихлорфосфорил)бензилизоцианатов не удается [30, 34, 38, 40, 41, 64, 86]. Однако при реакции третичного бутилового спирта с 1-(дихлорфосфорил)венилизоцианатом получается уретан  $Cl_2P(O)C(=CH_2)NHCOOC(CH_3)_3$  [38].

При действии 2 молей спирта на дильторфосфорилметилизоцианат с хорошим выходом получается алкиловый эфир  $N$ -(алcoxифторфосфорилметил)карбаминовой кислоты [30, 34, 64]. С избытком спирта в присутствии третичных аминов все дигалогенфосфорил- и алcoxигалогенфосфорилзамещенные алкил- и алкенилизоцианаты дают алкиловые эфиры  $N$ -[диалcoxифосфорилалкил(алкенил)]карбаминовых кислот [30, 34, 38, 40, 41, 46, 64, 86, 108].

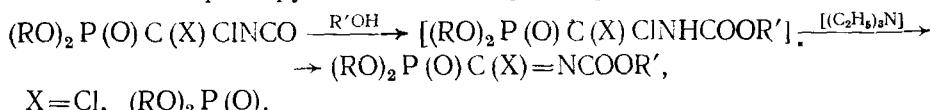
При реакции 1-дихлорфосфорил-2-хлор(брон)этилизоцианатов с избытком спирта в присутствии триэтиламина наряду с присоединением спирта по изоцианатной группе и заменой атома хлора у фосфора отщепляется хлористый (или бромистый) водород с образованием алкилового эфира  $N$ -(1-диалcoxифосфорилвинил)карбаминовой кислоты [38, 40]; такие же эфиры получаются при действии 1 моля спирта в присутствии триэтиламина на 1-(диалcoxифосфорил)-2-бромуэтилизоцианат [40]:



$\alpha$ -(Диалcoxифосфорил)- $\alpha$ -хлорбензилизоцианат имеет два реакционных центра — атомы углерода изоцианатной и замещенной метиленовой групп. При действии эквимолярного количества метилового спирта на  $\alpha$ -(диэтоксифосфорил)- $\alpha$ -хлорбензилизоцианат в эфирном растворе, по-видимому, в основном идет присоединение спирта по изоцианатной группе, и с выходом 50% удается выделить трудно растворимый в эфире метиловый эфир  $N$ -[ $\alpha$ -(диэтоксифосфорил)- $\alpha$ -хлорбензил]карбаминовой кислоты. В присутствии триэтиламина получается с высоким выходом метиловый эфир  $N$ -[ $\alpha$ -(диэтоксифосфорил)бензилиден]карбаминовой кислоты [56].



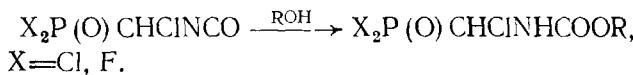
Диэтоксифосфорилдихлорметил- и *bis*-(диэтоксифосфорил) хлорметилизоцианаты реагируют аналогично [32, 54]:



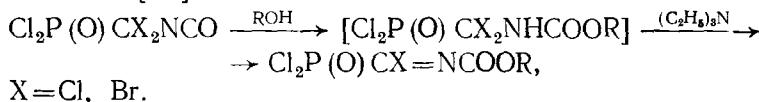
В случае галогенфосфорильных соединений  $\text{Hal}(X)P(O)\text{C}(\text{Hal})_2\text{NCO}$  и  $\text{Hal}(X)P(O)\text{CH}(\text{Hal})\text{NCO}$  ( $X=\text{Hal}$  или  $\text{OR}$ ) появляется третий реакционный центр — атом фосфора.

В зависимости от строения изоцианата и вступающего во взаимодействие с ним нуклеофильного реагента, а также от их соотношения в реакции участвует вначале только изоцианатная группа, а затем атом фосфора и галоген у  $\alpha$ -углеродного атома, или одновременно все реакционные центры.

Дихлор- и дифторфосфорилхлорметилизоцианат присоединяют 1 моль спирта, образуя кристаллические алкиловые эфиры  $N$ -(дигалогенфосфорилхлорметил)карбаминовых кислот [50]:

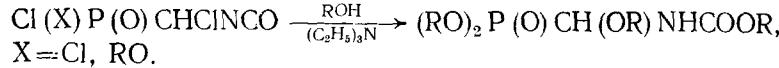
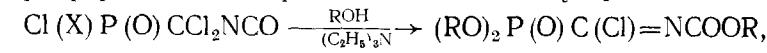


Дихлорфосфорилдихлорметилизоцианат, алcoxихлор- и алcoxифторфосфорилхлорметилизоцианат с 1 молем спирта реагируют также в первую очередь только по изоцианатной группе. Однако образующиеся уретаны очень неустойчивы и при упаривании растворов, перегонке в вакууме или обработке третичными аминами легко отщепляют молекулу хлористого водорода, превращаясь в соответствующие соединения со связью  $C=N$ . Выделить в чистом виде удалось только устойчивые алкиловые эфиры  $N$ -(дихлорфосфорилхлорметилен)карбаминовой кислоты [50, 52—54]. Дихлорфосфорилдигрометилизоцианат реагирует со спиртами аналогично [40]:



Следует отметить, что присоединить 1 моль спирта по изоцианатной группе к дифторфосфорил- и алcoxифторфосфорилдихлорметилизоцианату не удается. Реакция идет одновременно по двум реакционным центрам — атому углерода  $NCO$ -группы и атому фосфора, причем образуется смесь продуктов, из которой выделить индивидуальные соединения не удалось [53, 118]. Однако в случае 2-хлорэтоксихлорфосфорилдихлорметилизоцианата был получен эфир  $N$ -(2-хлорэтоксихлорфосфорилхлорметилен)карбаминовой кислоты [57].

При взаимодействии дихлор- или алcoxихлорфосфорилдихлорметилизоцианата с избытком спирта в присутствии третичного амина получаются алкиловые эфиры  $N$ -(диалcoxифосфорилхлорметилен)карбаминовой кислоты [32, 52, 53], а дихлор- и алcoxихлорфосфорилхлорметилизоцианаты в этих же условиях дают алкиловые эфиры  $N$ -[алcoxи(диалcoxифосфорил)метил]карбаминовой кислоты [50]:



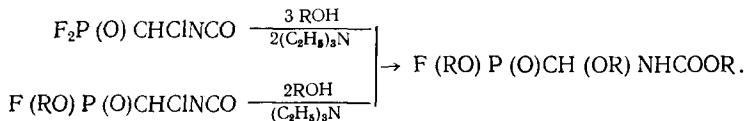
$\alpha$ -(Дихлорфосфорил)- $\alpha$ -хлорбензилизоцианат реагирует с избытком метилового спирта аналогично дихлорфосфорилдихлорметилизоцианату с образованием уретана  $C_6H_5C(=NCOOC_2H_5)P(O)(OCH_3)_2$  [56].

