

УДК 547.26.118

**ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИСУЛЬФИДЫ  
(МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА)**

*Хаскин Б. А.*

Рассмотрены методы получения и химические свойства соединений,

X  
||  
содержащих фрагмент  $\text{P}-(\text{S})_n-(\text{X}=\text{O}, \text{S}, n=2-4)$ . Обсуждено своеобразие химического поведения фосфорсодержащих полисульфидов в реакциях с нуклеофильными и электрофильными реагентами.  
Библиография — 170 ссылок.

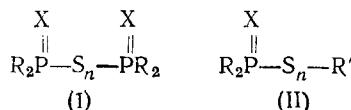
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1325
II. Строение фосфорсодержащих полисульфидов . . . . .	1325
III. Методы получения . . . . .	1327
IV. Химические свойства . . . . .	1333

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Несмотря на то, что фосфорсодержащие полисульфиды известны давно, их химические свойства подробно стали исследоваться лишь в последние годы. Между тем наличие фосфорсодержащих фрагментов вносит определенное своеобразие в химическое поведение этих соединений, которые заметно отличаются по реакционной способности от полисульфидов алифатического и ароматического рядов [1]. Следует также подчеркнуть, что фосфорсодержащие полисульфиды являются исходными продуктами для синтеза разнообразных органических соединений фосфора, в том числе таких, которые получить другим путем затруднительно.

Настоящий обзор посвящен фосфорсодержащим полисульфидам — «симметричным» (I), в молекуле которых полисульфидный мостик связывает две фосфорсодержащие группировки, и «несимметричным» (II), где имеется лишь одна такая группировка. Обзор является первой попыткой обобщения методов получения и химических свойств этих соединений.



Здесь  $\text{X}=\text{O}, \text{S}; n=2-4$ ;  $\text{R}$  и  $\text{R}'$  — различные органические и неорганические заместители, связанные с атомами фосфора и серы непосредственно или через атомы других элементов.

В последние годы достигнуты значительные успехи в изучении реакционной способности фосфорсодержащих полисульфидов, а также в использовании их для синтеза новых структур в ряду органических соединений фосфора.

**II. СТРОЕНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСУЛЬФИДОВ**

Строение симметричных фосфорсодержащих полисульфидов рассмотрено ниже на примере *бис*(дизопропокситиофосфорил)дисульфида, изученного методом рентгеноструктурного анализа (рисунок) [2]. Длины связей и значения валентных углов приведены в табл. 1. Най-

ТАБЛИЦА 1

Значения длин связей и валентных углов *бис* (дизопрокситиофосфорил)дисульфида [2]

Длины связей, Å		Валентные углы, градусы	
S (1) — P (1)	1,89	S (2') — S (2) — P (1)	99,4
S (2) — P (1)	2,07	S (1) — P (1) — S (2)	102,8
S (2) — S (2')	2,09	S (1) — P (1) — O (1)	122,0
P (1) — O (1)	1,57	S (1) — P (1) — O (2)	117,0
P (1) — O (2)	1,53	S (2) — P (1) — O (1)	108,0
O (1) — C (1)	1,44	S (2) — P (1) — O (2)	111,0
O (2) — C (4)	1,47	O (1) — P (1) — O (2)	95,0
C (1) — C (2)	1,52	P (1) — O (1) — C (1)	121,0
C (1) — C (3)	1,49	P (1) — O (2) — C (4)	119,0
C (4) — C (5)	1,55	O (1) — C (1) — C (2)	108,0
		O (1) — C (1) — C (3)	104,0
		O (2) — C (4) — C (5)	106,0
		O (2) — C (4) — C (6)	104,0
		C (3) — C (1) — C (2)	112,0
		C (5) — C (4) — C (6)	112,0

ТАБЛИЦА 2

Максимумы полос ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в ИК- и КР-спектрах *бис* (дизокситиофосфорил) полисульфидов (в скобках даны малоинтенсивные полосы) [4]

P—S—S—P		P—S—S—S—P		P—S—S—S—S—P		Отнесение
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	
—	—	—	—	(452)	452	S—S симм.
—	—	464	465	469	—	S—S асимм.
—	485	—	480	—	474	S—S симм.
498	—	501	—	501	—	P—S асимм.
—	507	—	(506)	—	(505)	P—S симм.
639	(640)	643	(642)	644	—	P—S асимм.
(656)	657	—	655	—	653	P=S симм.

денные данные не отвергают возможности наличия центра симметрии, расположенного между двумя атомами серы S (2) и S (2'). Расстояние S (2)—S (2') (2,09 Å) увеличено по сравнению с тетраэтилтиурамидсульфидом (1,999 Å) [3]. Окружение атомов фосфора искажено-тетраэдрическое; через атомы C (4)—O (2)—P (1)—O (1)—C (1) с точностью не менее 0,04 Å можно провести плоскость.

В случае фосфорсодержащих три- и тетрасульфидов представляют интерес строение полисульфидной цепи. Совокупность данных ИК- и КР-спектроскопии свидетельствует о неразветвленности ( $\text{R—S—(S)}_n\text{—S—R}$ ) полисульфидной цепи у фосфорсодержащих полисульфидов [4].

В табл. 2 приведены максимумы поглощения в ИК- и КР-спектрах *бис* (дизокситиофосфорил) полисульфидов в области 400—700  $\text{см}^{-1}$ , где располагаются полосы валентных колебаний связей S—S, P—S, P=S. Видно, что полосы, интенсивные в спектрах КР, оказываются неинтенсивными или малоинтенсивными в ИК-спектрах и наоборот. В пользу неразветвленности структуры фосфорсодержащих полисульфидов свидетельствует тот факт, что данная закономерность соблюдается лучше для центрально-симметричных структур [5]. Следует подчеркнуть, что эти полосы не могут быть отнесены к разным конформерам, так как с изменением температуры их относительная интенсивность остается постоянной.

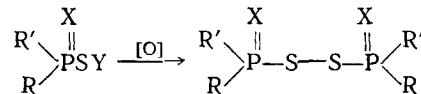
Структура *бис* (дизопрокситиофосфорил)дисульфида по данным работы [2]

шее для центрально-симметричных структур [5]. Следует подчеркнуть, что эти полосы не могут быть отнесены к разным конформерам, так как с изменением температуры их относительная интенсивность остается постоянной.

### III. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

## 1. Симметричные фосфорсодержащие дисульфиды

Наиболее распространенным методом синтеза фосфорсодержащих дисульфидов является окисление тио- и дитиокислот фосфора или их солей. В качестве окислителей используются галогены (хлор, бром, иод) [6—19, 21], перекись водорода [6, 20, 22], нитрит натрия (в присутствии серной кислоты) [22—24], азотистая кислота [25], диметилсульфоксид [26], хлористый сульфурил или хлористый тионил [27—30], красная кровяная соль [31], кислород воздуха [32].



Здесь X=0, S; Y=H, металл; R, R'—замещенные или незамещенные алкил-, арил-, аллокси-, арилокси-, аминогруппа, атом фтора.

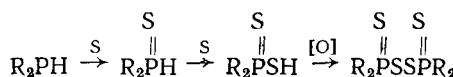
Лучшие результаты обычно достигаются при использовании солей кислот, так как для некоторых диалкилдитиофосфорных кислот реакция с иодом в кислой среде обратима [33]. В щелочной среде окисление иодом идет до фосфатов и сульфатов, поэтому получить дисульфины в этих условиях не удается [34, 35].

Следует подчеркнуть, что при окислении дитиофосфорных кислот некоторыми окислителями ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{KI} + \text{I}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) в кислой среде наряду с дисульфидом образуются и трисульфиды с выходом до 12% [9, 21]. Концентрированная серная кислота превращает дитиофосфорные кислоты в смесь, содержащую до 49% дисульфида, 27% трисульфида и 11% тиоfosфорной кислоты [22]. Легкость окисления  $\text{O},\text{O}$ -диалкилдитиофосфатов зависит от природы алкильного остатка (табл. 3).

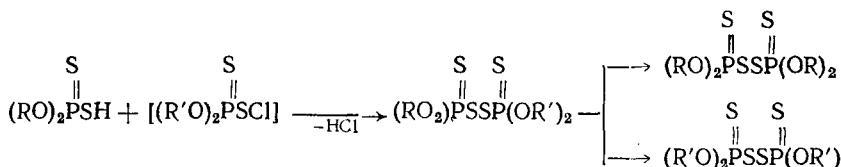
ТАБЛИЦА

R	E, B	R	E, B
CH <sub>3</sub>	0,315	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	0,045
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,255	uzo-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0,196
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0,187	uzo-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,158
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,122	uzo-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	0,086
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	0,050		

Фосфорсодержащие дисульфиды со связью С—Р можно получить исходя из вторичных фосфинов через стадии образования тиофосфинистой и дитиофосфиновой кислот с последующим окислением [38]:

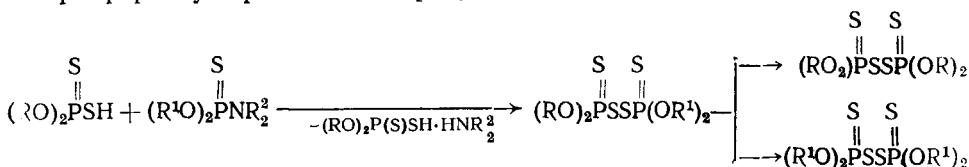


Дисульфиды образуются из дитиокислот фосфора при их взаимодействии с диалкокситиофосфорилсульфенхлоридами [39—42]:

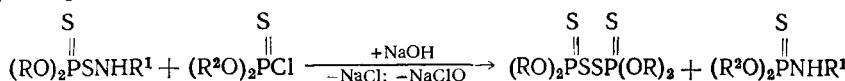


Этим методом успешно получают симметричные фосфорсодержащие дисульфиды ( $R=R'$ ). В случае различных алкильных радикалов ( $R$  и  $R'$ ) выделение дисульфида в чистом виде представляет значительные трудности из-за легкого диспропорционирования в соответствующие симметричные дисульфиды [40].

