

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 сульфонилизотиоцианатов.

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

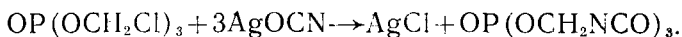
Алкил- и арилизоцианаты известны более ста лет. Первые представители фосфорсодержащих органических изоцианатов были синтезированы лишь в 1956 г. [1]. За последние годы получено значительное количество новых типов алкил- и арилизоцианатов, содержащих один или несколько атомов фосфора в молекуле, и изучены некоторые их свойства. В 1973 г. напечатан краткий обзор по фосфорсодержащим алкил-, арил-, ацил- и сульфонилизотиоцианатам, 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 *трис*-(хлорметил)фосфата с циановокислым серебром в бензоле образуется *трис*-(изоцианатометил)фосфат [3]:

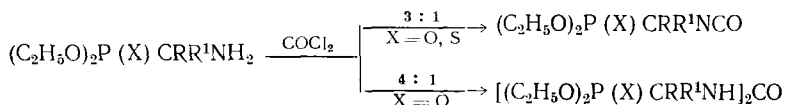


Диэтиловый эфир 1,2,2,2-тетрахлорэтиламида фосфорной кислоты реагирует с цианатом серебра по аналогичной схеме, но выделить в чистом виде образующийся диэтиловый эфир 1-изоцианато-2,2,2-трихлорэтиламида фосфорной кислоты не удается [4].

б) Фосгенирование фосфорсодержащих аминов и N-фосфорилированных амидинов

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

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



$X=O$: $R=R^1=CH_3$ или $R=H$, $R^1=C_6H_5$; $X=S$: $R=R^1=CH_3$.

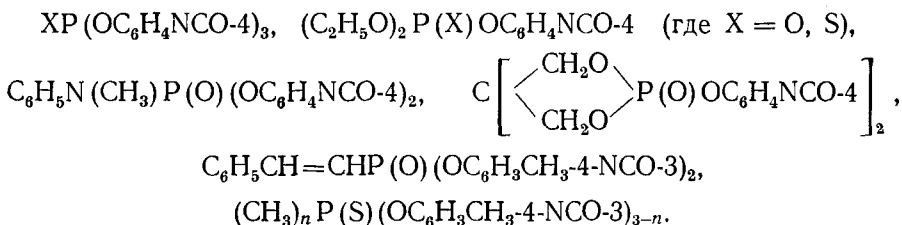
Необходимые для этих синтезов диэфиры аминокислот и тиофосфоновых кислот получают из диалкилфосфитов (или диалкилтиофосфитов), альдегидов (или кетонов) и аммиака [5—7]:



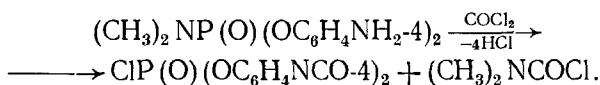
Аналогично реагируют с фосгеном эфиры α -(диалкоксифосфорил)аминокислоты [8] с образованием соответствующих изоцианатов [9].

При действии фосгена на (S) (—)- α -(диэтоксифосфорил)бензиламин [10—12] в присутствии пиридина был синтезирован первый представитель оптически активных α -фосфорилированных органических изоцианатов — (S) (+)- α -(диэтоксифосфорил)бензилизоцианат ($[\alpha]_D^{20} + 35,5^\circ$, $c=2$, CCl_4) [12—14].

При взаимодействии аминоарилэфиров фосфорной, тиофосфорной, фосфоновых, тиофосфоновых и тиофосфиновых кислот с фосгеном в инертных органических растворителях при 50—120°С получают изоцианатоарилэфир соответствующих кислот фосфора [15—23]:



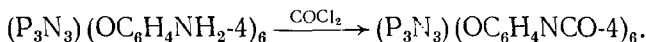
При действии фосгена на *O,O'*-бис-(4-аминофенил)-*N,N*-диметиламидофосфат наряду с фосгенированием аминогруппы происходит разрыв связи $P-N$ и образуется *O,O'*-бис-(4-изоцианатофенил)хлорфосфат [20]:



При взаимодействии фосгена с аминоарилэфирами фосфористой кислоты разрывается $P-O$ -связь и изоцианатоарилфосфиты не образуются [20].

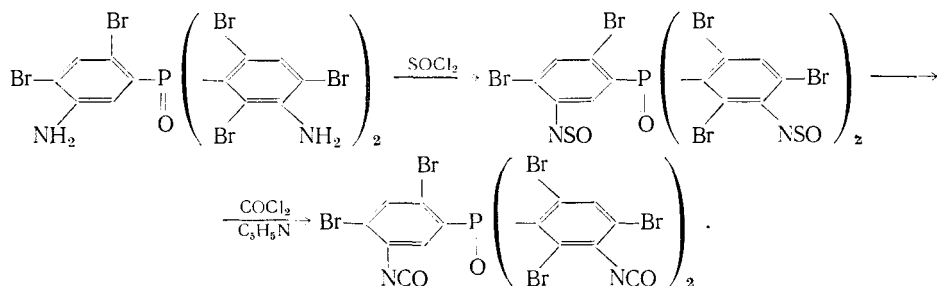
Аминоарилэфир кислот фосфора получают восстановлением соответствующих нитроарилэфиров, взаимодействием хлорангидридов кислот фосфора с аминофенолами или окислением аминоарилфосфитов [16—18, 20, 24, 25]. *трис-п*-Нитрофениловый эфир фосфорной кислоты получается нитрованием трифенилфосфата. Нитрофениловые эфиры других кислот фосфора получают взаимодействием хлорангидридов кислот фосфора с нитрофенолами [17, 18, 20, 24].

Фосгенированием гекса-(4-аминофенокс)трифосфонитрила синтезирован гекса-(4-изоцианатофенокс)трифосфонитрил [26]:



Описано превращение окисей аминоарилфосфинов в окиси изоцианатоарилфосфинов путем фосгенирования промежуточно образующихся

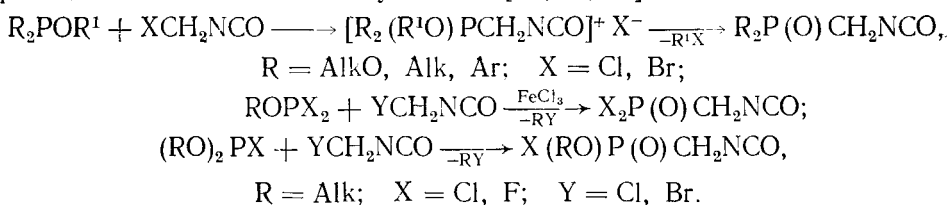
—N=S=O-соединений [27]:



При кипячении N-(дифеноксифосфорил)бензамидина с фосгеном получается N-(дифеноксифосфорил)иминобензоилизоцианат $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}[\text{=NP}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]\text{NCO}$ [28].

в) Взаимодействие галогеналкилизотиоцианатов с алкиловыми эфирами кислот трехвалентного фосфора

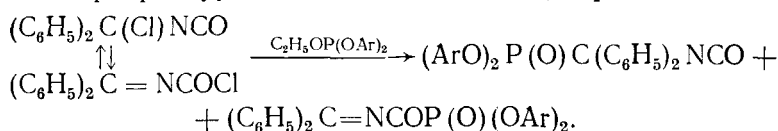
Триалкилфосфиты и алкилфосфиниты реагируют с хлорметилизоцианатом при -20°C по схеме перегруппировки Арбузова с образованием диалкокси-, диалкил- или диарилфосфорилметилизоцианатов [29—32]. При взаимодействии хлорметилизоцианата с алкилди-хлор-, алкилди-фтор-, диалкилхлор- и диалкилфторфосфитами получаются дигалоген-фосфорил- и алкоксигалогенфосфорилметилизоцианаты. Реакции с диалкилгалогенфосфитами идут как в присутствии каталитических количеств FeCl_3 , так и без него, а с алкилдигалогенфосфитами — только в присутствии катализатора [30, 32—35]. Аналогично реагирует с триалкил-, диалкилгалоген- и алкилдигалогенфосфитами и бромметилизоцианат, но реакция идет в более мягких условиях [14, 35, 36]:



α,β -Дихлор- и α,β -дибромэтилизоцианаты при реакции с триалкил-, диалкилгалоген- и алкилдигалогенфосфитами образуют только α -фосфорилированные β -хлор или β -бромэтилизоцианаты. Реакция с алкилдигалогенфосфитами идет только в присутствии катализаторов. Атомы галогена в β -положении этих изоцианатов значительно менее подвижны и в реакцию не вступают [14, 35, 37—40].

α -Хлорбензилизотиоцианат вступает во взаимодействие с триалкил-, диалкилгалоген- и алкилдигалогенфосфитами аналогично хлорметилизоцианату, однако в немного более жестких условиях [14, 35, 41].