При обработке дихлорфосфорилдигрометилизоцианата 4 молями этилата натрия в этиловом спирте получается этиловый эфир  $N$ -[диэтоксифосфорил(этокси)метилен]карбаминовой кислоты [40]:



2-(Дихлорфосфорил)перхлорэтилизоцианат реагирует со спиртами аналогично дихлорфосфориддихлорметилизоцианату с образованием уретанов  $(RO)_2P(O)CCl_2CCl=NCOOR$  [108].

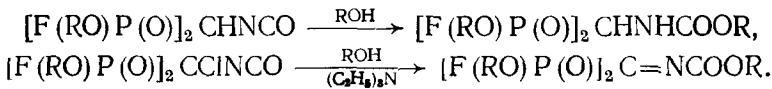
При действии 3 молей спирта на дифторфосфорилхлорметилизоцианат или 2 молей спирта на алcoxифторфосфорилхлорметилизоцианат в присутствии триэтиламина получаются алкиловые эфиры N-[аллокси(алcoxифторфосфорил)метил]карбаминовых кислот [50]:



Присоединить 1 моль спирта только по изоцианатной группе *bis*-(аллоксифторфосфорил)хлорметилизоцианата не удается, а при взаимодействии его с 3 молями спирта в присутствии триэтиламина реакция идет по схеме [53]:



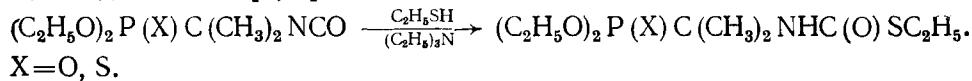
*bis*-(Аллоксифторфосфорил)метилизоцианат и соответствующее  $\alpha$ -хлорзамещенное соединение при реакции со спиртами дают уретаны [50, 53].



Описано присоединение фенолов и тетраацетата глюкозы к дихлорфосфорилвнилизоцианату [121—123].

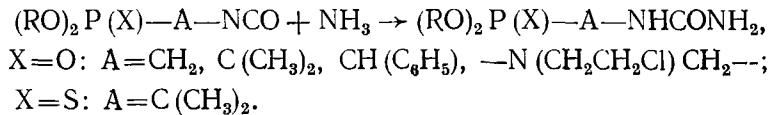
### 3. Реакция с меркаптанами

Меркаптаны присоединяются к фосфорилированным алкилизоцианатам намного труднее, чем спирты. Этилмеркаптан реагирует с 1-диэтоксифторфосфорил- и 1-диэтокситиофосфорил-1-метилэтилизоцианатами лишь в присутствии триэтиламина при нагревании в запаянной ампуле на кипящей водяной бане [1, 5]:



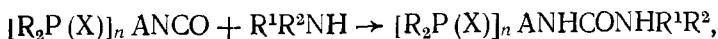
### 4. Реакции с аммиаком и аминами

Диаллоксифосфорилалкилизоцианаты, так же как и алкил- или арилизоцианаты, легко реагируют с аммиаком, образуя N-(диаллоксифосфорилалкил)мочевины [1, 5, 31, 75, 90]:



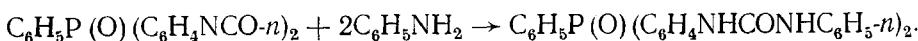
Аналогично присоединяют аммиак N-(диэтоксифосфорил)-N-(2-хлорэтил)аминокарбонилизоцианат [110] и трифенилфосфазульфонилизоцианат [117].

Фосфорсодержащие алкил- [1, 4, 5, 9, 12, 30—32, 36, 37, 41, 42, 45—48, 54, 68, 74, 75, 85, 88, 92, 94, 95, 124], алкенил- [46, 47] и арилизоцианаты [30, 31, 89, 98], а также изоцианаты N-фосфорилированных иминокарбоновых кислот [28], не имеющие других реакционных центров, кроме изоцианатной группы, очень легко присоединяют первичные [1, 5, 46] и вторичные [30—32, 54, 72, 75] алифатические амины, фосфорилированные алкиламины [12, 92, 94], первичные ароматические амины [1, 4, 5, 9, 12, 28, 30—32, 36, 37, 41, 42, 45—48, 54, 68, 74, 75, 85, 88, 89, 95, 98, 124] и мормолин [41, 124] с образованием соответствующих мочевин.



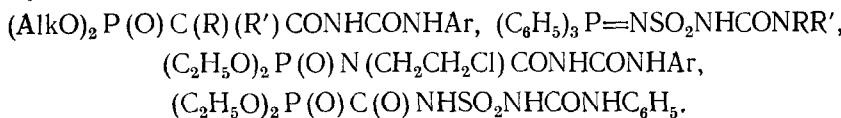
$n=1$ : R=Alk, Ar, AlkO, ArO; A=CH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,  $\overset{*}{CH}(C_6H_5)$ ,  $\overset{*}{CH}(C_6H_5)_2$ , CH(CH<sub>2</sub>Cl), CH(CCl<sub>3</sub>), CHCOOR<sup>3</sup>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, C(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>- $\alpha$ )<sub>2</sub>, S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, —CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, C(=CH<sub>2</sub>), C(=CCl<sub>2</sub>), N=C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) и др.;

$n=2$ : R=AlkO, A=CH;  $n=3$ , R=AlkO, A=C;

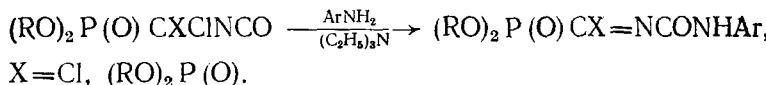


Триарил(изоцианатометил)fosфонийгалогениды присоединяют 1 моль ароматического амина по изоцианатной группе с образованием соединений типа [Ar<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>NHCONHAr<sup>1</sup>]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> (X=Cl, Br, I) [36, 73].

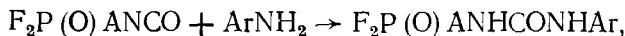
Fосфорсодержащие ацилизоцианаты [110—113] и сульфонилизоцианаты [115, 117] также присоединяют по изоцианатной группе первичные ароматические амины [110—113, 115], диэтил- и циклогексиламин [117], образуя мочевины



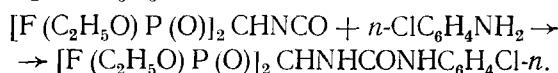
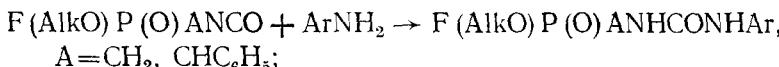
При действии 2 молей ароматического амина или 1 моля ароматического амина в присутствии триэтиламина на диалкоксифосфорилдихлорили бис-(диалкоксифосфорил)хлорметилизоцианат одновременно с присоединением амина по изоцианатной группе отщепляется хлористый водород [48, 54]:



Один моль первичного ароматического амина реагирует с дифторфосфорилированными алкил- и алкенилизоцианатами [30, 34, 36, 40, 41, 83, 86], с фторалкоксифосфорилалкилизоцианатами [30, 34, 36, 41, 57] и с бис-(этоксифторфосфорил)метилизоцианатом [50] только по изоцианатной группе.