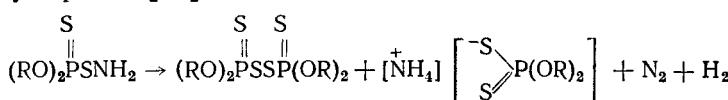
Аналогично протекает реакция дитиоfosфорных кислот с диалкокситиоfosфорилсульфенамидами [40]:



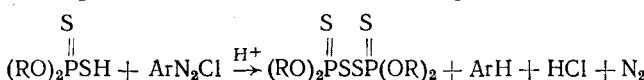
Н-Замещенные тиофосфорилсульфенамиды при взаимодействии с галогенангидридами кислот фосфора в щелочной среде образуют фосфоросодержащие дисульфиды [43]:



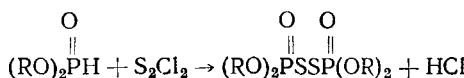
Разложение тиофосфорилсульфенамидов, протекающее, по-видимому, по свободно-радикальному механизму, также приводит к образованию дисульфидов [44]:



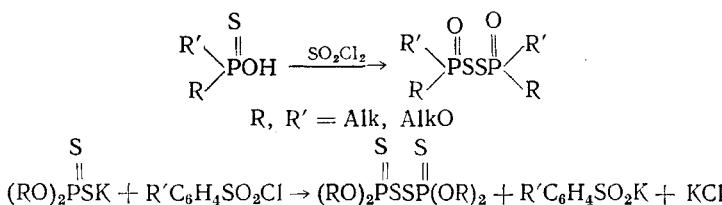
По мнению Мельникова с сотр. [45, 46], образование фосфорсодержащих дисульфидов при реакции дитиокислот фосфора с солями diazonия в кислой среде также имеет свободно-радикальный характер:



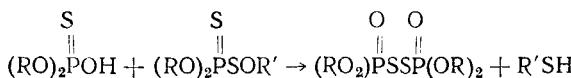
В литературе описано несколько специфических методов, позволяющих получать *бис*(диалюксифосфорил)дисульфиды. К ним относится реакция диалкилфосфитов сmonoхлоридом серы [47],



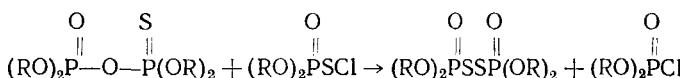
конденсация кислых тиофосфинатов, тиофосфонатов, тио- и дитиофосфатов в присутствии хлористого сульфурила [29, 30], или сульфохлоридов [91].



реакция О,О-диалкилдитиофосфорных кислот с О,О-диалкил-  
ксидитиофосфатами [48],

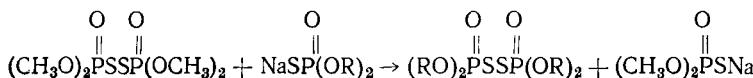


взаимодействие тиопирофосфатов<sup>1</sup> с диалкоксифорилсульфенхлоридами (49):

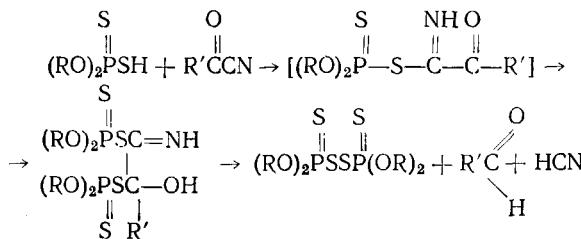


бис(Диалкоксифосфорил)дисульфиды с высшими алкильными радикалами (Pr, Bu) могут быть получены из бис(диметоксифосфорил)ди-

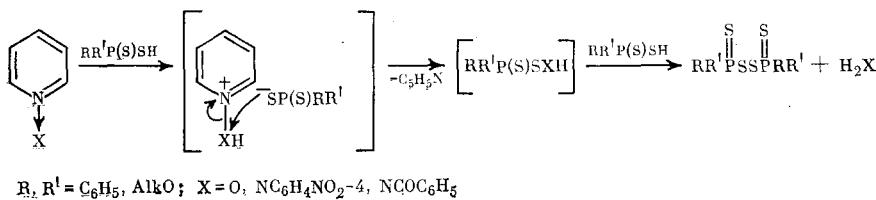
сульфида при реакции с водными растворами солей соответствующих кислот фосфора [20]:



Фосфорсодержащие дисульфиды получаются в качестве побочных продуктов некоторых реакций. Например, при взаимодействии дитиофосфорных кислот с нитрилами пирориноградной и бензоилмуравьиной кислот образуется *бис*-фосфорилированный иминокарбинол, один из путей распада которого приводит к фосфорсодержащему дисульфиду [50]:



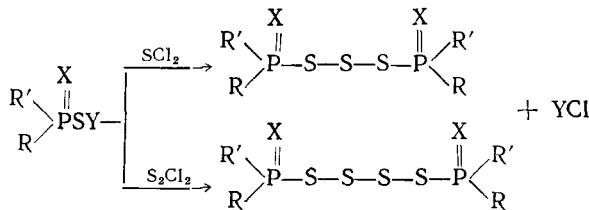
Дисульфиды образуются также при реакции дитиокислот фосфора с сульфиминами, N-иминопиридиниевыми бетаинами, N-окисью пиридина [51—53]:



## 2. Симметричные фосфорсодержащие три- и тетрасульфиды

Впервые фосфорсодержащий трисульфид был выделен при перекристаллизации диэтилдитиофосфиновой кислоты из сероуглерода и описан как *бис*(диэтилфосфинил)трисульфид [54]. Смесь симметричных три- и тетрасульфидов образуется при взаимодействии спиртов с пятисернистым фосфором. При этом в зависимости от условий (температура, продолжительность нагревания) содержание трисульфидов в смеси может составлять от 37 до 63%, а тетрасульфидов — от 19 до 28% [37, 55].

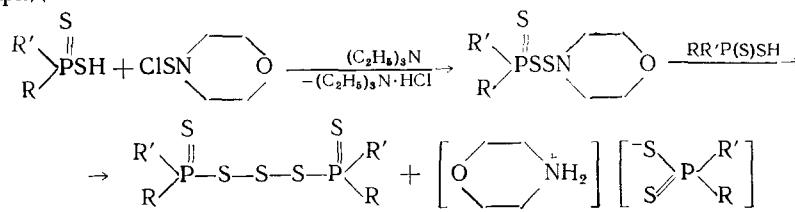
Наиболее распространенным методом получения фосфорсодержащих три- и тетрасульфидов является взаимодействие дитиокислот фосфора или их солей с ди- или монохлоридом серы [6, 7, 56–60]:



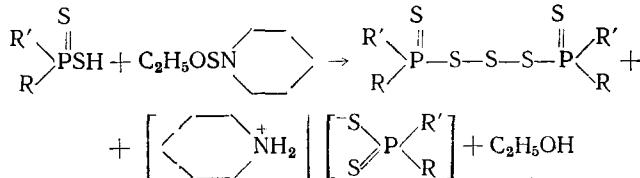
Здесь  $Y=H$ , металл;  $X=O, S; R, R'$  — алкил, алоксил, замещенная аллоксильная группа [6, 7, 56, 58] или  $R$  — алкил,  $R'=F$  [59, 60].

Симметричные фосфорсодержащие трисульфиды получены из О,О-диалкилдитиофосфорной или алкоксиалкилдитиофосфоновой кислоты и морфолинилсульфенхлорида [41, 61]. Реакция, по-видимому, проходит через промежуточное образование тиофосфорилморфолиноди-

сульфида:

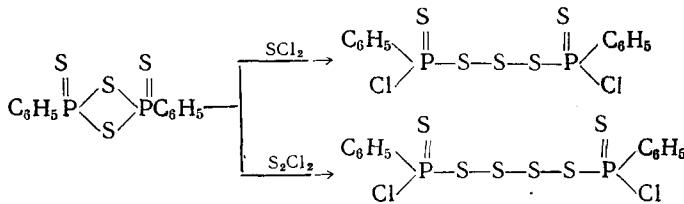


Аналогично проходит реакция с этоксипиридиносульфидом [42]:

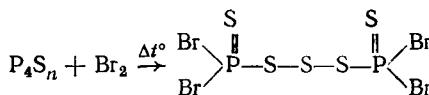


При взаимодействии диалкокситиофосфорил-*N*-моно(ди)алкиламино-дисульфидов с тиокислотами фосфора выделены *бис*(диалкокситиофосфорил)тетрасульфиды [62].