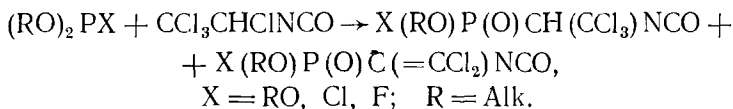
Дифенилхлорметилизоцианат существует в виде таутомерной смеси с N-хлоркарбонилдифенилкетимином и при взаимодействии с этилдиарилфосфитами дает в примерно равных количествах два изомерных продукта — α -(диарилфосфорил)дифенилметилизоцианат и N-бензгидридиленамид фосфонмуравьиной кислоты [14, 42, 43]:



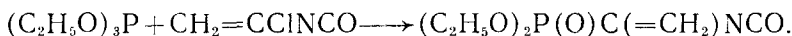
В отличие от дифенилхлорметилизоцианата 1-хлор-1-фенил-2,2,2-трифторэтилизоцианат существует только в изоцианатной форме и при реакции с триэтилфосфитом дает только изоцианат [44]:



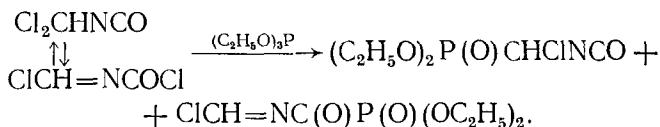
Сообщалось [45], что при взаимодействии 1,2,2,2-тетрахлорэтилизоцианата с триэтилфосфитом в четыреххлористом углероде с хорошим выходом получается 1-(диэтоксифосфорил)-2,2,2-трихлорэтилизоцианат. Позже было установлено, что при реакции этого изоцианата с триалкил- и диалкилгалогенфосфитами образуется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



Так же как и α -хлоралкилизеоцианаты вступает в реакцию Арбузова с триэтилфосфитом неопредельный α -хлорвинилизоцианат, однако реакция идет в более жестких условиях [47]:



Дихлор- и трихлорметилизоцианаты также легко реагируют с триалкил-, диалкилгалоген- и алкилдигалогенфосфитами 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 триалкилфосфитом нуклеофильная атака атома фосфора 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:

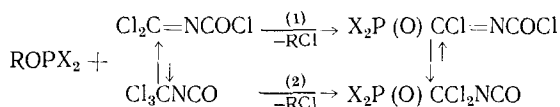


Реакция дихлорметилизоцианата с 2 молями триэтилфосфита приводит к образованию *бис*-фосфорилированного метилизоцианата $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})]_2\text{CHNCO}$ [32, 48].

Диэтилфторфосфит 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].

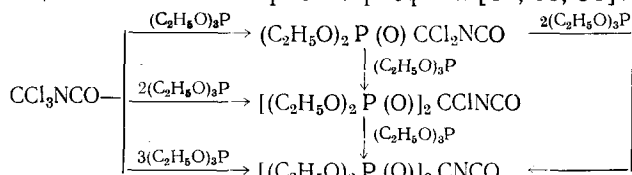
При реакции дихлорметилизоцианата с диэтилхлорфосфитом получается этоксихлорфосфорилхлорметилизоцианат; при этом заменить второй атом хлора на фосфорильную группировку не удастся [32, 35, 50]. С алкилдихлор- и алкилдифторфосфитами дихлорметилизоцианат реагирует аналогично хлорметилизоцианату, образуя дигалогенфосфорилхлорметилизоцианаты [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 алкилдигалогенфосфитами в присутствии каталитических количеств FeCl_3 получают дигалогенфосфорилдихлорметилизоцианаты, образование которых можно представить двумя схемами [32, 52, 53].

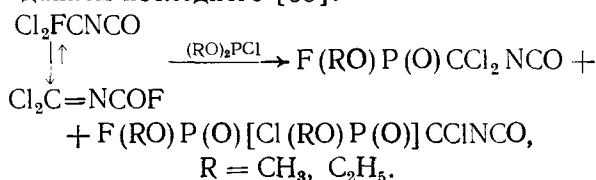


С диэтилхлорфосфитом трихлорметилизоцианат в зависимости от соотношения реагирующих веществ (1:1 или 2:1) образует смесь моно- и *бис*-фосфорилированных хлорметилизоцианатов или только *бис*-фосфорилированный хлорметилизоцианат [32, 35, 53]. При взаимодействии диэтилфторфосфита с трихлорметилизоцианатом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

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

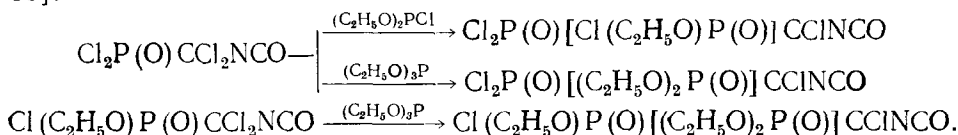


Интересно реагирует с диалкилхлорфосфитами дихлорфторметилизоцианат, существующий в основном в виде фторангидрида N-(дихлорметил)карбаминовой кислоты (1:14). Вместо образования ожидаемых, как и в случае реакции с трихлорметилизоцианатом, алкоксихлорфосфорилхлорфторметилизоцианата и *бис*-(алкоксихлорфосфорил)фторметилизоцианата,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

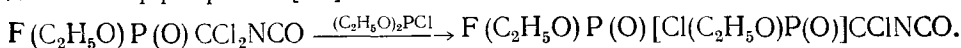


Трибромметилизоцианат реагирует с триалкил-, диалкилгалоген- и алкилдигалогенфосфитами аналогично трихлорметилизоцианату. Однако в чистом виде удалось выделить только дихлорфосфорилдибромметилизоцианата $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CBr}_2\text{NCO}$, *трис*-(диэтоксифосфорил) метилизоцианат $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})]_3\text{CNCO}$ и дифторфосфорилдибромметилизоцианат $\text{F}_2\text{P}(\text{O})\text{CBr}_2\text{NCO}$, с примесью исходного Br_3CNCO [40].

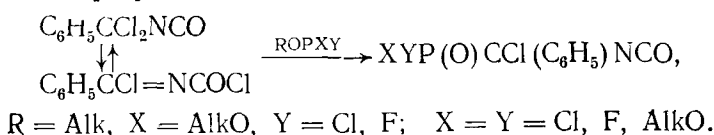
Дихлорфосфорил- и этоксифторфосфорилдихлорметилизоцианаты также реагируют с 1 молем диэтилхлор- или триэтилфосфита с образованием смешанных *бис*-фосфорилированных хлорметилизоцианатов [32, 53]:



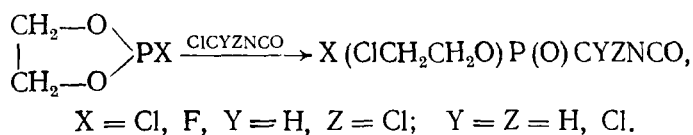
Аналогично реагирует этоксифторфосфорилдихлорметилизоцианат с диэтилхлорфосфитом [55]:



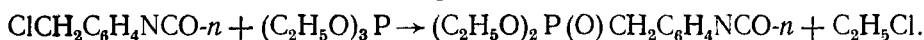
α, α -Дихлорбензилизотиоцианат реагирует с эфирами и эфирогалогенидами кислот трехвалентного фосфора подобно α -хлорбензилизотиоцианату с образованием α -фосфорилированных α -хлорбензилизотиоцианатов. Реакция α, α -дихлорбензилизотиоцианата с двумя (или более) молями алкилдихлор- или алкилдифторфосфита 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]:

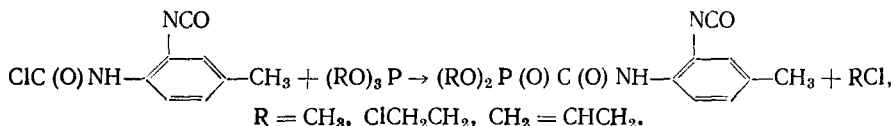


В отличие от α -хлоралкилизотиоцианатов *n*-хлорметилфенилизотиоцианат реагирует с триэтилфосфитом в более жестких условиях (150—160° C) без растворителя, и *n*-(диэтоксифосфорилметил)фенилизотиоцианат получается с невысоким выходом [30, 31]:

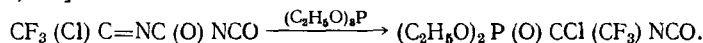


1-Хлорметил- и 1-бромметил-2,4-диизотиоцианатобензолы и бис-(4-изотиоцианатофенил)хлорметан также реагируют с триалкилфосфитами по схеме перегруппировки Арбузова, но выделить соответствующие изотиоцианаты не удастся, так как они, вероятно, полимеризуются в присутствии триалкилфосфитов [20, 58, 59].

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

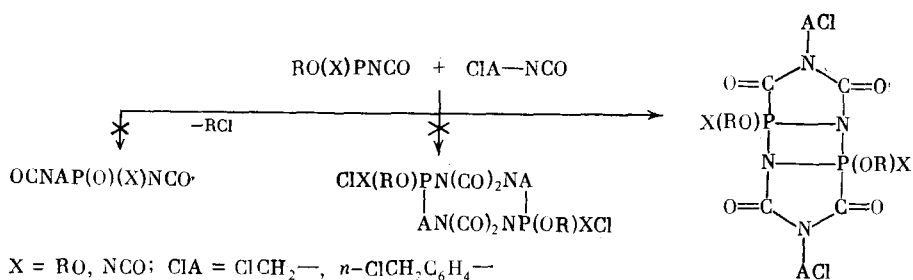


При взаимодействии триэтилфосфита с *N*-(1-хлор-2,2,2-трифторэтилиден)карбамоилизоцианатом отщепляется не атом хлора, а изотиоцианатная группа и образуется 1-(диэтоксифосфорил)-1-хлор-2,2,2-трифторэтилизотиоцианат [62, 63]:



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

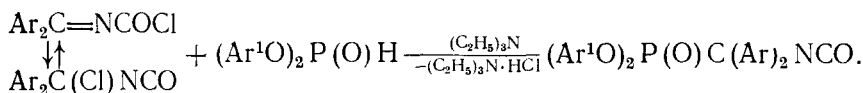
Хлорметилизоцианат и *n*-хлорметилфенилизотиоцианат также вступают во взаимодействие с диалкилизотиоцианато- и алкилдиизотиоцианатофосфитами, однако продукты перегруппировки Арбузова не получают. Ранее предполагалось, что образуются квазифосфониевые соединения димерного строения [29, 30, 64]. Позже было установлено, что в результате этой реакции получают трициклические производные 1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -диазадифосфетидина [14, 65—67]:



г) Реакция диарилфосфитов с α -хлоралкилизотиоцианатами

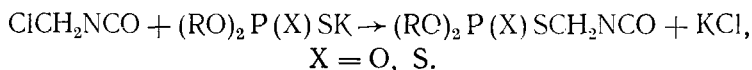
Диарилфосфиты легко реагируют с таутомерной смесью диарилхлорметилизоцианата и *N*-хлоркарбонилдиарилкетимина в присутствии триэтиламина с образованием диароксифосфорилдиарилметилизоцианатов