A=CH<sub>2</sub>, CHCH<sub>2</sub>Br, CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C(=CH<sub>2</sub>), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH=CH, CH=C(CH<sub>3</sub>);

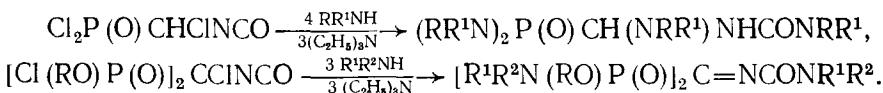


Аналогично реагируют 2-(дихлорфосфорил)- и 2-(алкооксихлорфосфорил)внилизоцианаты [78, 79, 81, 108], а также 2-(хлоразидофосфорил)- этилизоцианат [86].

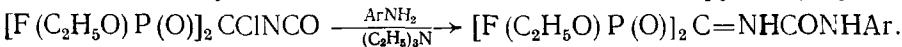
Присоединить 1 моль амина только по изоцианатной группе дихлорфосфорилалкил-, алкооксихлорфосфорилалкил-, 1-(дихлорфосфорил)винил-, 1-(дихлорфосфорил)-2,2-дихлорвинил и 1-(фенилхлорфосфорил)-2,2-дихлорвнилизоцианата и выделить индивидуальные соединения не удается. Реакция идет одновременно по атому углерода изоцианатной группы и по атому фосфора. С избытком амина наряду с присоединением по изоцианатной группе происходит полная замена атомов хлора на аминогруппы [30, 34, 36, 38, 41, 86, 103, 124] и образуются мочевины: (RR'<sup>1</sup>N)<sub>2</sub>P(O)—A—NHCONRR<sup>1</sup>, ArNH(R<sup>2</sup>)P(O)—A—NHCONHAr (A=CH<sub>2</sub>, CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, C(=CH<sub>2</sub>), C(=CCl<sub>2</sub>), R<sup>2</sup>=AlkO, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

В случае 1-(дихлорфосфорил)- и 1-(фенилхлорфосфонил)-2,2-дихлорвнилизоцианата при обработке реакционной смеси водой или спиртом получаются продукты, в которых один атом хлора у фосфора замещен на гидроксильную или алкооксильную группу R<sup>2</sup>O(X)P(O)C(=CCl<sub>2</sub>)··NHCONRR<sup>1</sup> (X=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, RR'<sup>1</sup>N; R<sup>2</sup>=H, Alk) [103, 124].

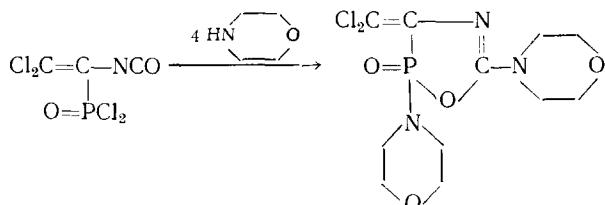
В зависимости от строения изоцианата  $\alpha$ -атомы галогена также замещаются на аминогруппу или отщепляются в виде галогеноводородов [38, 40, 50, 53, 56], например:



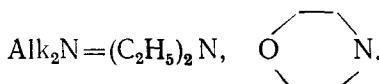
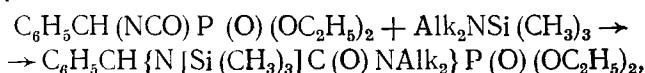
В случае *бис*-(этоксифторфосфорил) хлорметилизоцианата атомы фтора в аналогичных условиях не обмениваются на аминогруппы [53]:



При реакции 1-дихлорфосфорил-2,2-дихлорванилизоцианата с 4 молями морфолина получено циклическое соединение — 2,5-диморфолино-4-дихлорметилен-5-оксо-5-фосфа-2-оксазолин [103]:



Описано присоединение диалкилтриметилсиламинов к  $\alpha$ -(диэтоксифосфорил) бензилизоцианату и к трифенил( $\alpha$ -изоцианатобензил) фосфонийхлориду:



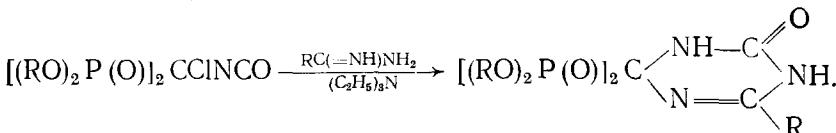
В последнем случае продукт присоединения распадается сразу же в момент образования при  $15-20^\circ\text{C}$ , так что получаются азометин, трифенилфосфин и триметилхлорсилан [72].

Аналогично аминам реагируют дифенилкетимин с  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{NCO}$  [95] и трифенилфосфазогидрид с  $\text{Cl}(\text{X})\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{NCO}$  ( $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{RO}$ ) и  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CHNCO}$  [125, 126].

$\alpha$ -Изоцианатофосфонацетаты присоединяют гидразин и 2,4-динитрофенилгидразин с образованием соответствующих семикарбазидов [9]:

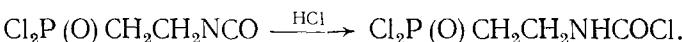


При реакции *бис*-(диалкоксифосфорил) хлорметилизоцианата с аминами в присутствии триэтиламина получаются фосфорилированные производные 1,3,5-триазина [127].



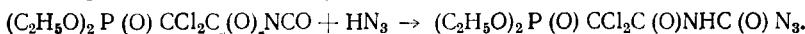
##### 5. Присоединение хлористого водорода и азотистоводородной кислоты

При пропускании хлористого водорода в эфирный раствор 2-(дихлорфосфорил) этилизоцианата получается хлорангидрид  $\text{N}-(2\text{-}( \text{дихлорфосфорил})\text{ этил})\text{карбаминовой кислоты}$  [86]:



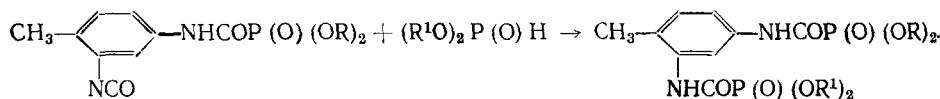
2-(Дихлорфосфорил) винилизоцианат присоединяет хлористый водород при УФ-освещении, а 2-(дихлортиофосфорил) винилизоцианат в аналогичных условиях не реагирует с хлористым водородом [78].