Весьма интересны галогензамещенные фосфорсодержащие полисульфиды. Фторзамещенные полисульфиды получают окислением соответствующих фторсодержащих дитиокислот фосфора [59, 60]. *бис*(Фенилхлортиофосфонил)полисульфиды получают действием ди- или монохлорида серы на фенилтионфосфинсульфид [63]:



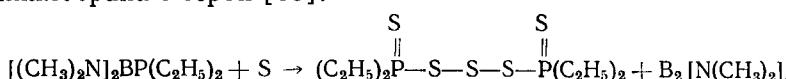
*бис*(Дибромтиофосфорил)трисульфиды легко образуются при действии брома на полисульфиды фосфора  $\text{P}_n\text{S}_n$ , где  $n=3,5,7$  [64, 65]:



При взаимодействии со спиртами *бис*(дибромтиофосфорил)трисульфиды дают *бис*(диалкокситиофосфорил)трисульфиды [65]:



В литературе известны отдельные реакции, приводящие к получению в качестве побочных продуктов фосфорсодержащих три- и тетрасульфидов. Так, с небольшим выходом *бис*(диэтилтиофосфинил)трисульфид может быть выделен при взаимодействии *бис*(диметиламино)диэтилтиофосфинилборана с серой [66]:

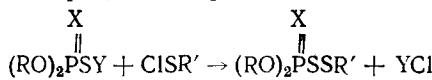


Фосфорсодержащие полисульфиды образуются наряду с дитиофосфиновыми кислотами и дисульфидами при взаимодействии вторичных фосфинов с серой [54].

При окислении калиевой и никелевой солей  $\text{O},\text{O}$ -диэтилдитиофосфорной кислоты селенистой кислотой одним из продуктов реакции является *бис*(диэтокситиофосфорил)тетрасульфид [67].

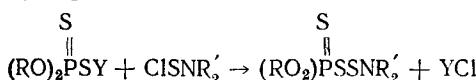
### 3. Несимметричные фосфорсодержащие полисульфиды

Для синтеза несимметричных фосфорсодержащих дисульфидов могут использоваться тио- и дитиокислоты фосфора или их соли. При взаимодействии с различными органосульфурхлоридами они дают разнообразные дисульфиды [42, 68—81]:

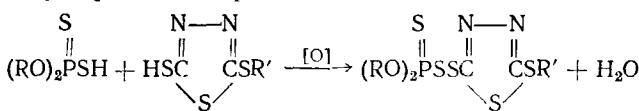


Здесь  $X=O, S$ ;  $Y-H$ , металл;  $R'$  — алкил, замещенный алкил, арил, замещенный арил, карбамоильная, карбалкоксильная, различные сложноэфирные и гетероциклические группировки.

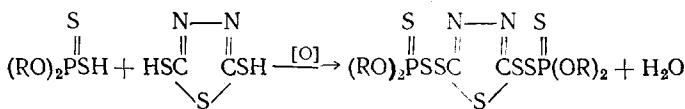
С аминосульфенхлоридами дитиокислоты образуют диалкокситиофосфориламинодисульфиды [41, 61, 68—71]:



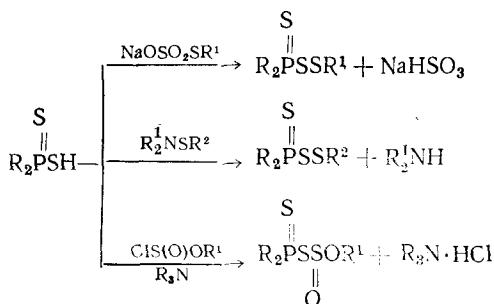
Совместным окислением  $O,O$ -диалкилдитиофосфорных кислот и 2-меркаптопроизводных 1,3,4-тиадиазола получают несимметричные фосфорные дисульфиды, содержащие тиадиазольные остатки [82]:



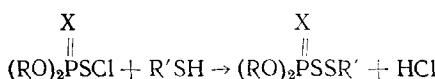
Аналогично в присутствии двукратного избытка дитиофосфорной кислоты из димеркаптопроизводных образуются соединения с двумя симметрично расположенными дисульфидными группами:



Несимметричные фосфорсодержащие дисульфиды и сульфонилтио-производные могут быть получены также взаимодействием дитиокислот фосфора с натрийалкилтиосульфатом [83], сульфенамидами [61, 85], хлорангидридами алкилсернистых кислот [84]:

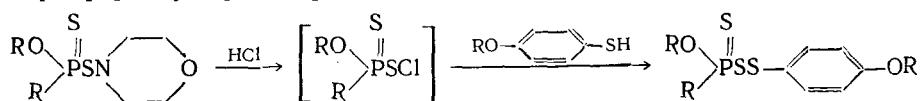


Многие несимметричные фосфорсодержащие дисульфиды получают при взаимодействии диалкоксифосфорил- и диалкокситиофосфорилсульфенхлоридов с соединениями, содержащими меркаптогруппу [76, 86—88, 93]:

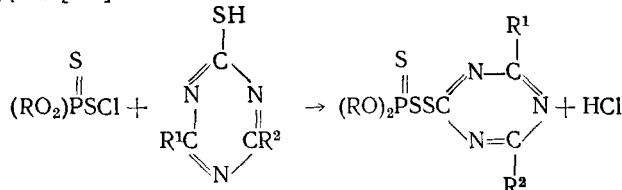


Следует отметить, что в отличие от фосфорилсульфенхлоридов большинство тиофосфорилсульфенхлоридов являются нестабильными соединениями. Однако во многих работах эти вещества без выделения в чистом виде используются в качестве промежуточных продуктов для синтеза различных фосфорорганических соединений [39, 61, 89].

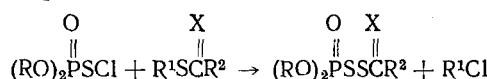
К этому же типу реакций следует отнести получение несимметричных дисульфидов из тиофосфорилсульфенамидов в присутствии  $HCl$ , так как промежуточным продуктом при этом является соответствующий тиофосфорилсульфенхлорид [61]:



Взаимодействие диалкокситиофосфорилсульфенхлоридов с меркаптотриазинами в присутствии акцептора, который поглощает выделяющийся хлористый водород, приводит к диалкокситиофосфорилтриазиниддисульфидам [90]:

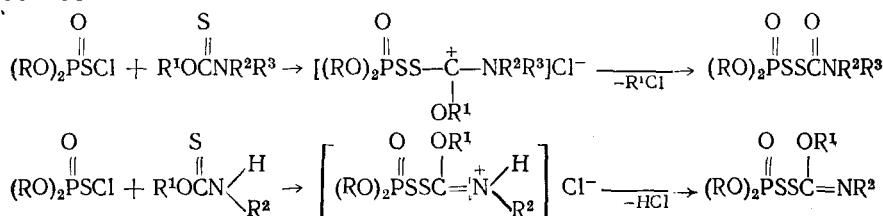


Диалкоксифосфорилсульфенхлориды реагируют с производными угольной и карбаминовой кислот, давая соответствующие фосфорсодержащие дисульфиды [92]:

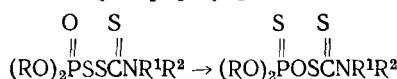


Здесь  $X=O, S$ ;  $R$ -алкил;  $R^1=H$ , металл, алкил;  $R^2$  — алкокси-, арилокси-, аминогруппа.

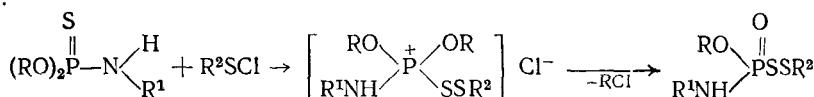
В реакцию с диалкоксифосфорилсульфенхлоридами вступают и некоторые алкокситиокарбаматы. Примечательно, что, в зависимости от строения заместителей при атоме азота, образуются различные по структуре конечные продукты реакции [92]:



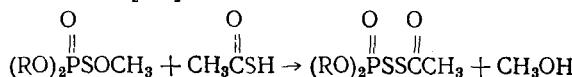
В некоторых работах отмечается, что при нагревании или длительном хранении соединения, содержащие тиокарбамоильный остаток, переходят из тиольной в тионную форму [92]:



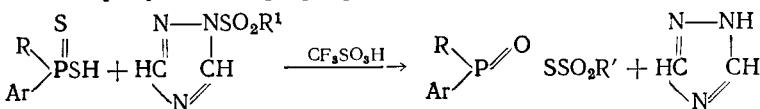
Несимметричные фосфорсодержащие дисульфиды являются также продуктами реакции амидов тиокислот фосфора с органосульфенхлоридами. По-видимому, образование дисульфida в данном случае является следствием распада промежуточного квазифосфониевого соединения [94]:



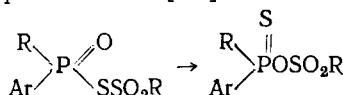
Оригинальный метод синтеза диэтоксифосфорилацетилдисульфида исходя из  $O,O$ -диэтил- $S$ -метоксидитиофосфата и тиолуксусной кислоты предложен Михальским [48]:



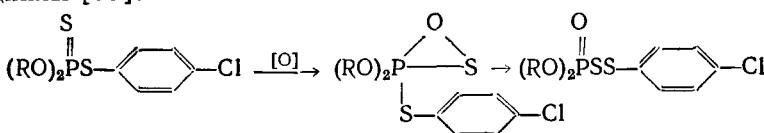
Интересен также метод получения сульфонилтиопроизводных сульфированием алкиларилдитиофосфиновой кислоты сульфопроизводными триазола в присутствии трифторметансульфокислоты [84]:



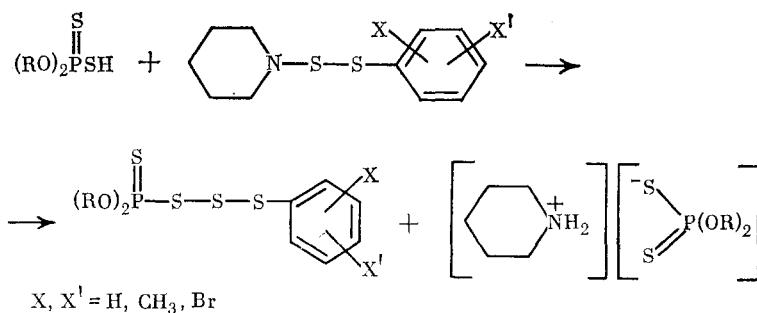
Аналогично соединениям, содержащим тиокарбамоильный остаток [92], S-сульфонилтиофосфинаты при 20° медленно изомеризуются в соответствующие P-S-производные [84]:



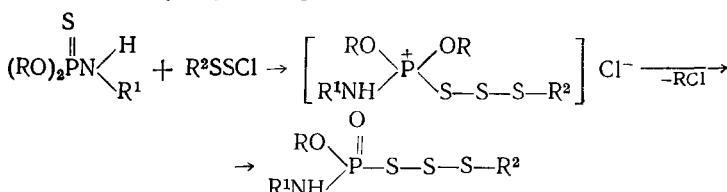
Несимметричные фосфорсодержащие дисульфиды получают при окислении эфиров дитиофосфорной кислоты 3-хлорнадбензойной кислотой. По-видимому, при этом промежуточно образуются трехчленные гетероциклы [95]:



Несимметричные фосфорсодержащие трисульфиды изучены в значительно меньшей степени. В литературе описано несколько примеров получения таких соединений. Один из них — взаимодействие O,O-диалкилдитиофосфорных кислот с аминодисульфидами [96]:



Трисульфиды образуются также в реакции амидов тиофосфорных кислот с органотиосульфенхлоридами [97]:



#### IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

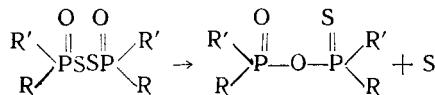
Несмотря на то, что фосфорсодержащие полисульфиды являются вполне доступными соединениями, систематическое изучение их реакций началось сравнительно недавно и привело к разработке способов получения ряда классов органических соединений фосфора, получение которых другим путем представляет существенные трудности [1, 97].

Наличие в молекуле фосфорсодержащих полисульфидов нескольких реакционных центров придает своеобразие их химическому поведению. Эти соединения вступают в реакции как с электрофильными, так и с нуклеофильными реагентами, с разрывом или без разрыва полисульфидной цепи.

Среди фосфорсодержащих полисульфидов наиболее исследованной группой соединений являются дисульфиды; три- и тетрасульфиды изучены в меньшей степени.

### 1. Термическая стабильность

Термическая стабильность фосфорсодержащих полисульфидов в значительной мере зависит от их строения. Так, если *бис*(диэтокситиофосфорил)дисульфид начинает разлагаться лишь при 180° [98], то соответствующие диалкил-, диалкокси- и алкилалкоксифосфорильные соединения уже при комнатной температуре постепенно, а при нагревании быстро превращаются в тиопирофосфаты [29]:

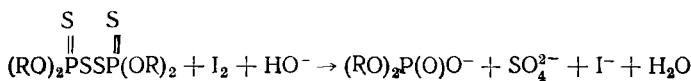


(R, R' — алкил, алкоксигруппа).

Аналогичная закономерность наблюдается также в ряду три- и тетрасульфидов. *бис*(Диалкокситиофосфорил)трисульфиды и *бис*(диалкокситиофосфорил)тетрасульфиды сравнительно устойчивы при комнатной температуре, однако при нагревании или длительном хранении они разлагаются с выделением серы [4]. *бис*(Диалкоксифосфорил)трисульфиды и *бис*(диалкоксифосфорил)тетрасульфиды значительно менее стабильны; они начинают выделять серу при комнатной температуре уже через несколько дней [4].

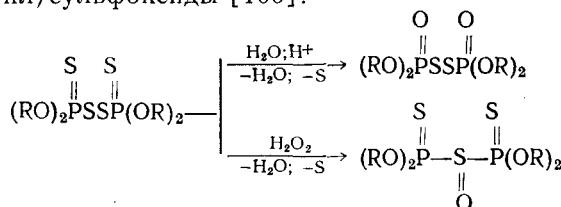
### 2. Окисление и хлорирование

*бис*(Диалкокситиофосфорил)дисульфиды в водно-щелочной среде количественно окисляются иодом [34, 35]:

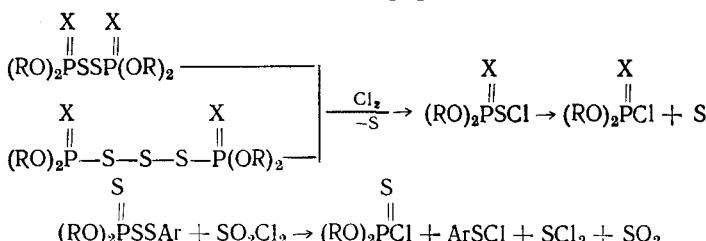


Аналогичная реакция протекает и при использовании других окислителей [7].

При окислении перекисью водорода, в зависимости от условий проведения реакции, *бис*(диалкокситиофосфорил)дисульфиды могут давать как *бис*(диалкоксифосфорил)дисульфиды [99], так и *бис*(диалкокситиофосфорил)сульфоксиды [100]:

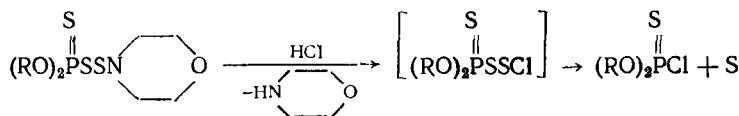


При хлорировании различных симметричных и несимметричных фосфорсодержащих дисульфидов и трисульфидов хлором или хлористым сульфурилом разрывается полисульфидная цепь с образованием фосфорил- и тиофосфорилсульфенхлоридов [6, 9, 101—104]; однако последние в условиях реакций выделяют серу, давая в качестве конечных продуктов хлорангидриды тиокислот фосфора:



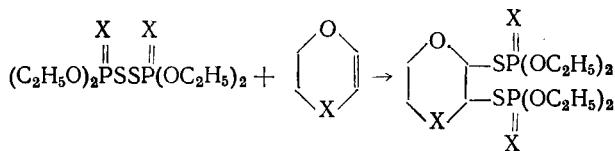
Хлорирование или бромирование *бис*(гексафтордиметилтиофосфинил)дисульфида приводит к хлорангидриду или бромангидриду гексафтордиметилфосфинистой кислоты [105]; с хлористым или бромистым водородом этот дисульфид образует смеси гексафтордиметилдитиофосфиновой кислоты с ее галогенангидридом [105].

Реакция диалкокситиофосфорил-N-морфолинодисульфида с хлористым водородом протекает с разрывом S—N-связи. По мнению авторов [41], промежуточным продуктом этой реакции является нестабильный диалкоксифосфорилхлоридсульфид:



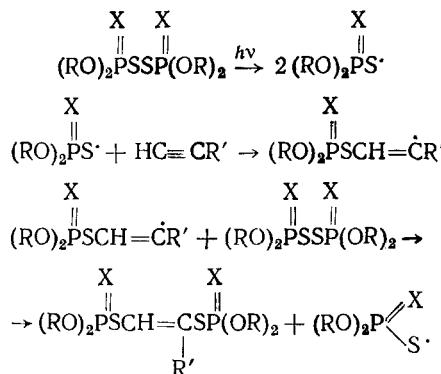
### 3. Присоединение по кратным связям

Интересным типом реакций фосфорсодержащих дисульфидов является присоединение по кратным связям [106, 107]. *бис*(Диэтоксифосфорил)- и *бис*(диэтокситиофосфорил)дисульфид реагируют с диоксеном и тиоксеном в присутствии иода с образованием соответствующих эфиров тиокислот фосфора:



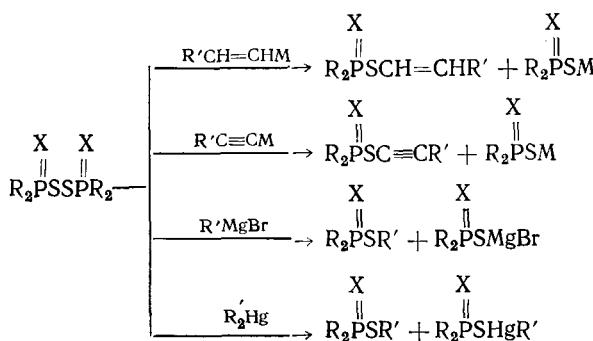
(X=O, S).

Реакция фосфорсодержащих дисульфидов с ацетиленовыми углеводородами проходит при облучении ультрафиолетовым светом и имеет, по-видимому, радикальный характер [108]:



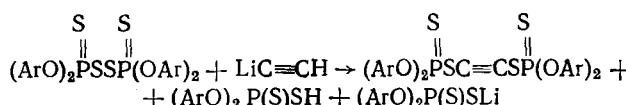
### 4. Взаимодействие с металлорганическими соединениями

Фосфорсодержащие дисульфиды реагируют с металлорганическими соединениями с разрывом дисульфидной связи и образованием соответствующих эфиров тио- и дитиокислот фосфора [109—113]. В литературе имеются примеры такого взаимодействия с алкиллитием, алкилкалием, алкилнатрием, металлическими производными алканов и алкинов, реактивами Гриньяра [110—113], ртутьорганическими соединениями [114]:

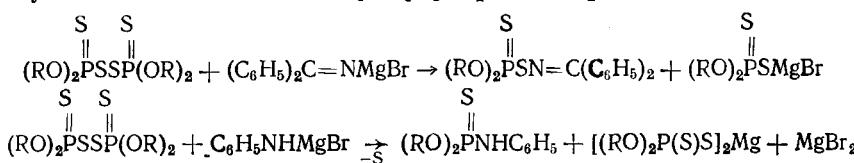


R-арил, алcoxигруппа; X=O, S; M — металл.