[42, 43, 68]:



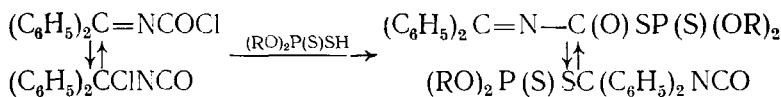
д) Реакция хлоралкилизотиоцианатов с тиофосфорными кислотами

Хлорметилизотиоцианат реагирует с калиевыми солями О,О'-диалкил-тиофосфорных и О,О'-диалкилдитиофосфорных кислот с образованием соответствующих фосфорилированных изотиоцианатов [29, 69]:



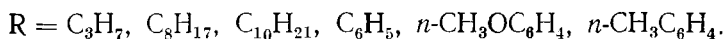
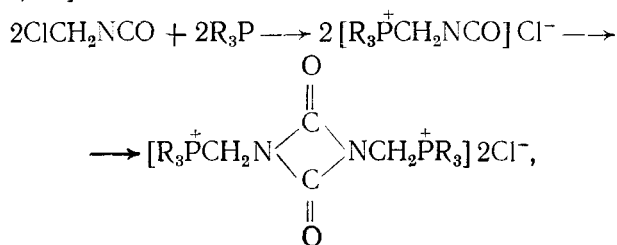
Аналогично реагирует 1-хлор-1-фенил-2,2,2-трифторэтилизоцианат с О,О'-диизопропилдитиофосфорной кислотой [44].

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



е) Реакция α-галогеналкилизотиоцианатов с триалкил- и триарилфосфинами

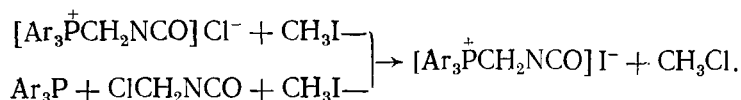
Триалкил- и триарилфосфины очень легко реагируют с хлорметилизоцианатом в инертных растворителях с образованием триалкил- или триарил(изоцианатометил)фосфонийхлоридов. В зависимости от строения исходных третичных фосфинов, а также условий проведения реакций и выделения продуктов взаимодействия, удается 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]:



Аналогично реагируют с трифенилфосфином бромметилизоцианат [36] и α-хлорбензилизотиоцианат [41, 72] с образованием трифенил(изоцианатометил)фосфонийбромидов и трифенил(α-изоцианатобензил)фосфонийхлоридов.

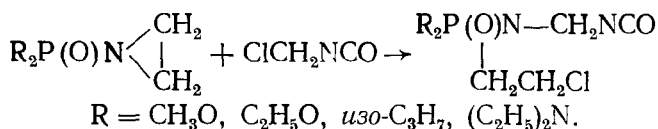
Синтезировать по этому методу триарил(изоцианатометил)фосфониййодиды не удалось, так как необходимый для их синтеза иодметилизоцианат до настоящего времени не получен. Попытки получить иодметилизоцианат показали, что он очень неустойчив и разлагается во время образования с обильным выделением свободного иода. Для синтеза триарил(изоцианатометил)фосфониййодидов был применен другой метод: при нагревании триарил(изоцианатометил)фосфонийхлоридов с иодистым метилом в хлористом метиле (45—60° С, 1—2 ч) происходит обмен

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



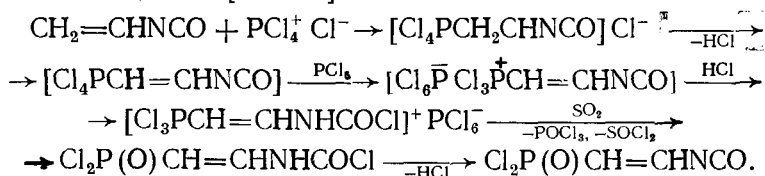
ж) Реакция N-фосфорилированных азиридинов с хлорметилизоцианатом

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

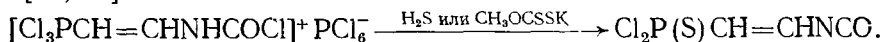


з) Реакция пятихлористого фосфора с винилизоцианатами

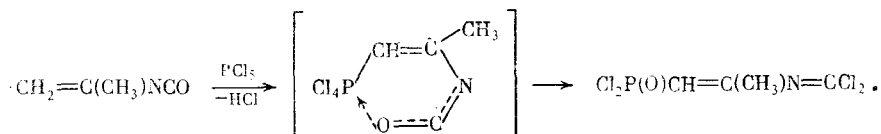
Винилизоцианат реагирует с пятихлористым фосфором в соотношении 1:2 с образованием гексахлорфосфата 2-(N-хлоркарбониламино)винилтрихлорфосфония, при обработке которого двуокисью серы получается хлорангидрид 2-(дихлорфосфорил)винилкарбаминовой кислоты. Последний при нагревании в вакууме или при обработке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



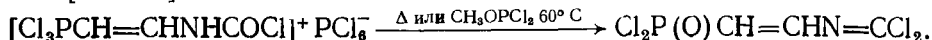
При обработке гексахлорфосфата 2-(N-хлоркарбониламино)винилтрихлорфосфония избытком сероводорода или рассчитанным количеством ксантогената калия получается 2-(дихлортиофосфорил)винилизоцианат [78, 79]:



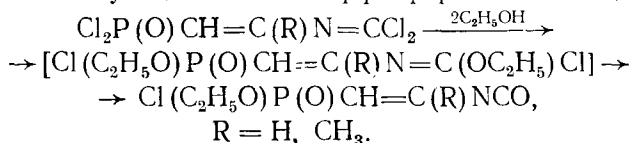
В отличие от винилизоцианата 1-метилвинилизоцианат реагирует с пятихлористым фосфором при соотношении реагентов 1:1, образуя дихлорангидрид N-[2-(дихлорфосфорил)-1-метилвинил]иминоугольной кислоты [80, 81]:



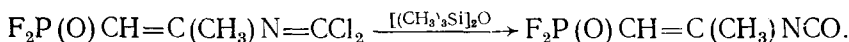
Следует отметить, что аналогичный дихлорангидрид получается при кипячении гексахлорфосфата 2-(N-хлоркарбониламино)винилтрихлорфосфония в бензоле или при обработке его метилдихлорфосфитом при 60° С [80—82]:



При действии 2 молей этилового спирта на эти дихлорангидриды получают соответствующие этоксихлорфосфорилвинилизоцианаты [81]:

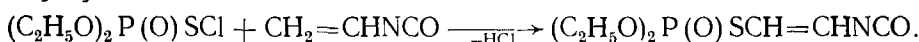


При взаимодействии дихлорангидрида N-[2-(дифторфосфорил)-1-метилвинил]иминоугольной кислоты с гексаметилдисилоксаном получается дифторфосфорилвинилизоцианат [83]:

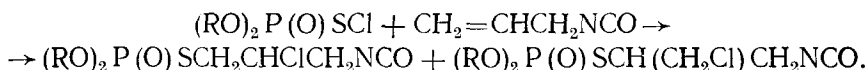


и) Реакция диалкоксифосфорилсульфенилхлоридов с винил- и аллилизотиоцианатами

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

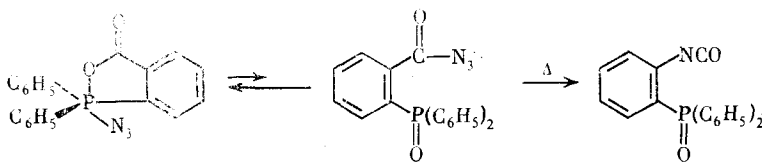
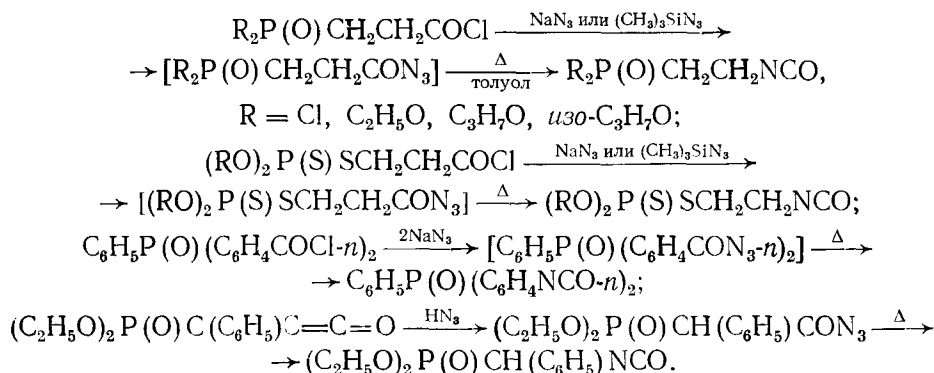


Диалкоксифосфорилсульфенилхлорид легко присоединяется по двойной связи С=С аллилизотиоцианата в двух направлениях с образованием смеси двух изоцианатов в соотношении 3 : 1 [84]:



к) Термическое разложение азидов фосфорсодержащих карбоновых кислот

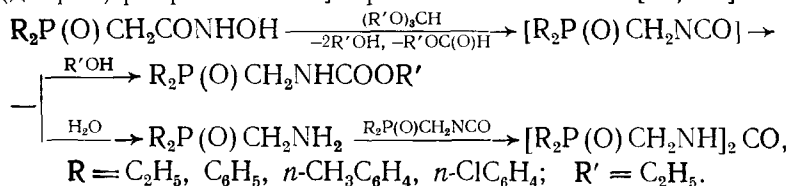
С помощью перегруппировки Курциуса термическим разложением азидов фосфорсодержащих карбоновых кислот жирного и ароматического рядов в толуоле или без растворителя получены соответствующие фосфорсодержащие алкил- и арилизоцианаты [32, 85—90]:



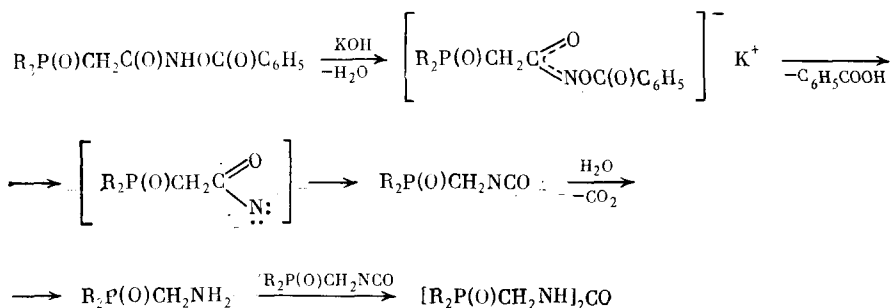
При кипячении фосфорсодержащих азидов алифатических или ароматических карбоновых кислот в абсолютном спирте выделяется азот и образуются изоцианаты, которые сразу же присоединяют спирты и превращаются в соответствующие уретаны $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOOC}_2\text{H}_5)_2$,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

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

При нагревании диалкил- и диарилфосфинилгидроксамовых кислот с избытком триэтилортоформиата 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]:



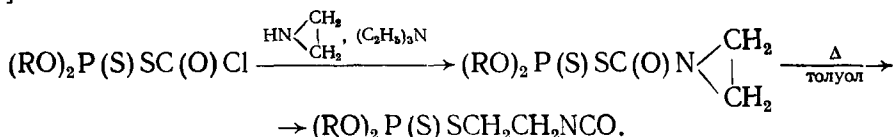
О-Бензоилпроизводные диарилфосфинилацетогидроксамовых кислот при нагревании в водно-щелочном растворе также подвергаются перегруппировке Лоссена с образованием фосфорилированных метилизоцианатов, которые превращаются в симметричные N,N'-бис-(диарилфосфинилметил)мочевины [92, 94]:



R = C₆H₅, n-CH₃C₆H₄, n-ClC₆H₄

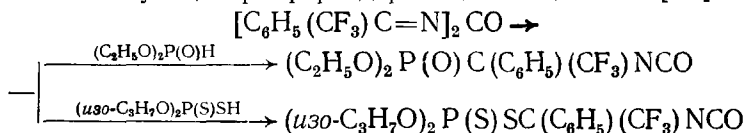
м) Изомеризация О,О'-диалкил-S-(этилениминокарбонил)дитиофосфатов

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



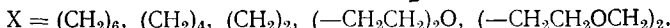
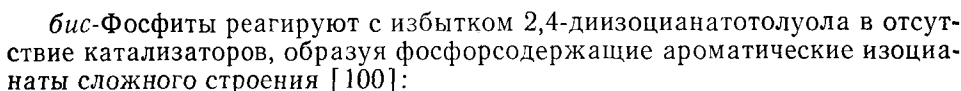
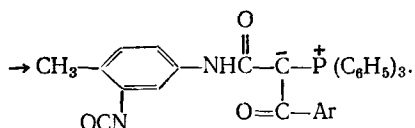
н) Реакция N,N'-бис-(алкилиден)мочевин с диалкилфосфитами и диалкилдитиофосфорными кислотами

При кипячении N,N'-бис-(1-фенил-2,2,2-трифторэтилиден)мочевины с диэтилфосфитом или О,О'-диизопропилдитиофосфатом в бензоле получают соответствующие фосфорсодержащие изоцианаты [96]:

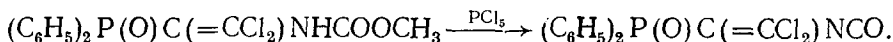
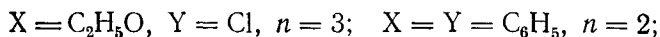


о) Присоединение фосфорных соединений, содержащих подвижные атомы водорода к 2,4-диизоцианатотолуолу

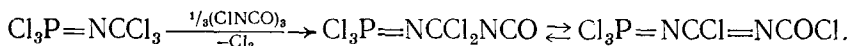
2,4-Диизоцианатотолуол легко присоединяет 1 моль диалкилфосфита [97—99]:


$$\text{XP}(\text{CH}_2\text{OH})_3 + \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NCO})_{2-2,4} \rightarrow \text{XP}[\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_3\text{NCO}-3-\text{CH}_3-4]_3, \text{X}=\text{O} \text{ или неподеленная пара электронов.}$$
$$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NCO})_2\cdot 2,4 + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ar} \text{Br}^- \xrightarrow[-\text{R}_3\text{N}\cdot\text{HBr}]{\text{R}_3\text{N}}$$


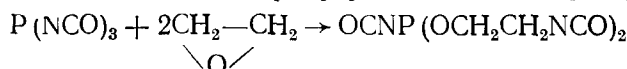
При нагревании метиловых эфиров N-[1-(диэтоксифосфорил)]-, N-(1-этоксифенилфосфонил)- и N-[1-(дифенилфосфинил)]-2,2-дихлорвинилкарбаминовых кислот с пятихлористым фосфором получают соответствующие 1-фосфорилированные 2,2-дихлорвинилизоцианаты [103, 104]:



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]:

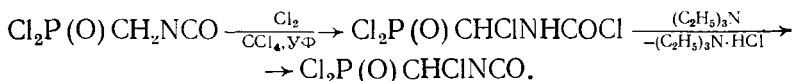


При взаимодействии окиси этилена с триизоцианатофосфитом в присутствии каталитических количеств третичного амина получается изоцианат *O,O'*-бис-(2-изоцианатоэтил)фосфористой кислоты [107]:

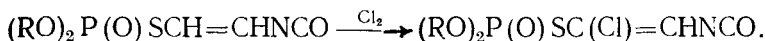


т) Галогенирование фосфорсодержащих алкил- и
винилизоцианатов

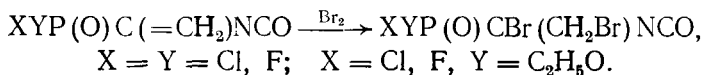
При хлорировании дихлорфосфорилметилизоцианата рассчитанным количеством хлора в четыреххлористом углероде при УФ-освещении образуется хлорангидрид N-(дихлорфосфорилхлорметил) карбаминовой кислоты, обработка которого триэтиламиноом приводит к дихлорфосфорилхлорметилизоцианату [51]:



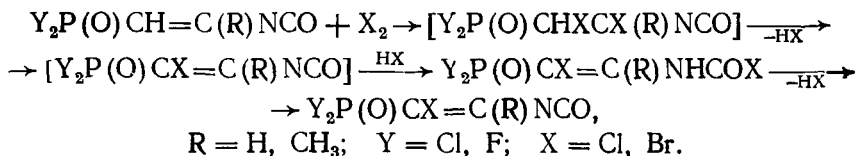
2-[S-(Диэтоксифосфорил)тио]винилизоцианат реагирует с эквимольным количеством хлора в четыреххлористом углероде (20° С, 20 ч) с образованием 2-[S-(диэтоксифосфорил)тио]-2-хлорвинилизоцианата [77]:



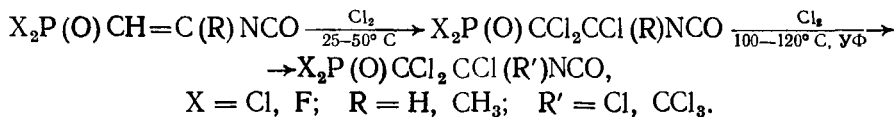
1-(Дигалогенфосфорил)- и 1-(алкоксигалогенфосфорил)винилизоцианат легко присоединяют бром по двойной связи [14, 40]:



При реакции 2-(дихлорфосфорил)- и 2-(дифторфосфорил)алкенил-изоцианатов с эквимольным количеством хлора или брома при 0°С получаются галогенангидриды N-[2-дихлор(дифтор)фосфорил-2-галогеналкенил]карбаминновых кислот, которые при нагревании в вакууме легко отщепляют галогеноводород, превращаясь в 2-(дихлорфосфорил)- или 2-(дифторфосфорил)-2-галогеналкенилизоцианаты [108]:

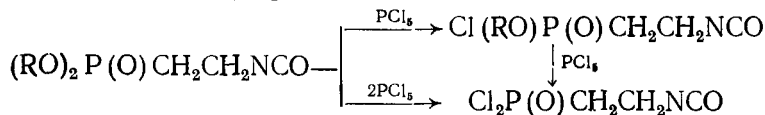


С избытком хлора 2-(дигалогенфосфорил) алкенилизоцианаты реагируют по следующей схеме [108]:



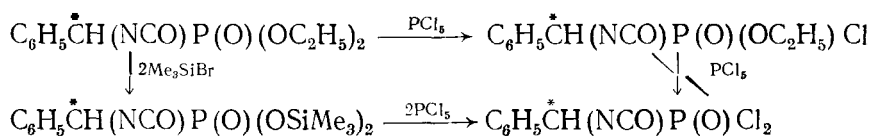
у) Действие пятихлористого фосфора на β -(диалкоксифосфорил)- и β -(алкоксихлорфосфорил) алкилизоцианаты

β -(Диалкоксифосфорил)этилизоцианаты реагируют с эквимольным количеством пятихлористого фосфора при комнатной температуре в четыреххлористом углероде с образованием β -(алкоксихлорфосфорил)этилизоцианатов. При действии 2 молей пятихлористого фосфора на β -(диалкоксифосфорил)этилизоцианаты или 1 моля пятихлористого фосфора на β -(алкоксихлорфосфорил)этилизоцианаты получают β -(дихлорфосфорил)этилизоцианаты [86]:



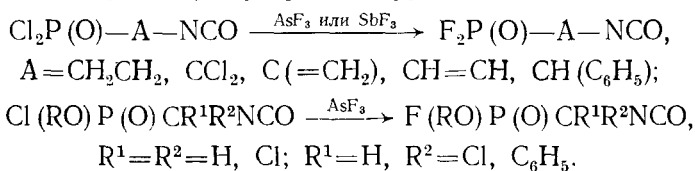
При обработке 1 молем пятихлористого фосфора (S)(+)- α -(диэтоксифосфорил)бензилизоцианат превращается в (S)(+)- α -(этоксихлорфосфорил)бензилизоцианат. Получить оптически активный α -(дихлорфосфорил)бензилизоцианат при действии пятихлористого фосфора на выше-

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

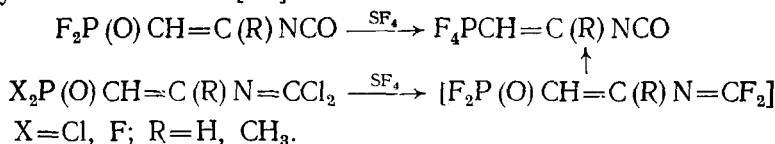


ф) Фторирование дигалогенфосфорилалкил-, дигалогенфосфорилалкенилизоцианатов и алкоксихлорфосфорилалкилизотиоцианатов

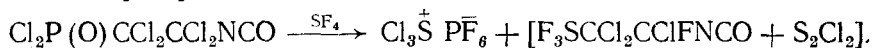
Дихлорфосфорилалкил-, дихлорфосфорилалкенилизоцианаты и алкоксихлорфосфорилалкилизотиоцианаты фторируются трехфтористым мышьяком [12—14, 57, 86] или трехфтористой сурьмой [37, 38, 53, 83]:



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

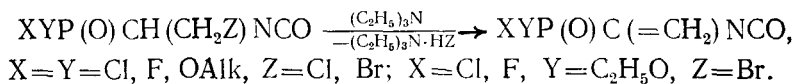


Следует отметить, что при реакции 2-дихлорфосфорилперхлорэтил-изоцианата с четырехфтористой серой получить 2-изоцианатоперхлорэтилтетрафторфосфоран не удастся, так как происходит расщепление связи P—C [108]:

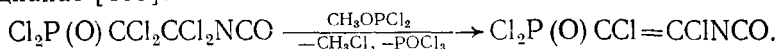


х) Отщепление хлора, хлористого или бромистого водорода от фосфорилированных галогеналкилизотиоцианатов

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

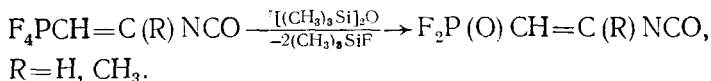


При обработке триэтиламином 1-(дихлорфосфорил)-1,2-дибромэтил-изоцианата получается E-1-(дихлорфосфорил)-2-бромвинилизоцианат [14, 40]. При нагревании 2-(дихлорфосфорил)тетрахлорэтил-изоцианата с метилдихлорфосфитом образуется 2-(дихлорфосфорил)-1,2-дихлорвинилизоцианат [108]:



ц) Реакция 2-изоцианатоалкенилтетрафторфосфоранов с гексаметилдисилоксаном

При нагревании 2-изоцианатоалкенилтетрафторфосфоранов с гексаметилдисилоксаном получают 2-(дифторфосфорил)алкенилизотиоцианаты [83]:



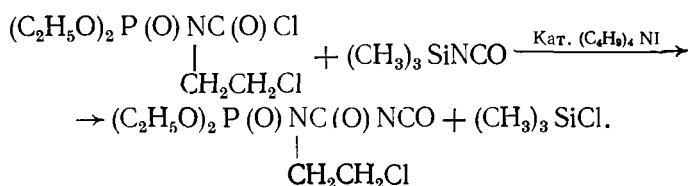
ч) Циклополимеризация диизоцианатов
в присутствии триалкилфосфитов

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

2. Фосфорсодержащие ацилизоцианаты

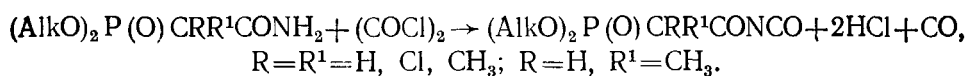
а) Реакция хлорангидрида N-(диэтоксифосфорил)-N-(2-хлорэтил) карбаминовой кислоты с триметилсилилизоцианатом

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]:

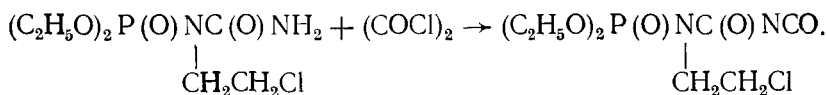


б) Реакция амидов диалкоксифосфорилкарбоновых кислот и N-фосфорилированных мочеви́н с хлористым оксали́лом

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

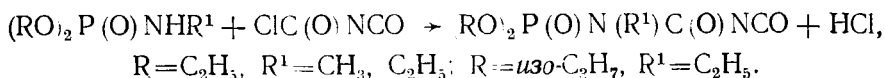


Аналогично реагирует N-(диэтоксифосфорил)-N-(2-хлорэтил) мочеви́на [110]:



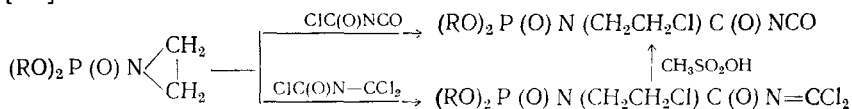
в) Действие хлоркарбонилизоцианата на N-алкиламиды
O,O'-диалкилфосфорных кислот

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



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

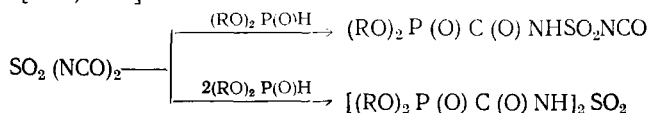
При действии хлорангидрида изоцианатоугольной кислоты на этиленамиды O,O'-диалкилфосфорных кислот происходит раскрытие этилениминного цикла с образованием N-(диалкоксифосфорил)-N-(2-хлорэтил)карбамоилизоцианатов [76, 110], которые также получают при действии хлорангидрида дихлорметиленкарбаминновой кислоты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



3. Фосфорсодержащие сульфоилизоцианаты

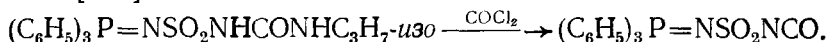
а) Присоединение диалкилфосфитов к диизоцианату серной кислоты

Один моль диалкилфосфита присоединяется в эфирном растворе при 0° С по одной изоцианатной группе диизоцианата серной кислоты с образованием соответствующего сульфоилизоцианата [115]. С избытком диалкилфосфита образуются продукты присоединения по обоим 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]:

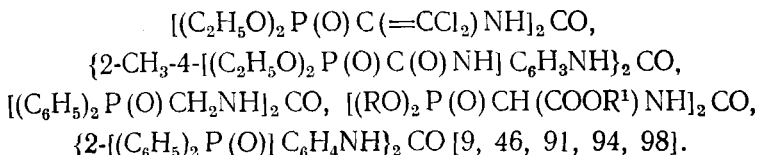


III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

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.

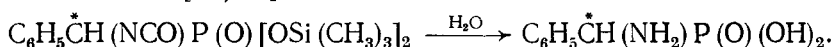
1. Реакция с водой

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

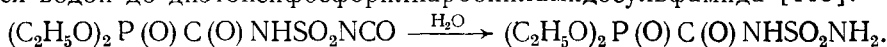


При действии влаги воздуха или рассчитанного количества воды в эфире на α -(диэтоксифосфорил)бензилизоцианат [рацемат или (S) (+)-энантиомер] получают рацемическую или (SS) (—)-N,N'-бис-[α -(диэтоксифосфорил)бензил]мочевина [12].

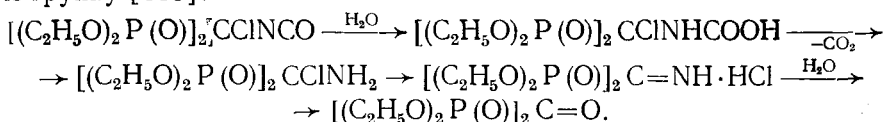
При обработке избытком воды (S) (+)- α -[бис-(триметилсилиокси)фосфорил]бензилизоцианата получается (S) (—)- α -аминобензилфосфоновая кислота [12, 56]:



Диэтоксифосфорилкарбониламидосульфоилизоцианат гидролизуетс я водой до диэтоксифосфорилкарбониламидосульфида [115]:



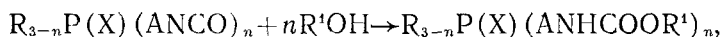
При взаимодействии бис-(диэтоксифосфорил)хлорметилизотиоцианата с 2 молями воды в ацетоне образуется соединение, содержащее карбонильную группу [118]:



В отличие от моно- и бис-фосфорилированных алкилизотиоцианатов, трис-(диэтоксифосфорил)метилизотиоцианат 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 неуставленного строения [118].

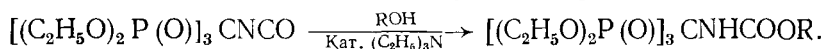
2. Реакция со спиртами и фенолами

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.

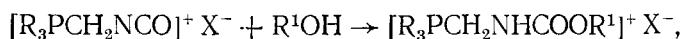


$n = 1 \div 3$; X = O, S; A — различные мостиковые группы (см. способы получения).