Описано присоединение азотистоводородной кислоты к диэтоксифосфорилдихлорацетилизоцианату [128]:

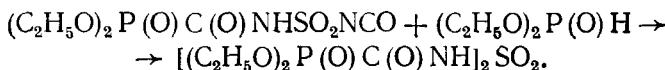


#### 6. Присоединение диалкилфосфитов

2-Метил-5-(диалкооксифосфорилкарбониламино)фенилизоцианат в диоксане присоединяет диалкилфосфиты [98]:



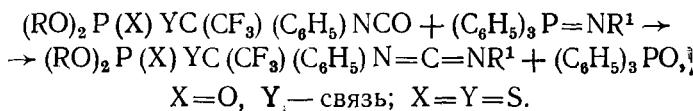
Диэтоксифосфорилкарбониламиносульфонилизоцианат присоединяет диэтилфосфит с образованием N,N'-бис-(диэтоксифосфорилкарбонил)диамидов серной кислоты [115]:



Аналогичные соединения получаются при действии 2 молей диалкилфосфита на дизоцианат серной кислоты. Реакция идет, очевидно, в две стадии [115, 116].

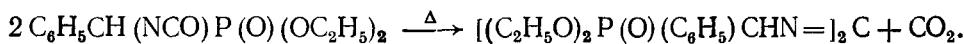
#### 7. Реакция с фосфазосоединениями

Фосфорилированные алкилизоцианаты реагируют с трифенилфосфазоуглеводородами по реакции Штаудингера с образованием фосфорилированных карбодиимидов [62, 129—131].



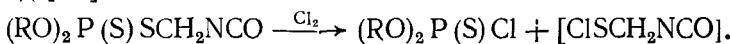
#### 8. Отщепление углекислого газа от фосфорилированных алкилизоцианатов

При нагревании в течение 1—2 ч при 100—110° С рацемата или (S)(+)-энантиомера  $\alpha$ -(диэтоксифосфорил)бензилизоцианата в присутствии катализитического количества 1,3-диметилфосфол-3-ена в безводном толуоле получаются соответствующие рацемические и оптически активные N,N'-бис-[ $\alpha$ -(диэтоксифосфорил)бензил]карбодиимины [12]:



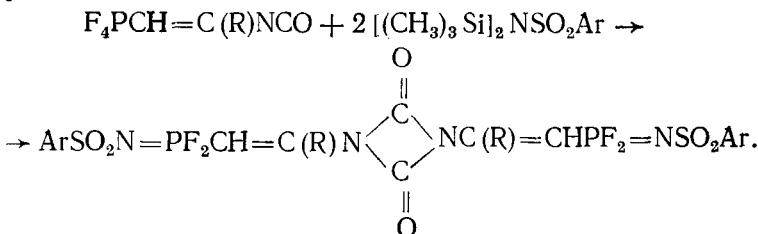
#### 9. Реакция с хлором

При хлорировании диметокситиофосфорилмеркаптометилизоцианата получается диметилхлортиофосфат и, вероятно, изоцианатометилсульфенилхлорид [69]:



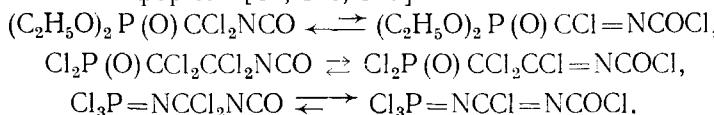
#### 10. Реакция с N,N-бис-( trimетилсилил)аренсульфамидами

2-Изоцианатоалкенилтетрафторфосфораны при реакции с N,N-бис-(trimетилсилил)аренсульфамидами образуют димеры фосфазоизоцианатов [83]:



#### IV. СПЕКТРЫ ИК и ЯМР

ИК-спектры фосфорсодержащих алкил-, алкенил-, арил-, ацил- и сульфонилизоцианатов содержат полосы поглощения, характерные для колебаний группы  $\text{—N}=\text{C}=\text{O}$ : очень интенсивные в области 2250—2280  $\text{cm}^{-1}$  (асимметричные валентные колебания) [4, 9, 12, 28, 31, 34, 36—38, 40—50, 52—57, 62, 69—71, 75, 78, 81, 83—85, 86, 88, 90, 91, 93, 95, 96, 102, 103, 106, 108, 110, 112, 114, 115, 117, 120, 132], слабые в области 1415—1470  $\text{cm}^{-1}$  (симметричные валентные колебания) [12, 34, 40, 41, 56, 85, 86, 88] и сильные в области около 600  $\text{cm}^{-1}$  (деформационные колебания) [12, 41, 56]. Полосы поглощения асимметричных валентных колебаний изоцианатной группы в фосфорилированных алкил- и алкенилизоцианатах по сравнению с изоцианатами кислот фосфора смешены в более низкочастотную область на 10—25  $\text{cm}^{-1}$  и находятся примерно в той же области, что и в органических изоцианатах, не содержащих фосфорных заместителей [132, 133]. При помощи ИК-спектроскопии установлено, что большинство  $\alpha$ -хлорзамещенных фосфорилированных алкилизоцианатов находятся только в изоцианатной форме, однако некоторые фосфорилированные  $\alpha,\alpha$ -дихлоралкилизоцианаты существуют в равновесии со своей хлоркарбонильной формой [54, 106, 108]:



Для подтверждения строения фосфорсодержащих алкил-, алкенил- и арилизоцианатов изучены спектры ПМР следующих изоцианатов:  $(\text{RO})_2\text{P(O)CH(NCO)COOR}'$  ( $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ , изо- $\text{C}_3\text{H}_7$ ;  $\text{R}'=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , изо- $\text{C}_3\text{H}_7$ ) [9],  $\text{Cl}_2\text{P(O)C(=CH}_2\text{)NCO}$  [38] и  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P(S)SCH}_2\text{CH}_2\text{NCO}$  [95];