Иногда, например, из литийацетилена, образуются также *бис*-производные:



С N-магнийпроизводными либо с небольшим выходом получают соответствующие сульфенамиды, либо в результате десульфуризации образуются амиды тиокислот фосфора [113, 115]:

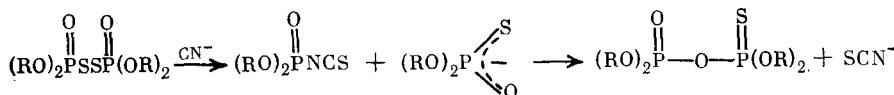


### 5. Реакция с солями синильной кислоты

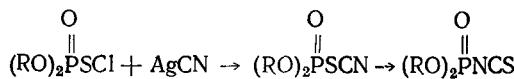
При реакции солей синильной кислоты с *бис*(тиофосфорил)дисульфидами первоначально образуются соответствующие роданиды [116, 117], которые далее изомеризуются в изотиоцианаты:



В случае *бис*(фосфорил)дисульфидов конечными продуктами этой реакции являются или монотиопирофосфаты, или, в зависимости от строения радикалов при фосфоре, изотиоцианаты [49, 118]:



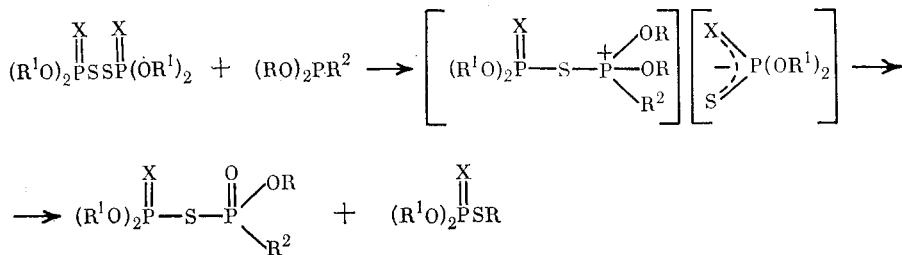
Тиоцианаты O,O-диалкилфосфорных кислот, полученные взаимодействием фосфорилсульфенхлоридов с цианистым серебром, устойчивы лишь в растворе при  $-5^{\circ}\text{C}$ . При комнатной температуре они изомеризуются в изотиоцианаты [49]:



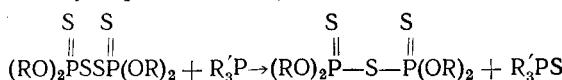
### 6. Реакции с производными трехвалентного фосфора

Подробно изучено взаимодействие *бис*(фосфорил)- и *бис*(тиофосфорил)дисульфидов с различными производными трехвалентного фосфора [49, 119—128]. Некоторые из этих реакций представляют удобные методы синтеза ряда органических соединений фосфора. Наиболее вероятно, что такие превращения протекают по схеме реакции Арбузова с образованием промежуточной квазифосфониевой соли.

Характер конечных продуктов реакции зависит от направления распада этого интермедиата. Так, *бис*(диалкокситиофосфорил)- и *бис*(диалкокситиофосфорил)дисульфиды реагируют с эфирами фосфористой и фосфонистых кислот, образуя пирофосфаты и эфиры тио- или дитиокислот фосфора [49, 119—123]:

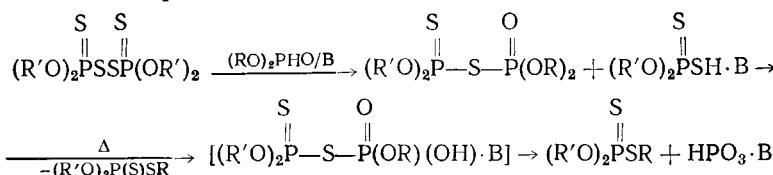


Реакции фосфорсодержащих дисульфидов с триарилфосфитами, гексаэтилтриамидофосфитом, трифенилфосфином [123—125] идут с десульфуризацией дисульфидов и образованием тритиопирофосфатов:



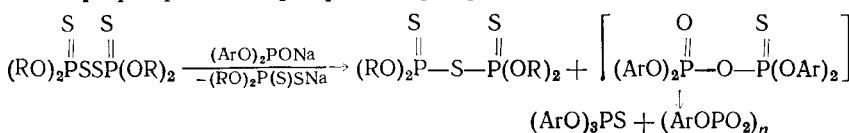
(здесь R — алкил, фенил; R' — фенил, алcoxигруппа, диэтиламиодогруппа).

*бис*(Диалкокситиофосфорил) и *бис*(диарилокситиофосфорил)дисульфиды реагируют с солями фосфористых кислот по схеме реакции Михаэлиса — Беккера [127, 128]:



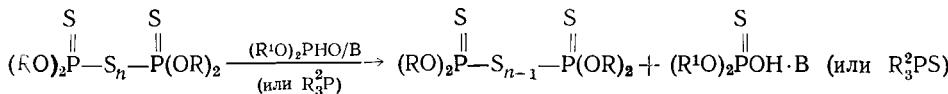
(B — основание).

При реакции *бис*(диалкокситиофосфорил)дисульфидов с щелочными солями диарилтиофосфористой кислоты обнаружено образование тритиопирофосфатов и триарилтиофосфатов [124, 128]:



Образование триарилтиофосфата объясняют диспропорционированием тетраарилтиопирофосфата.

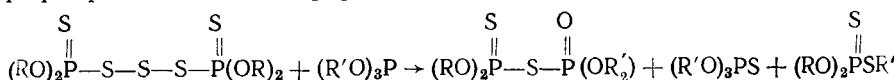
При взаимодействии фосфорсодержащих три- и тетрасульфидов с эквимолярным количеством диалкил- или триалкилфосфита, а также трифенилфосфина, происходит десульфуризация этих соединений с образованием ди- и трисульфидов соответственно [142]:



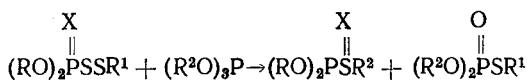
(R и R<sup>1</sup> — алкил; R<sup>2</sup> — алcoxигруппа или фенил; n = 3, 4; B — основание).

По-видимому, реакции фосфорсодержащих три- и тетрасульфидов с производными трехвалентного фосфора идут аналогично реакциям дисульфидов через стадию образования нестабильного квазифосфоневого соединения. Однако, в отличие от дисульфидов, образующийся интермедиат более полярен, и наблюдается его десульфуризация вслед-

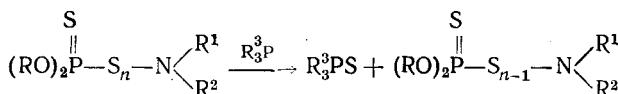
ствие разрыва дисульфидной связи. При избытке ди- или триарилфосфита реакция не останавливается на описанной выше стадии: образующиеся дисульфиды дают далее с фосфитами несимметричные дитиопирофосфаты, а также эфиры тио- и дитиокислот фосфора [129]:



Несимметричные фосфорсодержащие дисульфиды реагируют с триэтилфосфитами с разрывом S—S-связи, образуя триэфиры тио- и дитиофосфорной кислот [121, 126]:



При реакции с триалкилфосфитами или трифенилфосфином фосфорсодержащие аминополисульфиды подвергаются десульфуризации с образованием продуктов, содержащих на один атом серы меньше [62]:

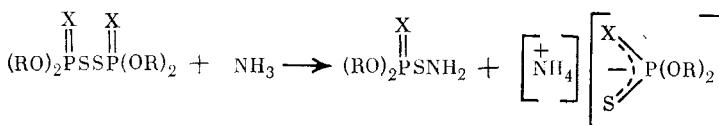


( $n=3, 4$ ;  $\text{R}^3$  — аллоксигруппа или фенил).

## 7. Реакции с аммиаком, аминами и гидразинами

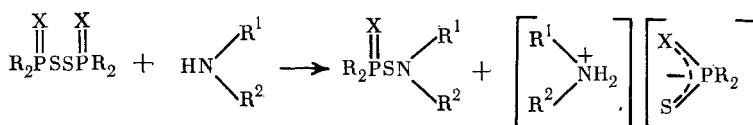
При реакции симметричных фосфорных дисульфидов с азотсодержащими основаниями, имеющими подвижный атом водорода, разрывается дисульфидная связь, причем образуются соответствующие фосфорилсульфенамиды и аммонийные соли тио- или дитиокислот фосфора. Реакция имеет общий характер для различных аминов [44, 130—135]. С помощью этой реакции тиофосфорилсульфенамиды, не замещенные у атома азота, и N-моноалкилзамещенные стали доступными веществами, тогда как получить их известными ранее методами не удавалось [136].