Следует отметить, что трис-(диэтоксифосфорил)метилизотиоцианат не вступает в реакцию при 20° С 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]:

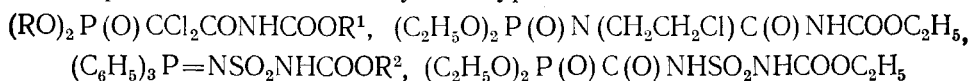


Триалкил- и триарил(изоцианатометил)фосфонийгалогениды легко присоединяют спирты по изоцианатной группе. Фенолы присоединяются только в присутствии каталитических количеств третичного амина [36, 71, 73].



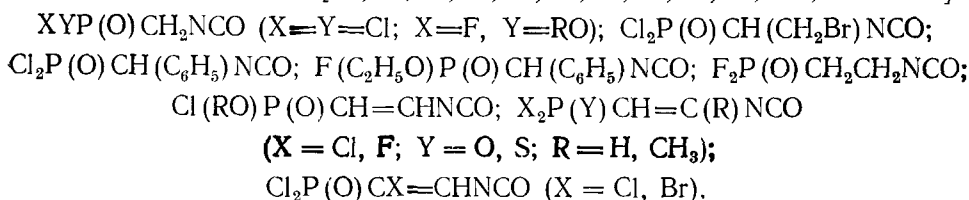
R, R' = Alk, Ar; X = Cl, Br, I.

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



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

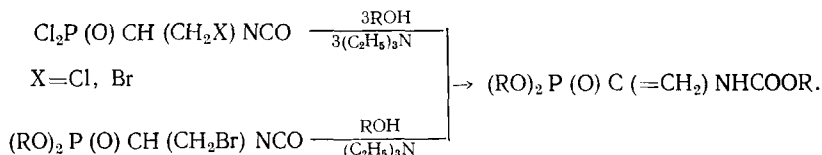
Дигалоген- и алкоксигалогенфосфорилзамещенные алкил- и алкенил-изоцианаты имеют два реакционных центра — атом углерода изоцианатной группы и атом фосфора. В зависимости от строения фосфорилированного изоцианата, реагирующего с ним спирта, растворимости образующегося продукта, условий проведения реакции и т. д., при взаимодействии с эквимольным количеством спирта реагирует или только изоцианатная группа, или одновременно с присоединением идет замещение атома галогена у фосфора на алкоксигруппу. 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]:



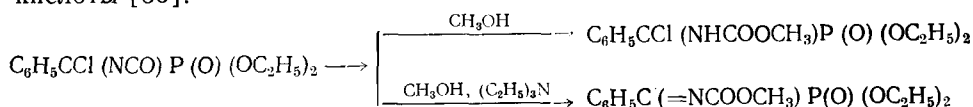
Получить продукты присоединения 1 моля первичного спирта только по изоцианатной группе дифторфосфорилметил-, алкоксихлорфосфорилметил-, 2-(дихлорфосфорил)этил-, 1-(дихлорфосфорил)винил-, α -(дифторфосфорил)бензил- и α -(алкоксихлорфосфорил)бензилизоцианатов не удается [30, 34, 38, 40, 41, 64, 86]. Однако при реакции третичного бутилового спирта с 1-(дихлорфосфорил)винилизоцианатом получается уретан $Cl_2P(O)C(=CH_2)NHCOOC(CH_3)_3$ [38].

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

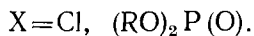
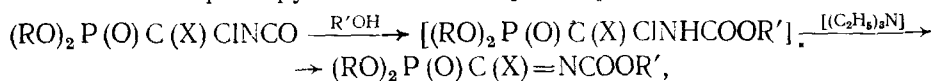
При реакции 1-дихлорфосфорил-2-хлор(бром)этилизоцианатов с избытком спирта в присутствии триэтиламина наряду с присоединением спирта по изоцианатной группе и заменой атома хлора у фосфора отщепляется хлористый (или бромистый) водород с образованием алкилового эфира N-(1-диалкоксифосфорилвинил)карбаминовой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



α -(Диалкоксифосфорил)- α -хлорбензилизоцианат имеет два реакционных центра — атомы углерода изоцианатной и замещенной метиленовой групп. При действии эквимольного количества метилового спирта на α -(диэтоксифосфорил)- α -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-[α -(диэтоксифосфорил)- α -хлорбензил]карбаминовой кислоты. В присутствии триэтиламина получается с высоким выходом метиловый эфир N-[α -(диэтоксифосфорил)бензиден]карбаминовой кислоты [56].



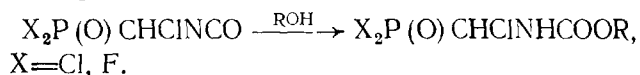
Диэтоксифосфорилдихлорметил- и бис-(диэтоксифосфорил)хлорметилизоцианаты реагируют аналогично [32, 54]:



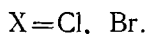
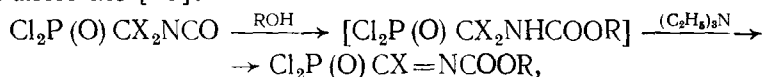
В случае галогенфосфорильных соединений $Hal(X)P(O)C(Hal)_2NCO$ и $Hal(X)P(O)CH(Hal)NCO$ ($X=Hal$ или OR) появляется третий реакционный центр — атом фосфора.

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 α -углеродного атома, или одновременно все реакционные центры.

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

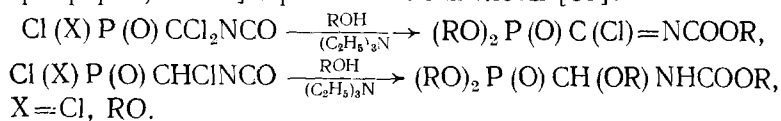


Дихлорфосфорилдихлорметилизоцианат, алкоксихлор- и алкоксифторфосфорилхлорметилизоцианат с 1 молем спирта реагируют также в первую очередь только по изоцианатной группе. Однако образующиеся уретаны очень неустойчивы и при упаривании растворов, перегонке в вакууме или обработке третичными аминами легко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



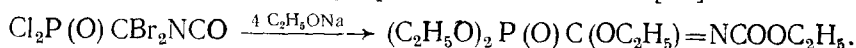
Следует отметить, что присоединить 1 моль спирта по изоцианатной группе к дифторфосфорил- и алкоксифторфосфорилдихлорметилизоцианату не удается. Реакция идет одновременно по двум реакционным центрам — атому углерода NCO -группы и атому фосфора, причем образуется смесь продуктов, из которой выделить индивидуальные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

При взаимодействии дихлор- или алкоксихлорфосфорилдихлорметилизоцианата с избытком спирта в присутствии третичного амина получают алкиловые эфиры N-(диалкоксифосфорилхлорметил)карбаминовой кислоты [32, 52, 53], а дихлор- и алкоксихлорфосфорилхлорметилизоцианаты в этих же условиях дают алкиловые эфиры N-[алкокси(диалкоксифосфорил)метил]карбаминовой кислоты [50]:



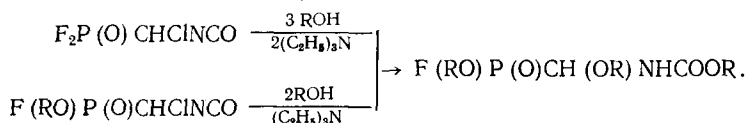
α -(Дихлорфосфорил)- α -хлорбензилизотиоцианат реагирует с избытком метилового спирта аналогично дихлорфосфорилдихлорметилизоцианату с образованием уретана $C_6H_5C(=NCOOCH_3)P(O)(OCH_3)_2$ [56].

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



2-(Дихлорфосфорил)перхлорэтилизоцианат реагирует со спиртами аналогично дихлорфосфорилдихлорметилизоцианату с образованием уретанов $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{CCl}_2\text{CCl}=\text{NCOOR}$ [108].

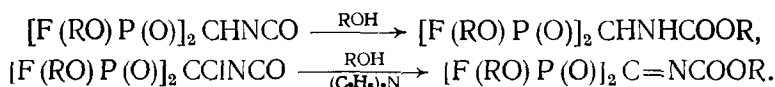
При действии 3 молей спирта на дифторфосфорилхлорметилизоцианат или 2 молей спирта на алкоксифторфосфорилхлорметилизоцианат в присутствии триэтиламина получают алкиловые эфиры N-[алкокси(алкоксифторфосфорил)метил]карбаминовых кислот [50]:



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



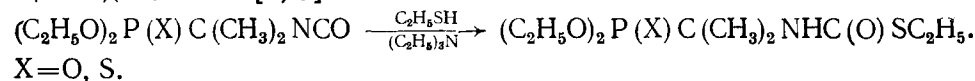
бис-(Алкоксифторфосфорил)метилизоцианат и соответствующее α -хлорзамещенное соединение при реакции со спиртами дают уретаны [50, 53].



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

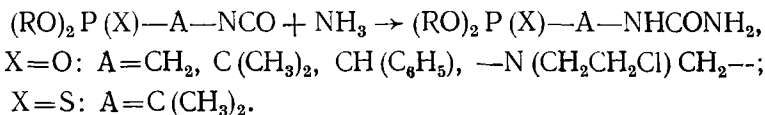
3. Реакция с меркаптанами

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



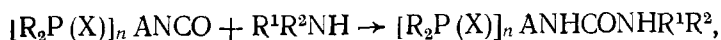
4. Реакции с аммиаком и аминами

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



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

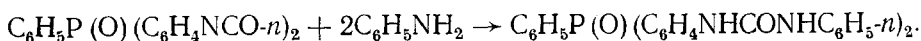
Фосфорсодержащие алкил- [1, 4, 5, 9, 12, 30—32, 36, 37, 41, 42, 45—48, 54, 68, 74, 75, 85, 88, 92, 94, 95, 124], алкенил- [46, 47] и арилизотиоцианаты [30, 31, 89, 98], а также изоцианаты N-фосфорилированных иминокрбиновых кислот [28], не имеющие других реакционных центров, кроме изоцианатной группы, 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 морфолин [41, 124] с образованием соответствующих мочевины.