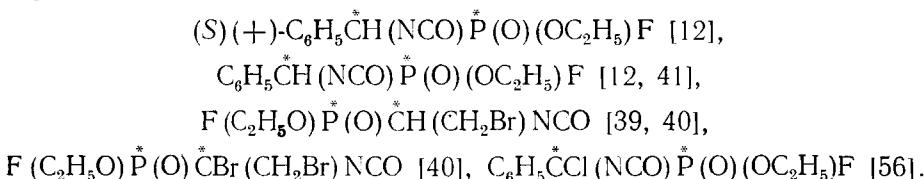
спектры ПМР и ЯМР  $^{31}\text{P}$  изоцианатов:  $\text{Cl}(\text{X})\text{P(O)CY(CH}_2\text{Br)}\text{NCO}$  ( $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ;  $\text{Y}=\text{H}$ ,  $\text{Br}$ ) и  $\text{Cl}_2\text{P(O)C(=CHX)NCO}$  ( $\text{X}=\text{H}$ ,  $\text{Br}$ ) [40],  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH(NCO)P(O)(OR)}_2$  ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) [41, 90],  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH(NCO)P(O)\cdot(X)Cl}$  ( $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ) [41],  $(\text{RO})_2\text{P(O)CH(CCl}_3\text{)NCO}$  и  $(\text{RO})_2\text{P(O)C\cdot(=CCl}_2\text{)NCO}$  ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) [46],  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl(NCO)P(O)(OR)}_2$  ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl(NCO)P(O)(X)Cl}$  ( $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ) [56] и  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P(S)SCH}_2\text{CH}_2\text{NCO}$  [88];

спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  изоцианатов:  $(\text{S})(+)-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH(NCO)P(O)(OR)}_2$  [ $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ] [12], смеси  $(\text{RO})_2\text{P(O)SCH}_2\text{CHClCH}_2\text{NCO}$  и  $(\text{RO})_2\text{P(O)SCl}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{NCO}$  ( $\text{R}=\text{CH}_3$ , изо- $\text{C}_3\text{H}_7$ ) [84],  $\text{X}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\cdot\text{P(O)CH}_2\text{CH}_2\text{NCO}$  ( $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ) [86],  $\alpha$ - $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P(O)C}_6\text{H}_4\text{NCO}$  [91];

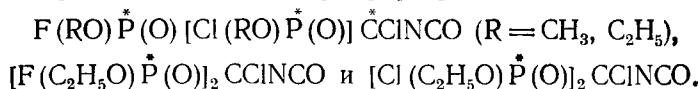
спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  и  $^{19}\text{F}$  изоцианатов:  $\text{F}(\text{X})\text{P(O)C(=CH}_2\text{)NCO}$  ( $\text{X}=\text{F}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ) [40],  $\text{F}(\text{RO})\text{P(O)CCl}_2\text{NCO}$  ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) [55],  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P(O)\cdot C(CF}_3\text{)(R)NCO}$  ( $\text{R}=\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ) [62].

Методом ПМР изучена диастереотопность атомов водорода группы  $\text{CH}_2\text{Br}$  в изоцианатах  $\text{X}_2\text{P(O)CH(CH}_2\text{Br)}\text{NCO}$  ( $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{F}$ ) [40], а также метоксильных групп в изоцианатах  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH(NCO)P(O)(OCH}_3)_2$  [41] и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl(NCO)P(O)(OCH}_3)_2$  [56].

Методы ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^{31}\text{P}\text{—}^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$  применялись для подтверждения строения и изучения диастереотопности атомов фтора у фосфора в изоцианатах с хиральным атомом углерода:  $(\text{S})(-)-\text{C}_6\text{H}_5\overset{*}{\text{CH}}(\text{NCO})\text{P(O)F}_2$  [12],  $\text{C}_6\text{H}_5\overset{*}{\text{CH}}(\text{NCO})\text{P(O)F}_2$  [12, 41],  $\text{F}_2\text{P(O)}\overset{*}{\text{CH}}(\text{CH}_2\text{Br})\text{NCO}$  [39, 40],  $\text{F}_2\text{P(O)}\overset{*}{\text{CBr}}(\text{CH}_2\text{Br})\text{NCO}$  [40],  $\text{C}_6\text{H}_5\overset{*}{\text{CCl}}(\text{NCO})\text{P(O)F}_2$  [56] и диастереомерной анизохронности изоцианатов с хиральными атомами фосфора и углерода:



Кроме того, методами ЯМР  $^{19}\text{F}$ —{ $^1\text{H}$ } и  $^{31}\text{P}$ —{ $^1\text{H}$ } изучено строение и диастереомерная анизохронность бис-фосфорилированных хлорметилизоцианатов с хиральными атомами фосфора [55]:



Проведен квантовохимический расчет по методу Гофмана изоцианатов  $\text{F}_4\text{PCH}=\text{CHNCO}$ ,  $\text{Cl}_4\text{PCH}=\text{CHNCO}$ , а также их изомеров  $\text{F}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CHNCF}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CHNCCl}_2$  и установлено, что для фторсодержащих соединений устойчивой является фосфорановая форма, а для хлорзамещенных — дихлорангидридная [80].

## V. ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ИЗОЦИАНАТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Фосфорилированные органические изоцианаты, содержащие несколько изоцианатных групп в молекуле, при реакциях с полифункциональными соединениями, содержащими подвижный атом водорода (гидрокси-, аминогруппы и др.), образуют негорючие термостойкие полимеры — полиуретаны, полимочевины, полиуретаномочевины и т. д. Эти полимеры применяются при производстве каучуков, kleев, лаковых покрытий, пленок, пенопластов, прессованных изделий, отделочных материалов для тканей и т. д. Фосфорсодержащие органические изоцианаты используются в качестве добавок к пластмассам, целлюлозе для придания им негорючих свойств или как вулканизирующие средства. *трист-(n-Изоцианато-фенил)тиофосфат* («Десмодур RF») нашел применение в ФРГ как сшивающий агент в kleевых растворах каучука [3, 15, 18, 20, 26, 58, 61, 89, 99—101, 107, 109, 119, 120, 134—139].

## VI. ФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ИЗОЦИАНАТОВ

Эфиры и амиды фосфорсодержащих N-алкил- и N-алкенилкарбаминовых кислот обладают высокой инсектицидной, акарицидной и фунгицидной активностью [56, 64, 118, 140, 141]. N-[2-(Диэтилендиамидофосфорил)винил]замещенные уретаны и N'-арилмочевины проявляют противоопухолевую активность [76, 79, 121, 123]. Соль фосфония  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2\text{NHCOOC}_{10}\text{H}_{21}]^+\text{Cl}^-$  проявляет противомикробные свойства [142]. Соединения  $\text{SO}_2[\text{NHC}(\text{O})\overset{\bullet}{\text{P}}(\text{O})(\text{OR})_2]_3$ , полученные из дизоцианата серной кислоты, обладают фунгицидной, нематоцидной и гербицидной активностью [116].