С аммиаком при температуре  $\sim 5^\circ\text{C}$  бис(диаллоксифосфорил)- и бис(диаллокситиофосфорил)дисульфиды с хорошим выходом образуют диаллоксифосфорил- и диаллокситиофосфорилсульфенамиды [44, 137]:



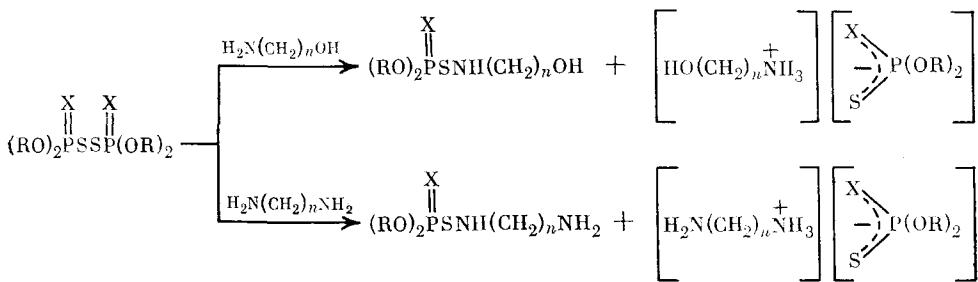
Реакция протекает быстро, полученные фосфорилсульфенамиды перегоняют в вакууме. Они недостаточно стабильны при хранении, но при низких температурах устойчивы и могут служить в качестве промежуточных продуктов при синтезе различных производных [138].

Замещение атома водорода в амидной группе повышает стабильность фосфорилсульфенамидов. Так, первичные и вторичные алифатические амины с бис(фосфорил)- и бис(тиофосфорил)дисульфидами образуют более стабильные сульфенамиды [130, 132, 139, 140]:

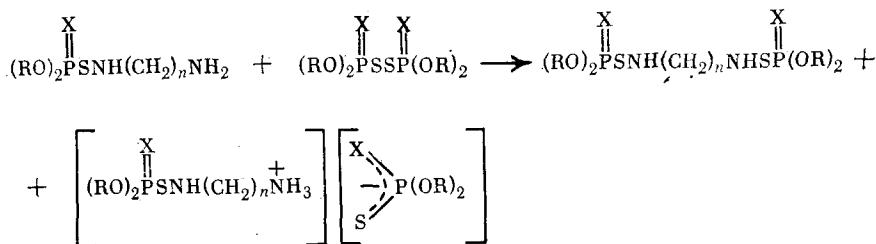


( $\text{R}$  — аллокси-, арилоксигруппа, арил;  $\text{X}=\text{O}, \text{S}$ ).

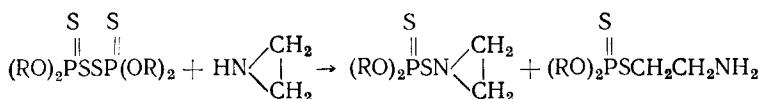
Аналогично реагируют алканоламины и диамины [134, 141]:



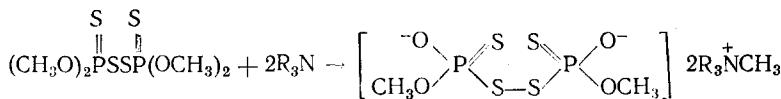
Алифатические диамины могут давать *бис*-fosфорилированные производные [141]:



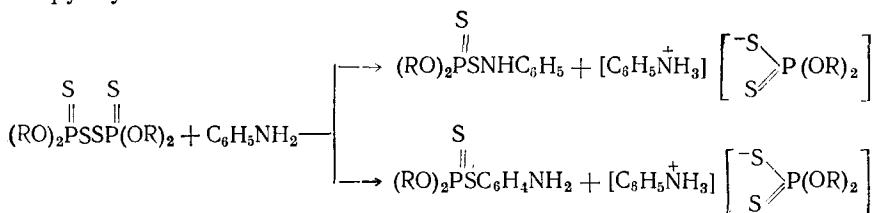
Алициклические вторичные амины реагируют с дисульфидами по аналогичной схеме [140, 142], однако с этиленимином, наряду с образованием тиофосфорилэтиленимида, происходит одновременное размыкание трехчленного цикла [134]:



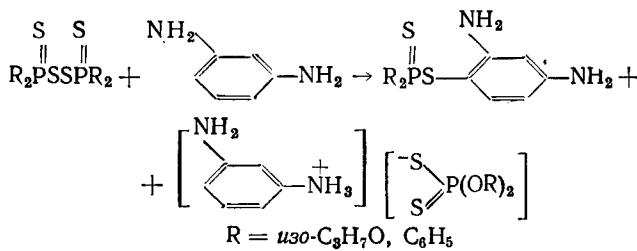
При взаимодействии с третичными аминами *бис*(диаллокситиофосфорил)дисульфиды проявляют себя как алкилирующие агенты [143, 144], образуя соли четвертичных аммониевых оснований. Особенно легко эта реакция протекает с *бис*(диметокситиофосфорил)дисульфидом [143]:



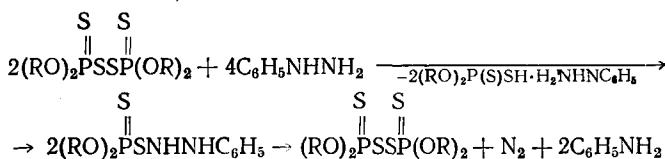
Необычно взаимодействуют *бис*(диаллокситиофосфорил)дисульфиды с ароматическими аминами [145]. С анилином при температуре 90–95°C реакция идет с разрывом дисульфидной связи в двух направлениях, причем образуются N-фенилтиофосфорилсульфенамид и продукт замещения водорода в ароматическом кольце на тиофосфорилмеркаптогруппу:



Реакция фосфорсодержащих дисульфидов с *m*-фенилендиамином протекает в более мягких условиях (при нагревании смеси исходных компонентов в бензole), и в основном образуются S-(диаминофенил)замещенные производные дитиокислот фосфора, причем замещение проходит в положение 4 *m*-фенилендиамина [145]:

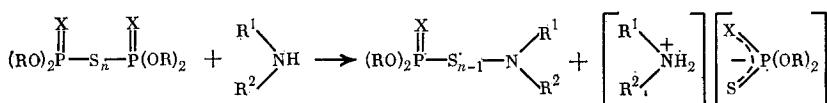


Интересно протекает также взаимодействие фосфорсодержащих дисульфидов с ароматическими и алифатическими гидразинами. При этом не удается выделить соответствующий тиофосфорилсульфенгидразид, который, по-видимому, распадается с образованием исходного дисульфида, анилина и азота. При избытке фенилгидразина дисульфиды реагируют практически полностью [131]:



В отличие от реакции с фенилгидразином, аналогичная реакция дисульфидов с N,N-диметилгидразином приводит к образованию не диметилгидразиниевой соли O,O-диалкилдитиофосфорной кислоты, а ее диметиламмониевой соли [131]. Последнее объясняется более сильными основными свойствами образовавшегося диметиламина по сравнению с исходным диметилгидразином.

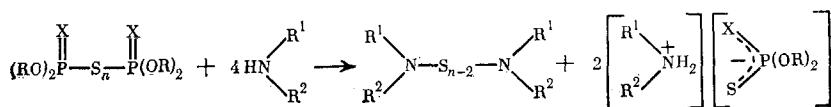
Реакции фосфорсодержащих три- и тетрасульфидов с аминами ранее практически не исследовались. В нескольких работах, посвященных взаимодействию аминов с три- и тетрасульфидами, показано, что основным продуктом реакции является соль амина и соответствующей тиофосфорной кислоты; других фосфорсодержащих продуктов реакции выделить не удавалось [57, 65]. В последние годы было установлено, что при взаимодействии фосфорсодержащих три- и тетрасульфидов с первичными и вторичными алифатическими или циклоалифатическими аминами разрывается ближайшая к атому фосфора дисульфидная связь с образованием соответствующих несимметричных полисульфидов, содержащих на один атом серы меньше, и солей O,O-диалкилтио- или O,O-диалкилдитиофосфорных кислот [147, 148]:



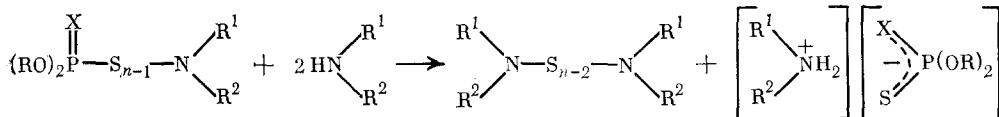
Здесь X=O, S; n=3, 4; R—алкил; R<sup>1</sup>—H, алкил; R<sup>2</sup>—алкил (R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> вместе могут образовать гетероциклическую группировку).

Диалкоксифосфорил-N-моно (или N,N-ди) алкиламинодисульфиды легко перегоняются в вакууме, а соответствующие диалкоксифосфорил- и диалкокситиофосфорилзамещенные трисульфиды разлагаются при перегонке. Наиболее информативными для этих соединений являются ИК-, ПМР- и УФ-спектры. В ИК-спектрах имеется характерная полоса поглощения группы N—H (3320 см<sup>-1</sup>) в ПМР-спектрах δ<sub>N-H</sub>=3,85—4,71 м. д. и в УФ-спектрах поглощение при 226 и 281 нм для ди- и трисульфидов соответственно [4]. По-видимому, устойчивость подобных структур обусловлена стабилизацией молекулы за счет резонансного взаимодействия с участием 3d-орбиталей атомов серы и фосфора, что подтверждается сдвигом максимума поглощения в УФ-спектрах в длинноволновую область при переходе от дисульфида к трисульфиду [146, 149].