$n=1$: $R=Alk, Ar, AlkO, ArO$; $A=CH_2, (CH_2)_2, \overset{*}{CH}(C_6H_5), \overset{*}{CH}(C_6H_5), CH(CH_2Cl) CH(CCl_3), CHCOOR^3, C(CH_3)_2, C(C_6H_5)_2, C(C_{10}H_7-\alpha)_2,$

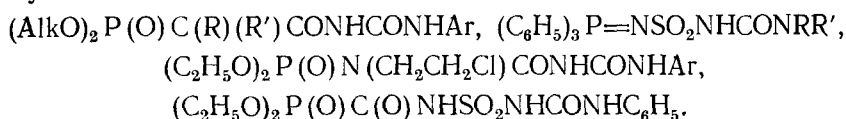
$S(CH_2)_2, -CH_2C_6H_4-, C(=CH_2), C(=CCl_2), N=C(C_6H_5)$ и др.;

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

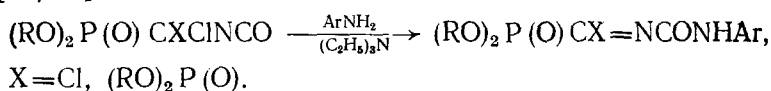


Триарил(изоцианатометил)фосфонийгалогениды присоединяют 1 моль ароматического амина по изоцианатной группе с образованием соединений типа $[Ar_3PCH_2NHCONHAr^1]^+X^-$ ($X=Cl, Br, I$) [36, 73].

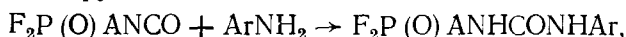
Фосфорсодержащие ацилизоцианаты [110—113] и сульфоилизоцианаты [115, 117] также присоединяют по изоцианатной группе первичные ароматические амины [110—113, 115], диэтил- и циклогексиламин [117], образуя мочевины



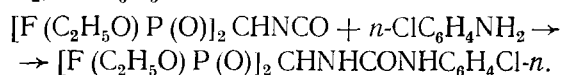
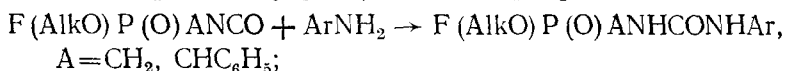
При действии 2 молей ароматического амина или 1 моля ароматического амина в присутствии триэтиламина на диалкоксифосфорилдихлорили бис-(диалкоксифосфорил)хлорметилизоцианат одновременно с присоединением амина по изоцианатной группе отщепляется хлористый водород [48, 54]:



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.



$A=CH_2, CHCH_2Br, CHC_6H_5, C(=CH_2), CH_2CH_2, CH=CH, CH=C(CH_3);$

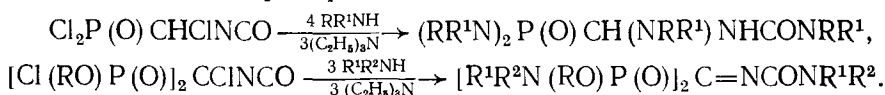


Аналогично реагируют 2-(дихлорфосфорил)- и 2-(алкоксихлорфосфорил)винилизоцианаты [78, 79, 81, 108], а также 2-(хлоразидофосфорил)-этилизоцианат [86].

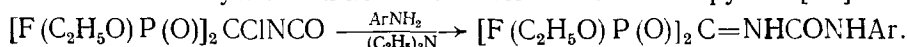
Присоединить 1 моль амина только по изоцианатной группе дихлорфосфорилалкил-, алкоксихлорфосфорилалкил-, 1-(дихлорфосфорил)винил-, 1-(дихлорфосфорил)-2,2-дихлорвинил и 1-(фенилхлорфосфорил)-2,2-дихлорвинилизоцианата и выделить индивидуальные соединения не удается. Реакция идет одновременно по атому углерода 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: $(RR^1N)_2P(O)-A-NHCONRR^1, ArNH(R^2)P(O)-A-NHCONHAr$ ($A=CH_2, CHC_6H_5, (CH_2)_2, C(=CH_2), C(=CCl_2), R^2=AlkO, C_6H_5$).

В случае 1-(дихлорфосфорил)- и 1-(фенилхлорфосфонил)-2,2-дихлорвинилизоцианата при обработке реакционной смеси водой или спиртом получают продукты, в которых один атом хлора у фосфора замещен на гидроксильную или алкоксильную группу $R^2O(X)P(O)C(=CCl_2) \cdot NHCONRR^1$ ($X=C_6H_5, RR^1N; R^2=H, Alk$) [103, 124].

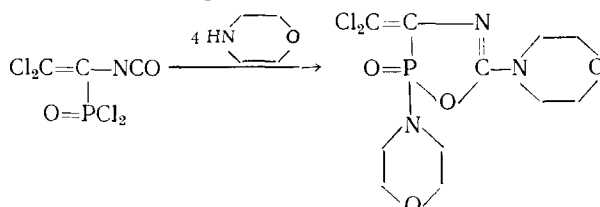
В зависимости от строения изоцианата α -атомы галогена также замещаются на аминогруппу или отщепляются в виде галогеноводородов [38, 40, 50, 53, 56], например:



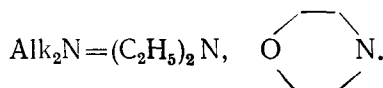
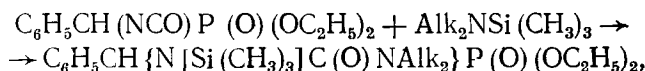
В случае *бис*-(этоксифторфосфорил)хлорметилизоцианата атомы фтора в аналогичных условиях не обмениваются на аминогруппы [53]:



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



Описано присоединение диалкилтриметилсилиламинов к α -(диэтоксифосфорил)бензилизотиоцианату и к трифенил(α -изоцианатобензил)фосфонийхлориду:



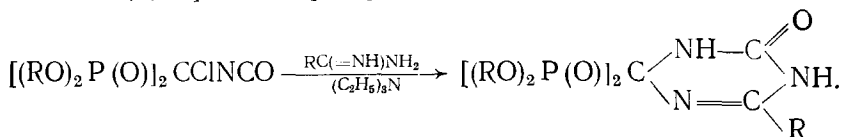
В последнем случае продукт присоединения распадается сразу же в момент образования при 15—20° С, так что получаются азометин, трифенилфосфин и триметилхлорсилан [72].

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 $\text{Cl}(\text{X})\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{NCO}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, RO) и $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CHNCO}$ [125, 126].

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

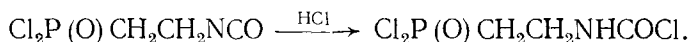


При реакции *бис*-(диалкоксифосфорил)хлорметилизоцианата с аминами в присутствии триэтиламина получают фосфорилированные производные 1,3,5-триазина [127].



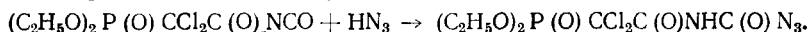
5. Присоединение хлористого водорода и азотистоводородной кислоты

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



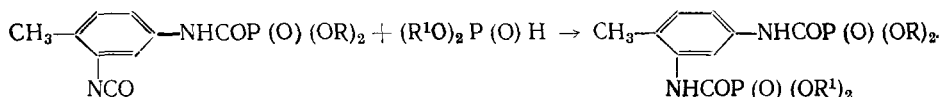
2-(Дихлорфосфорил)винилизоцианат присоединяет хлористый водород при УФ-освещении, а 2-(дихлортиофосфорил)винилизоцианат в аналогичных условиях не реагирует с хлористым водородом [78].

Описано присоединение азотистоводородной кислоты к диэтоксифосфорилдихлорацетилизотиоцианату [128]:

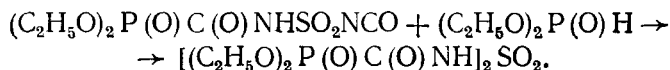


6. Присоединение диалкилфосфитов

2-Метил-5-(диалкоксифосфорилкарбониламино)фенилизотиоцианат в диоксане присоединяет диалкилфосфиты [98]:



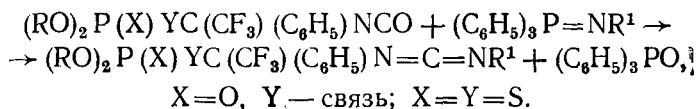
Диэтоксифосфорилкарбониламиносульфенилизотиоцианат присоединяет диэтилфосфит с образованием N,N'-бис-(диэтоксифосфорилкарбонил)диамидов серной кислоты [115]:



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

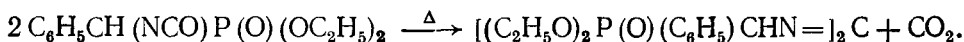
7. Реакция с фосфазосоединениями

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



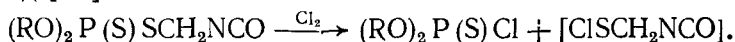
8. Отщепление углекислого газа от фосфорилированных алкилизотиоцианатов

При нагревании в течение 1—2 ч при 100—110°С рацемата или (S) (+)-энантиомера α-(диэтоксифосфорил)бензилизотиоцианата в присутствии каталитического количества 1,3-диметилфосфол-3-ена в безводном толуоле получают соответствующие рацемические и оптически активные N,N'-бис-[α-(диэтоксифосфорил)бензил]карбодимиды [12]:



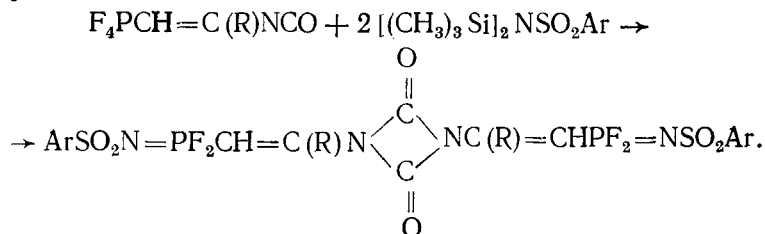
9. Реакция с хлором

При хлорировании диметокситиофосфорилмеркаптометилизотиоцианата получается диметилхлортиофосфат и, вероятно, изотиоцианатометилсульфенилхлорид [69]:



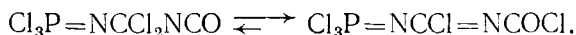
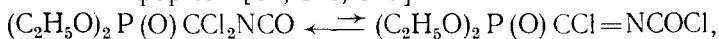
10. Реакция с N,N-бис-(триметилсилил)аренсульфидами

2-Изоцианатоалкенилтетрафторфосфораны при реакции с N,N-бис-(триметилсилил)аренсульфидами образуют димеры фосфазоизотиоцианатов [83]:



IV. СПЕКТРЫ ИК и ЯМР

ИК-спектры фосфорсодержащих алкил-, алкенил-, арил-, ацил- и сульфонилизотианатов содержат полосы поглощения, характерные для колебаний группы —N=C=O : очень интенсивные в области $2250\text{—}2280\text{ см}^{-1}$ (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 $1415\text{—}1470\text{ см}^{-1}$ (симметричные валентные колебания) [12, 34, 40, 41, 56, 85, 86, 88] и сильные в области около 600 см^{-1} (деформационные колебания) [12, 41, 56]. Полосы поглощения асимметричных валентных колебаний изотианатной группы в фосфорилированных алкил- и алкенилизотианатах по сравнению с изотианатами кислот фосфора смещены в более низкочастотную область на $10\text{—}25\text{ см}^{-1}$ и находятся примерно в той же области, что и в органических изотианатах, не содержащих фосфорных заместителей [132, 133]. При помощи ИК-спектроскопии установлено, что большинство α -хлорзамещенных фосфорилированных алкилизотианатов находятся только в изотианатной форме, однако некоторые фосфорилированные α,α -дихлоралкилизотианаты существуют в равновесии со своей хлоркарбонильной формой [54, 106, 108]:



Для подтверждения строения фосфорсодержащих алкил-, алкенил- и арилизотианатов изучены спектры ПМР следующих изотианатов: $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{NCO})\text{COOR}'$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, *изо*- C_3H_7 ; $\text{R}'=\text{CH}_3$, C_2H_5 , *изо*- C_3H_7) [9], $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{C}(=\text{CH}_2)\text{NCO}$ [38] и $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]_2\text{P}(\text{S})\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NCO}$ [95];

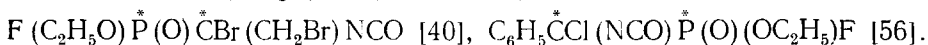
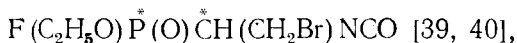
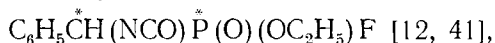
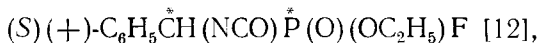
спектры ПМР и ЯМР ^{31}P изотианатов: $\text{Cl}(\text{X})\text{P}(\text{O})\text{CY}(\text{CH}_2\text{Br})\text{NCO}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; $\text{Y}=\text{H}$, Br) и $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{C}(=\text{CHX})\text{NCO}$ ($\text{X}=\text{H}$, Br) [40], $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NCO})\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5) [41, 90], $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NCO})\text{P}(\text{O})\cdot(\text{X})\text{Cl}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) [41], $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{CCl}_3)\text{NCO}$ и $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{C}\cdot(\text{=CCl}_2)\text{NCO}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5) [46], $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}(\text{NCO})\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}(\text{NCO})\text{P}(\text{O})(\text{X})\text{Cl}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) [56] и $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NCO}$ [88];

спектры ЯМР ^{31}P изотианатов: $(\text{S})(+)-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NCO})\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ [$\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$] [12], смеси $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CHClCH}_2\text{NCO}$ и $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{SCH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{NCO}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, *изо*- C_3H_7) [84], $\text{X}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\cdot\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCO}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) [86], *о*-(C_6H_5) $_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO}$ [91];

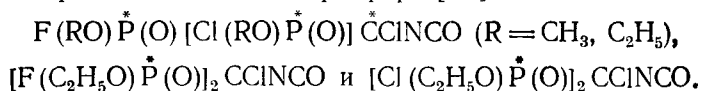
спектры ЯМР ^{31}P и ^{19}F изотианатов: $\text{F}(\text{X})\text{P}(\text{O})\text{C}(=\text{CH}_2)\text{NCO}$ ($\text{X}=\text{F}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) [40], $\text{F}(\text{RO})\text{P}(\text{O})\text{CCl}_2\text{NCO}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5) [55], $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\cdot\text{C}(\text{CF}_3)(\text{R})\text{NCO}$ ($\text{R}=\text{Cl}$, CH_3O) [62].

Методом ПМР изучена диастереотопность атомов водорода группы CH_2Br в изотианатах $\text{X}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_2\text{Br})\text{NCO}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, F) [40], а также метоксильных групп в изотианатах $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NCO})\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ [41] и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}(\text{NCO})\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ [56].

Методы ЯМР ^{31}P , $^{31}\text{P}\text{—}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F и ^1H применялись для подтверждения строения и изучения диастереотопности атомов фтора у фосфора в изотианатах с хиральным атомом углерода: $(\text{S})(-)-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NCO})\text{P}(\text{O})\text{F}_2$ [12], $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NCO})\text{P}(\text{O})\text{F}_2$ [12, 41], $\text{F}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_2\text{Br})\text{NCO}$ [39, 40], $\text{F}_2\text{P}(\text{O})\text{CHBr}(\text{CH}_2\text{Br})\text{NCO}$ [40], $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}(\text{NCO})\text{P}(\text{O})\text{F}_2$ [56] и диастереомерной анизохронности изотианатов 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 хлорметилизотиоцианатов 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 (гидроксильные, аминогруппы и др.), образуют негорючие термостойкие полимеры — полиуретаны, полимочевины, полиуретаномочевины и т. д. Эти полимеры применяются при производстве каучуков, клеев, 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. *трис*-(*n*-Изоцианатофенил)тиофосфат («Десмодур RF») нашел применение в ФРГ как сшивающий агент в клеевых 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*-алкенилкарбаминных 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 $\text{SO}_2[\text{NHC}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]_3$, полученные из диизоцианата 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 аминокислот [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 аминокислот — аналогов аминокислот. Кроме того, фосфорсодержащие органические изоцианаты являются весьма удобными и высокорекреационноспособными 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. V. 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., Матрюкова Т. Я.//Докл. АН СССР. 1953. Т. 92. С. 890.
8. Хохлов П. С., Кашемиров Б. А., Микитюк А. Д., Стрепихеев Ю. А.//Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 2146.
9. Хохлов П. С., Кашемиров 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. V. 57, 7169; РЖХим. 1963, 19Н34.
16. Holtschmidt H. Пат. 1129149 ФРГ//С. А. 1962. V. 57, 11238; РЖХим. 1962, 24Н81.
17. Holtschmidt H. Пат. 3013048 США//С. А. 1962. V. 57, 11105.
18. Holtschmidt H. Пат. 3136806 США//С. А. 1964. V. 61, 5565; РЖХим. 1965. 21Н90.
19. Пат. 891654 Великобритания//С. А. 1962. V. 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., Ямамото Р., Такаги А., Сакия М. Заявка 57-40451 Япония//РЖХим. 1983, 9Н186.
23. Сога М., Ямамото Т., Такаки К., Торису М. Заявка 57-59849 Япония//РЖХим. 1983, 9Н185.
24. Holtschmidt H., Hugo W. Пат. 1122075 ФРГ//РЖХим. 1963, 21Н95.
25. Holschmidt J., Hugo W. Пат. 3013049 США//С. А. 1962. V. 57, 4594.
26. Ottmann G., Lederle H., Hooks H., Kober E.//Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 394.
27. Gerber H., Halman M., Vofsi 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. Михайлюченко 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., Михайлюченко 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. Михайлюченко Н. К., Кожушко Б. Н., Шокол В. А.//Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 548.
47. Шокол В. А., Михайлюченко 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//С. А. 1962. V. 57, 1554.
61. Fischer P., Holtschmidt H., Oertel G., Braun G. Пат. 618027 Бельгия//С. А. 1963. V. 58, 6995.
62. Горбатенко В. И., Герцюк 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, 60377.
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. Markowski 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., Моляко 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., Моляко 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., Кухарь 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., Исмаилов 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., Кузнецов Е. В., Миргазизова Р. А. А. с. 278690 СССР; Б. И. 1970. № 26. С. 24//РЖХим. 1971, 22Н124.
98. Бахитов М. И., Кузнецов 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. Позосов 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., Кузнецов 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, 12Б1074.

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., Кузнецов 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.//Rocz. 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. P. 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. Fejer 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., Воак 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. 2Т243.
135. Oertel G., Holtschmidt H. Пат. 1127583 ФРГ//РЖХим. 1964, 2С442.
136. Holtschmidt H., Spulak F., Müller E., Bayer O. Пат. 1131001 ФРГ//РЖХим. 1964, 21С376.
137. Oertel G., Holtschmidt H., Dollhausen M., Bock E. Пат. 1812965 ФРГ//РЖХим. 1976, 5Т449.
138. Николаев В. И., Косточко 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. 19Т295.
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., Гудзь О. В., Шокол В. А. и др.//Физиологически активные вещества. Вып. 17/Под ред. П. С. Пелькиса и др. Киев: Наук. думка, 1975. С. 39.
143. Кухарь В. П., Солоденко В. А.//Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 1504.