\* \* \*

Как видно из изложенного выше, широкое развитие получила химия фосфорсодержащих алкил-, алкенил-, арил-, ацил- и сульфонилизоцианатов, которые являются производными синтетических и природных аминофосфоновых кислот [143] (два атома водорода у азота заменены на группу  $=\text{C}=\text{O}$ ), играющих определенную роль в биологии. Фосфорсодержащие органические изоцианаты начинают находить применение в качестве исходных веществ для синтеза разнообразных типов аминофосфоновых кислот — аналогов аминокарбоновых кислот. Кроме того, фосфорсодержащие органические изоцианаты являются весьма удобными и высокореакционноспособными соединениями для введения фосфора в различные органические вещества. Они уже находят применение для синтеза фосфорсодержащих полимеров и биологически активных веществ. С теоретической точки зрения фосфорсодержащие алкилизоцианаты явились удобными объектами для исследования явлений диастереомерной анизохронности и диастереотопности атомов и групп в молекулах с хиральными атомами углерода и фосфора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Медведь Т. Я., Кабачник М. И./Изв. АН СССР. ОХН. 1956. С. 634.
2. Шокол В. А./Успехи химии фосфорорганических и сераорганических соединений. Вып. 3./Под ред. А. В. Кирсанова и др. Киев: Наук. думка, 1973. С. 6.
3. Fielding H. C., Pollack J. M. Пат. 968109 Великобритания//С. А. 1964. В. 61, 14864.
4. Драч Б. С., Синица А. Д., Кирсанов А. В./Журн. общ. химии. 1970. Т. 40. С. 1933.
5. Медведь Т. Я./Химия и применение фосфорорганических соединений: Тр. I конф./Под ред. А. Е. Арбузова. М.: Изд-во АН СССР, 1957. С. 262.
6. Кабачник М. И., Медведь Т. Я./Изв. АН СССР. ОХН. 1953. С. 866.
7. Кабачник М. И., Медведь Т. Я., Маstryкова Т. Я./Докл. АН СССР. 1953. Т. 92. С. 890.
8. Хохлов П. С., Кащемиров Б. А., Микитюк А. Д., Стрепихеев Ю. А./Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 2146.
9. Хохлов П. С., Кащемиров Б. А., Микитюк А. Д. и др./Там же. 1984. Т. 54. С. 2237.
10. Рогожин С. В., Даванков В. А., Белов Ю. П./Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 955.
11. Белов Ю. П., Даванков В. А., Цыряпкин В. А., Рогожин С. В./Там же. 1975. С. 1619.
12. Кожушко Б. Н., Ломакина А. В., Палийчук Ю. А., Шокол В. А./Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 1960.
13. Кожушко Б. Н., Шокол В. А., Палийчук Ю. А. и др./Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по химии фосфорорганических соединений, посвященной 80-летию реакции А. Е. Арбузова. Ч. 2. Казань, 1985. С. 98.
14. Шокол В. А., Кожушко Б. Н., Палийчук Ю. А. и др./Химия и применение фосфорорганических соединений: Тр. VII конф./Под ред. М. И. Кабачника. Л.: Наука, 1987. С. 231.
15. Holtschmidt H. Пат. 1126379 ФРГ//С. А. 1962. В. 57, 7169; РЖХим. 1963, 19Н34.
16. Holtschmidt H. Пат. 1129149 ФРГ//С. А. 1962. В. 57, 11238; РЖХим. 1962, 24Н81.
17. Holtschmidt H. Пат. 3013048 США//С. А. 1962. В. 57, 11105.
18. Holtschmidt H. Пат. 3136806 США//С. А. 1964. В. 61, 5565; РЖХим. 1965. 21Н90.
19. Пат. 891654 Великобритания//С. А. 1962. В. 57, 11108.
20. Holtschmidt H., Oertel G./Angew. Chem. 1962. B. 74. S. 795.
21. Rätz R. F. W. Пат. 3299187 США//РЖХим. 1975, 23Н199.
22. Сога М., Ямamoto Р., Такаги А., Сакян М. Заявка 57-40451 Япония//РЖХим. 1983, 9Н186.
23. Сога М., Ямamoto Т., Такаки К., Торису М. Заявка 57-59849 Япония//РЖХим. 1983, 9Н185.
24. Holtschmidt H., Hugo W. Пат. 1122075 ФРГ//РЖХим. 1963, 21Н95.
25. Holdschmidt J., Hugo W. Пат. 3013049 США//С. А. 1962. В. 57, 4594.
26. Ottmann G., Lederle H., Hooks H., Kober E./Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 394.
27. Gerber H., Halman M., Vojsi D./Phosphorus. 1976. V. 6. P. 111.
28. Самарай Л. И., Бондарь В. А., Деркач Г. И./Журн. орган. химии. 1969. Т. 5. С. 119.
29. Шокол В. А., Дорошенко В. В., Деркач Г. И./Журн. общ. химии. 1969. Т. 39. С. 214.
30. Шокол В. О., Дорошенко В. В., Деркач Г. И./Доповіді АН УРСР. Сер. Б. 1969. С. 818.
31. Шокол В. А., Дорошенко В. В., Деркач Г. И./Журн. общ. химии. 1970. Т. 40. С. 1458.
32. Шокол В. А., Дорошенко В. В., Кожушко Б. Н., Стукало Е. А./Химия и применение фосфорорганических соединений: Тр. V конф./Под ред. М. И. Кабачника и др. М.: Наука, 1974. С. 54.
33. Шокол В. А., Дорошенко В. В., Деркач Г. И./Журн. общ. химии. 1969. Т. 39. С. 938.
34. Шокол В. А., Дорошенко В. В., Деркач Г. И./Там же. 1970. Т. 40. С. 535.
35. Шокол В. А., Кожушко Б. Н./Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 162.
36. Шокол В. А., Силина Е. Б., Кожушко Б. Н., Голик Г. А./Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 312.
37. Михайлоченко Н. К., Шокол В. А./Там же. 1977. Т. 47. С. 2203.
38. Стукало Е. А., Юрьева Е. М., Марковский Л. Н./Там же. 1980. Т. 50. С. 343.
39. Кожушко Б. Н., Силина Е. Б., Шокол В. А./Там же. 1979. Т. 49. С. 2153.
40. Силина Е. Б., Кожушко Б. Н., Шокол В. А./Там же. 1989. Т. 59. С. 571.
41. Кожушко Б. Н., Гуменюк А. В., Михайлоченко Н. К., Шокол В. А./Там же. 1980. Т. 50. С. 541.
42. Горбатенко В. И., Круглик Л. И., Самарай Л. И./Там же. 1973. Т. 43. С. 1043.
43. Горбатенко В. И., Самарай Л. И., Болдескул И. Е./Химия и применение фосфорорганических соединений: Тр. V конф./Под ред. М. И. Кабачника и др. М.: Наука, 1974. С. 56.
44. Фетюхин В. Н., Корецкий А. С., Горбатенко В. И., Самарай Л. И./Журн. орган. химии. 1977. Т. 13. С. 271.
45. Ulrich H., Tucker B./J. Org. Chem. 1968. V. 33. P. 2887.
46. Михайлоченко Н. К., Кожушко Б. Н., Шокол В. А./Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 548.
47. Шокол В. А., Михайлоченко Н. К./Там же. 1977. Т. 47. С. 75.
48. Шокол В. А., Кожушко Б. Н., Дорошенко В. В., Кирсанов А. В./Там же. 1973. Т. 43. С. 12.
49. Шокол В. А., Кожушко Б. Н./Там же. 1972. Т. 42. С. 2346.
50. Шокол В. А., Кожушко Б. Н./Там же. 1977. Т. 47. С. 321.
51. Дорошенко В. В., Кожушко Б. Н., Стукало Е. А., Шокол В. А./Там же. 1972. Т. 42. С. 484.