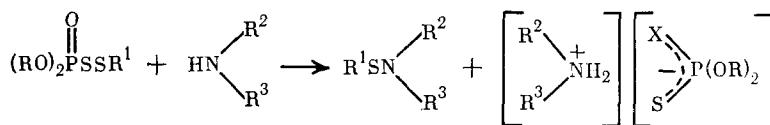
При реакции три- и тетрасульфидов с избытком алифатических аминов получают с количественным выходом *бис*(диалкиламино)сульфиды или *бис*(диалкиламино)дисульфиды, наряду с солями тио- или дитиофосфорных кислот:



Это объясняют реакцией промежуточно образующегося тиофосфориламинозамещенного ди- или трисульфида с избытком амина:

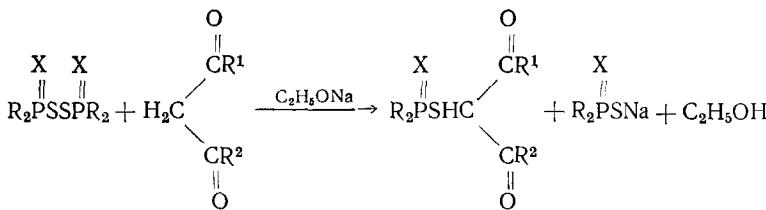


Следует подчеркнуть, что при взаимодействии несимметричных фосфорсодержащих дисульфидов с первичными и вторичными аминами, в противоположность реакции симметричных дисульфидов, образуются сульфенамиды, не содержащие атома фосфора, а фосфорорганическая часть молекулы в виде фосфорсодержащего аниона входит в состав соответствующей аммониевой соли [94]:



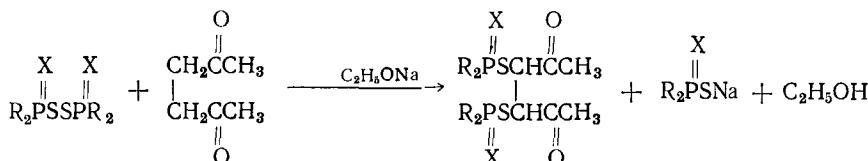
## 8. Реакции фосфорсодержащих полисульфидов с СН-кислотами

Одним из характерных направлений реакций фосфорсодержащих полисульфидов является их взаимодействие с дикарбонильными соединениями. Так, при реакции фосфорсодержащих дисульфидов с  $\beta$ - и  $\gamma$ -дикарбонильными соединениями, а именно, с натриевыми производными ацетоуксусного эфира, ацетилацетона, анилида ацетоуксусной кислоты, эфира малоновой кислоты, ацетонилацетона, происходит разрыв дисульфидной связи и образуются эфиры тио- или дитиофосфорных кислот, содержащие дикарбонильные группировки [150, 151]:



(R — арил, алcoxигруппа;  $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}; \text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}, \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}; \text{X} = \text{O}, \text{S}$ ). Следует подчеркнуть, что эта реакция приводит к образованию соответствующих C-производных [151].

Натриевые производные  $\gamma$ -дикарбонильных соединений, в зависимости от условий (соотношения реагирующих компонентов и температуры процесса), взаимодействуют или с одной молекулой дисульфида, как в случае  $\beta$ -дикарбонильных производных, или с двумя — с образованием *бис*-замещенных  $\gamma$ -дикарбонильных соединений:

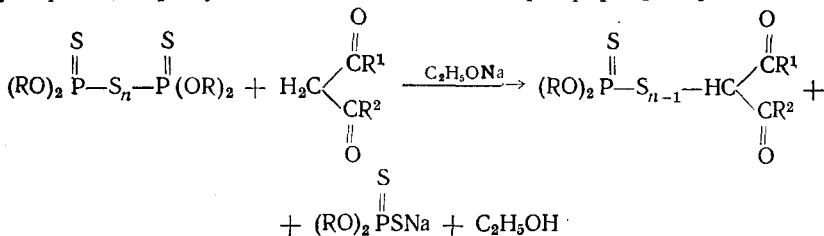


## Спектральные характеристики диацетилметил- и алcoxикарбонилацетил- метилтиалкохиситиофосфорилполисульфидов [152]

n	Спектр ПМР ( $\delta$ , м.д.)		ИК-спектр ( $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ )		Спектр ЯМР $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , м.д.)		УФ-спектр	
	OH	CH <sub>3</sub>	H...O	=C=C-	=C-CH <sub>3</sub>	=C-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	lg $\epsilon$
Соединения типа (А)								
2	17,1	2,43	1570	—	195,77	—	231	3,1
3	17,6	2,45	1575	—	195,66	—	240	3,9
Соединения типа (Б)								
2	13,7	2,43	1580	1635	184,81	171,59	232	4,1
3	13,7	2,43	1585	1640	184,81	171,68	240	4,6

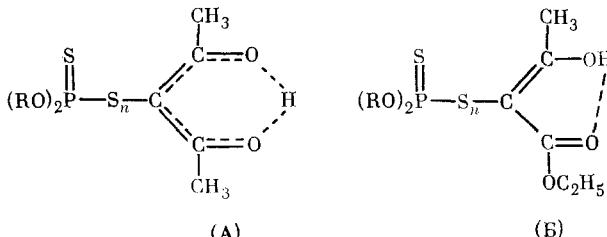
Чем более подвижен водород в молекуле карбонильного соединения, тем с большей легкостью протекает реакция с фосфорилдисульфидами.

При взаимодействии фосфорсодержащих три- и тетрасульфидов с натриевыми производными малонового эфира, ацетоуксусного эфира или ацетилацетона разрывается ближайшая к атому фосфора дисульфидная связь и образуются соответствующие несимметричные ди- или трисульфиды, наряду с солями дитиокислот фосфора [152]:



(R — алкил; R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> — алcoxигруппа или CH<sub>3</sub>; n=3, 4).

Анализ ИК-, УФ-, ПМР- и ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектров показывает, что образующиеся ди- и трисульфиды (А) и (Б) практически нацело енолизованы как в неполярных растворителях, так и в чистом виде. Величина химического сдвига сигнала гидроксильного протона в спектрах ПМР (табл. 4) указывает на образование внутримолекулярной водородной связи между енольным гидроксилом и кислородом карбонильной группы:



Из табл. 4 видно, что химический сдвиг сигнала енольного протона практически не меняется при повышении температуры до 70°C и изменении природы растворителя, что указывает на устойчивость образовавшихся хелатных структур. Число атомов серы в цепи также не оказывает влияния на величину химического сдвига. Содержание енольной формы в соединениях этого типа 98%; при переходе от  $\text{CCl}_4$  в качестве растворителя к  $\text{CH}_3\text{CN}$  содержание кето-формы увеличивается до 4% [152].

Для соединений типа (А) (табл. 4) в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  присутствует один сигнал углерода карбонильной группы, что свидетельствует о наличии квазисимметричной структуры с попарно выравненными связями [153].

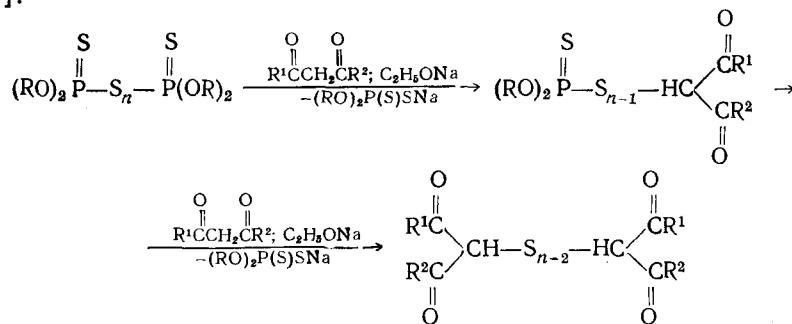
Наблюдаемая енолизация является следствием сильного электроноакцепторного влияния тиофосфорилди- и тиофосфорилтрисульфидной

группы, в результате чего уменьшается электронная плотность на метиновом атоме углерода и тем самым повышается кислотность СН-группы.

Увеличение длины волны и коэффициента экстинкции в УФ-спектрах соединений типа (А) и (Б) (табл. 4) при переходе от дисульфида к трисульфиду свидетельствует о наличии у этих соединений неразветвленной структуры полисульфидной цепи [154].

Что касается продуктов реакции фосфорсодержащих полисульфидов с натриймалоновым эфиром, то эти соединения существуют в кето-форме, о чем свидетельствуют полосы поглощения при  $1740\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах, наличие сигнала протона СН-группы ( $\delta=4,4\text{ м. д.}$ ) и отсутствие сигнала енольного протона в спектрах ПМР.

При взаимодействии симметричных три- или тетрасульфидов с избытком  $\beta$ -дикарбонильного соединения происходит последовательный разрыв ближайших к атому фосфора дисульфидных связей, и образуются соответствующие моно- или дисульфиды, не содержащие фосфора [152]:

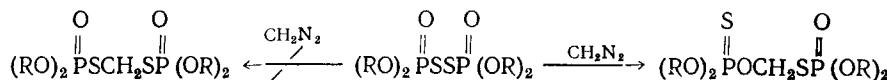


## 9. Взаимодействие фосфорсодержащих полисульфидов с диазосоединениями

Взаимодействие фосфорсодержащих полисульфидов с диазосоединениями изучено лишь в последние годы [155—163]. В литературе имеются указания на то, что дисульфиды ароматического ряда, в частности, дифенилдисульфид, реагируют с реагентом Симмонса — Смита (иодистый иодметилцинк  $\text{ICH}_2\text{ZnI}$ ), а также с эфирами диазокарбоновых кислот в присутствии катализатора, образуя продукты внедрения соответствующего карбена в дисульфидную связь. Напротив, диалкилсульфиды не реагируют с реагентом Симмонса — Смита, а с эфирами диазокарбоновых кислот реакция проходит с незначительным выходом [164, 165].