52. Дорошенко В. В., Стукало Е. А., Шокол В. А., Кожушко Б. Н./Там же. 1971. Т. 41. С. 2155.
53. Шокол В. А., Кожушко Б. Н., Гуменюк А. В./Там же. 1975. Т. 45. С. 1965.
54. Шокол В. А., Кожушко Б. Н., Кирсанов А. В./Там же. 1973. Т. 43. С. 544.
55. Кожушко Б. Н., Шокол В. А./Там же. 1988. Т. 58. С. 1516.
56. Ломакина А. В. Дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИОХ АН УССР, 1983. 179 с.
57. Кожушко Б. Н., Гуменюк А. В., Шокол В. А./Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. С. 2766.
58. Holtschmidt H., Degener E., Braun G. Пат. 1154106 ФРГ//РЖХим. 1965, 10Н118.
59. Holtschmidt H., Degener E., Braun G. Пат. 1307007 Франция//Ch. Zbl. 1965, 12-2711.
60. Holtschmidt H., Fischer P. Пат. 61225 Бельгия//C. A. 1962. V. 57, 1554.
61. Fischer P., Holtschmidt H., Oertel G., Braun G. Пат. 618027 Бельгия//C. A. 1963. V. 58, 6995.
62. Горбатенко В. И., Герцук М. Н., Самарай Л. И./Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. С. 2047.
63. Самарай Л. И., Горбатенко В. И., Фетюхин В. Н. и др./Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии фосфорорганических соединений. Л., 1982. С. 174.
64. Дорошенко В. В. Дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИОХ АН УССР, 1969. 161 с.
65. Кожушко Б. Н., Силина Е. Б., Поволоцкий М. И., Шокол В. А./Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 443.
66. Кожушко Б. Н., Силина Е. Б., Дорошенко В. В. и др./Там же. 1986. Т. 56. С. 1758.
67. Кожушко Б. Н., Михайлюченко Н. К., Силина Е. Б. и др./Там же. 1987. Т. 57. С. 1092.
68. Горбатенко В. И., Круглик Л. И., Самарай Л. И. А. с. 423803 СССР; Б. И. 1974. № 14. С. 83//РЖХим. 1976, 6О377.
69. Шокол В. А., Дорошенко В. В., Деркач Г. И./Журн. общ. химии. 1970. Т. 40. С. 1692.
70. Самарай Л. И., Горбатенко В. И., Круглик Л. И. и др./Там же. 1972. Т. 42. С. 1169.
71. Кожушко Б. Н., Гуменюк А. В., Палийчук Ю. А., Шокол В. А./Там же. 1977. Т. 47. С. 333.
72. Синица А. Д., Пархоменко Н. А., Марковский Л. Н./Там же. 1983. Т. 53. С. 354.
73. Кожушко Б. Н., Силина Е. Б., Гуменюк А. В. и др./Там же. 1980. Т. 50. С. 2210.
74. Губницкая Е. С., Семашко З. Т./Там же. 1975. Т. 45. С. 489.
75. Губницкая Е. С., Семашко З. Т./Там же. 1978. Т. 48. С. 2007.
76. Губницкая Е. С., Семашко З. Т./Тез. докл. Всесоюз. конф. «Синтез и механизм действия физиологически активных веществ». Одесса, 1976. С. 67.
77. Дорошенко В. В., Стукало Е. А., Кирсанов А. В./Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. С. 1645.
78. Дорошенко В. В., Стукало Е. А., Кирсанов А. В./Там же. 1974. Т. 44. С. 69.
79. Губницкая Е. С., Лосева И. М., Стукало Е. А./Хим.-фармацевт. журн. 1974. Т. 8. С. 13.
80. Кисиленко А. А., Егоров Ю. П., Стукало Е. А., Марковский Л. Н./Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. С. 1722.
81. Дорошенко В. В., Стукало Е. А., Марковский Л. Н./Там же. 1974. Т. 44. С. 2135.
82. Стукало Е. А., Дорошенко В. В., Марковский Л. Н./Там же. 1975. Т. 45. С. 2166.
83. Markowskij L. N., Stookalo E. A./Phosphorus. 1974. V. 4. P. 237.
84. Кутырев Г. А., Королев О. С., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н./Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 996.
85. Шокол В. А., Гамалея В. Ф., Молявко Л. И./Там же. 1974. Т. 44. С. 90.
86. Гамалея В. Ф., Шокол В. А./Там же. 1977. Т. 47. С. 2759.
87. Губницкая Е. С., Гамалея В. Ф., Шокол В. А./Там же. 1972. Т. 42. С. 2112.
88. Гамалея В. Ф., Молявко Л. И., Шокол В. А./Там же. 1976. Т. 46. С. 51.
89. Шокол В. А., Дорошенко В. В., Деркач Г. И./Там же. 1975. Т. 45. С. 1713.
90. Колодяжный О. И., Яковлев В. Н., Кухарчук В. П./Там же. 1980. Т. 50. С. 1418.
91. Baceiredo A., Bertrand G., Majoral J.-P. et al./J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 7065.
92. Мухачева О. А., Николаева В. Г., Яфарова Р. Л. и др./Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. С. 526.
93. Разумов Л. И., Исмагилов Р. К., Яфарова Р. Л., Тарзиволова Т. А./Там же. 1977. Т. 47. С. 41.
94. Мухачева О. А., Николаева В. Г., Разумов Л. И./Там же. 1971. Т. 41. С. 1873.
95. Губницкая Е. С., Золотарева Л. А., Семашко З. Т./Там же. 1976. Т. 46. С. 2233.
96. Фетюхин В. Н., Вовк М. В., Самарай Л. И./Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. С. 1420.
97. Бахитов М. И., Кузнецова Е. В., Миргазизова Р. А. А. с. 278690 СССР; Б. И. 1970. № 26. С. 24//РЖХим. 1971, 22Н124.
98. Бахитов М. И., Кузнецова Е. В., Миргазизова Р. А., Эмих Л. А./Синтез и физико-химия полимеров. Вып. 8/Под ред. Ю. С. Липатова и др. Киев: Наук. думка, 1971. С. 36.
99. Погодов Ю. Л., Бахитов М. И., Ратников Э. Н., Шаймарданова М. М./Журн. прикл. химии. 1972. Т. 45. С. 924.
100. Борисов Г., Троев К./Изв. Отд. хим. науки, Бълг. АН. 1972. Т. 5. С. 545.
101. Бахитов М. И., Обрядина М. Я., Кузнецова Е. В. А. с. 572465 СССР; Б. И. 1977. № 34. С. 55//РЖХим. 1978. 17Н158.
102. Wittmann H., Peteo F. A./Z. Naturforsch. 1974. B. 29b. S. 765; РЖХим. 1975, 12B1074.

103. Драч Б. С., Лобанов О. П., Ковалев В. А., Кирсанов А. В.//Докл. АН УССР. Сер. Б. 1978. С. 1102.
104. Драч Б. С., Лобанов О. П., Свиридов Э. П.//Химия и применение фосфорорганических соединений: Тр. Юбилейной VI конф./Под ред. А. В. Кирсанова и др. Киев: Наук. думка, 1981. С. 333.
105. Кухарь В. П., Кирсанов А. В., Кирсанова Н. А. А. с. 407889 СССР; Б. И. 1973. № 47. С. 81.//РЖХим. 1974, 23Н321.
106. Семений В. Я., Бойко А. П., Солодущенко Г. Ф. и др.//Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. С. 1251.
107. Fielding H. C., Pollack J. M. Пат. 923581 Великобритания//РЖХим. 1964. 18Н46.
108. Стукало Е. А., Дорошенко В. В., Марковский Л. Н.//Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. С. 1022.
109. Бахитов М. И., Зайнутдинова Л. Ш., Кузнецова Е. В., Клигман Ф. Л.//Синтез полиуретанов/Под ред. С. И. Омельченко и др. Киев: Наук. думка, 1981. С. 114.
110. Губницкая Е. С., Семашко З. Т., Горбатенко В. И.//Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. С. 2268.
111. Derkatsch G. I., Malowik W. W., Bodnartschuk N. D.//Z. Naturforsch. 1969. В. 24b. S. 139.
112. Боднарчук Н. Д., Маловик В. В., Деркач Г. И.//Журн. общ. химии. 1969. Т. 39. С. 1707.
113. Боднарчук Н. Д., Маловик В. В., Деркач Г. И.//Там же. 1970. Т. 40. С. 1210.
114. Горбатенко В. И., Лурье Л. Ф., Самарай Л. И.//Там же. 1977. Т. 47. С. 2388.
115. Arnold Z., Fiszer B.//Roczn. chem. 1969. Т. 43. S. 1443.
116. Kohler J. J. Пат. 3401214 США//РЖХим. 1970. 2Н762.
117. Arrington D. E.//J. Chem. Res. Synop. 1978. Р. 330; РЖХим. 1979. 15Ж364.
118. Кожушко Б. Н. Дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИОХ АН УССР, 1973. 161 с.
119. Fielding H. C., Pollack J. M., Rey N. H. Пат. 923583 Великобритания//С. А. 1964. V. 60, 2758.
120. Fefer C., Molis S. E., Hsu S. L., MacKnight W. J.//Macromolecules. 1984. V. 17. P. 1830.
121. Проценко Л. Д., Стукало Е. А., Трохименко И. С. и др. А. с. 476272 СССР; Б. И. 1975. № 25. С. 75.//РЖХим. 1977. 10080.
122. Трохименко И. С.//Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. С. 1039.
123. Проценко Л. Д., Кузьменко И. И., Скульская Н. Я. и др.//Тез. докл. Всесоюз. конф. «Синтез и механизм действия физиологически активных веществ». Одесса, 1976. С. 65.
124. Мартынюк А. П., Броварец В. С., Лобанов О. П., Драч Б. С.//Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 2186.
125. Штепанек А. С., Дорошенко В. В., Засорина В. А. и др.//Там же. 1974. Т. 44. С. 2130.
126. Штепанек А. С., Засорина В. А., Ткаченко Е. Н., Точилкина Л. М.//Химия и применение фосфорорганических соединений: Тр. V конф./Под ред. М. И. Кабачника и др. М.: Наука, 1974. С. 59.
127. Шокол В. А., Кожушко Б. Н., Колесников А. М.//Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. С. 2093.
128. Neidlein R., Friederich W.//Arch. Pharm. 1977. В. 310. S. 614; РЖХим. 1978. 7Ж326.
129. Горбатенко В. И., Мельниченко Н. В., Самарай Л. И.//Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. С. 1425.
130. Горбатенко В. И., Мельниченко Н. В., Самарай Л. И., Кирсанов А. В.//Тез. докл. VI Юбилейной конф. по химии фосфорорганических соединений, посвященной 100-летию со дня рождения академика А. Е. Арбузова. Киев, 1977. С. 94.
131. Фетюхин В. Н., Вовк М. В.//Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 1763.
132. Егоров Ю. П., Кисиленко А. А., Шокол В. А.//Журн. структур. химии. 1973. Т. 14. С. 240.
133. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
134. Holtschmidt H., Braun G. Пат. 1092190 ФРГ//РЖХим. 1963. 2T243.
135. Oertel G., Holtschmidt H. Пат. 1127583 ФРГ//РЖХим. 1964, 2C442.
136. Holtschmidt H., Spulak F., Müller E., Bayer O. Пат. 1131001 ФРГ//РЖХим. 1964, 21C376.
137. Oertel G., Holtschmidt H., Dollhausen M., Bock E. Пат. 1812965 ФРГ//РЖХим. 1976, 5T449.
138. Николаев В. И., Косточки А. В., Лазарев Р. А. А. с. 304260 СССР; Б. И. 1971. № 17. С. 86.//РЖХим. 1972, 10Ф306.
139. Накано Я., Накао К., Ханэда Т. и др. Пат. 53-33632 Япония//РЖХим. 1979. 19T295.
140. Протопопова Г. В., Рейдалова Л. И., Кожушко Б. Н. и др.//Физиологически активные вещества. Вып. 5/Под ред. П. С. Пелькиса и др. Киев: Наук. думка, 1973. С. 8.
141. Протопопова Г. В., Рейдалова Л. И., Губницкая Е. С. и др.//Физиологически активные вещества. Вып. 10/Под ред. П. С. Пелькиса и др. Киев: Наук. думка, 1978. С. 13.
142. Писько Г. Т., Гудэй О. В., Шокол В. А. и др.//Физиологически активные вещества. Вып. 17//Под ред. П. С. Пелькиса и др. Киев: Наук. думка, 1985. С. 39.
143. Кухарь В. П., Солоденко В. А.//Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 1504.