Эти данные свидетельствуют о том, что на реакционную способность дисульфидов по отношению к диазосоединениям существенное влияние оказывает их строение. Наличие электронодонорных заместителей снижает, а электроноакцепторных — повышает реакционную способность дисульфида. Последнее обстоятельство проявляется при взаимодействии фосфорсодержащих полисульфидов с диазосоединениями в реакциях карбенового и некарбенового типов.

Интересно, что, в отличие от дисульфидов ароматического ряда, *бис*(диалкоксифосфорил)дисульфиды с избытком диазометана в эфирном растворе в различных условиях (при облучении ртутной лампой, на дневном свете или в отсутствие освещения) никогда не образуют продуктов внедрения метиленовой группы в связь  $\text{S}—\text{S}$ ; эта реакция приводит к образованию с высоким выходом продуктов несимметричной структуры — диалкокситиофосфорилокси-диалкоксифосфорилтиометанов [155]:

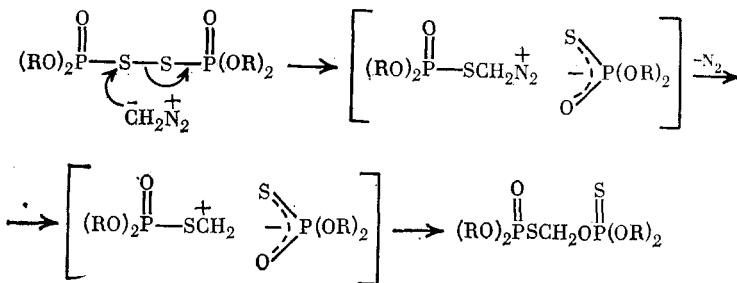


(R — алкил).

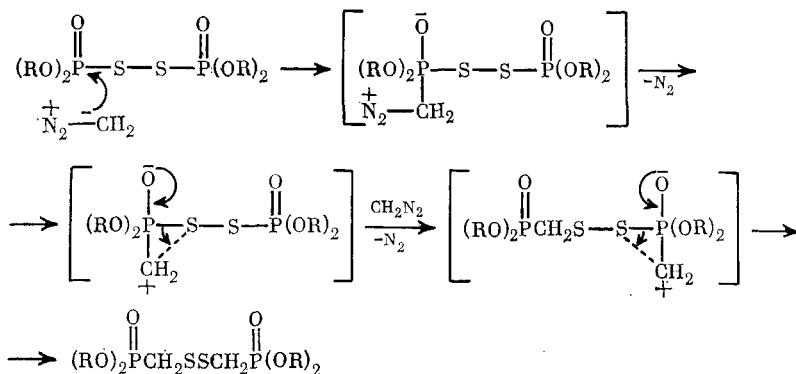
Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  этих соединений состоят из двух одиночных сигналов с  $\delta_{\text{P}}$  21—23,7 м. д. и 65,2—68,2 м. д., характерных для пятивалентного фосфора в фосфорильной и тиофосфорильной группах соответственно. В спектрах ПМР наблюдается дублет дублетов группы  $\text{CH}_2$   $\delta_{\text{H}}$  5,28—5,40 м. д. ( ${}^3J_{\text{P(O)H}}=19,5$  Гц,  ${}^3J_{\text{P(S)H}}=13,5$  Гц), что также подтверждает наличие в молекуле фосфорильной и тиофосфорильной группы и несимметричность образованной структуры. В ИК-спектрах содержатся полосы поглощения в области 1260—1275  $\text{cm}^{-1}$  (колебания связи  $\text{P}=\text{O}$ ). Полоса поглощения, отвечающая группе  $\text{P}=\text{S}$ , проявляется в спектрах КР в области 615—630  $\text{cm}^{-1}$  [155].

Так как в результате данной реакции образуются продукты, содержащие тиофосфорильную группировку вместо одной из исходных фосфорильных, то эта реакция получила название фосфорил-тиофосфорильной перегруппировки [155].

Полагают, что по крайней мере в отсутствие освещения *бис*(диалкоксифосфорил)дисульфины взаимодействуют с недиссоциированной молекулой диазометана. Эта реакция может быть представлена различными схемами. Одна из них включает атаку диазометана на один из атомов серы с разрывом дисульфидной связи и образованием промежуточной структуры с амбидентным тиофосфорильным анионом и фосфор-содержащим диазониевым катионом; последний, являясь нестабильным интермедиатом, отщепляет азот и переходит в более стабильный фосфорсодержащий карбкатион, который атакует жесткий конец триады, а именно кислород, в амбидентной системе ( $\text{O}=\text{P}=\text{S}$ )<sup>-</sup>.

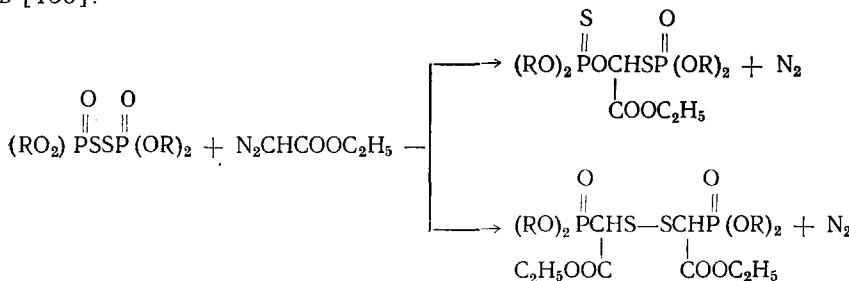


Взаимодействие *бис*(диалкоксифосфорил)дисульфидов с диазометаном в отсутствие освещения не ограничивается фосфорил-тиофосфорильной перегруппировкой, а сопровождается образованием продукта внедрения двух метиленовых групп в обе связи  $\text{P}-\text{S}$  дисульфида с сохранением связи  $\text{S}-\text{S}$  и симметричности структуры [156]. Образование продуктов  $\text{P}-\text{S}$ -внедрения представлено схемой, включающей последовательную атаку диазометана на атом фосфора дисульфида с промежуточным образованием диазониевого биполярного иона, его распадом на  $\text{N}_2$  и карбониевый биполярный ион и 1,2-миграцией фрагмента  $\text{P}(\text{O})\text{SS}$  к карбониевому центру; аналогичная последовательность стадий после атаки второй молекулой диазометана приводит к конечному продукту:



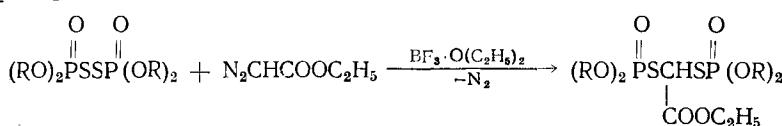
Спектр ПМР продукта внедрения в связь  $P-S$  дисульфида ( $R=$   
 $=$ изо- $C_3H_7$ ) содержит дублет, относящийся к метиленовым протонам  
группы  $CH_2$  с  $\delta_H$  2,21 м. д. ( $J_{PH}=15$  Гц). Спектр ЯМР  $^{31}P-^1H$   
состоит из синглета с  $\delta_P$  24,9 м. д.; ИК-спектр имеет полосу поглоще-  
ния группы  $P=O$  в области  $1260\text{ cm}^{-1}$  [156].

При взаимодействии *бис*(диалкоксифосфорил)дисульфидов с диазо-уксусным эфиром, так же как и в случае реакции с диазометаном, в условиях, не способствующих образованию карбена, происходит как фосфорил-тиофосфорильная перегруппировка с образованием диалкокситиофосфорилоксидиалкоксифосфорилмеркаптоуксусных эфиров, так и внедрение этоксикарбонилметиленовой группы в обе связи Р—S с образованием *бис*(этоксикарбонилдиалкоксифонометил)дисульфидов [156]:



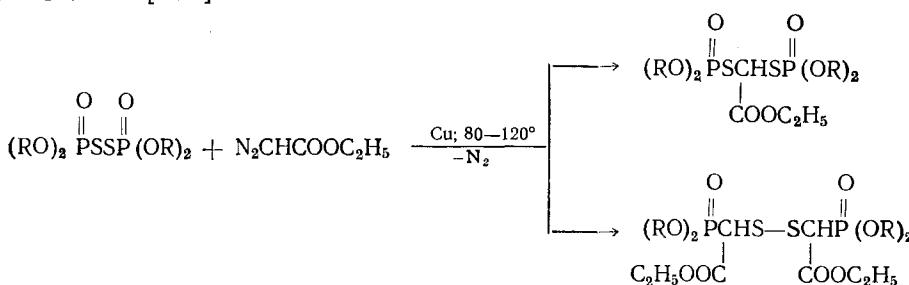
Обе конкурирующие реакции проходят с различной скоростью, и поэтому в зависимости от условий процесса возможно получение каждого из продуктов реакции в отдельности, либо их смесей в различном соотношении.

К иным результатам приводит реакция в условиях каталитического генерирования этоксикарбонилкарбена. При взаимодействии *бис*(ди-алкоксифосфорил)дисульфидов с диазоуксусным эфиrom в присутствии каталитических количеств эфирата трехфтористого бора уже при температуре  $-20 \div +8^\circ\text{C}$  образуются *бис*(диалкоксифосфорил)меркаптоуксусные эфиры — продукты внедрения этоксикарбонилкарбена в связь  $\text{S}-\text{S}$  [157].

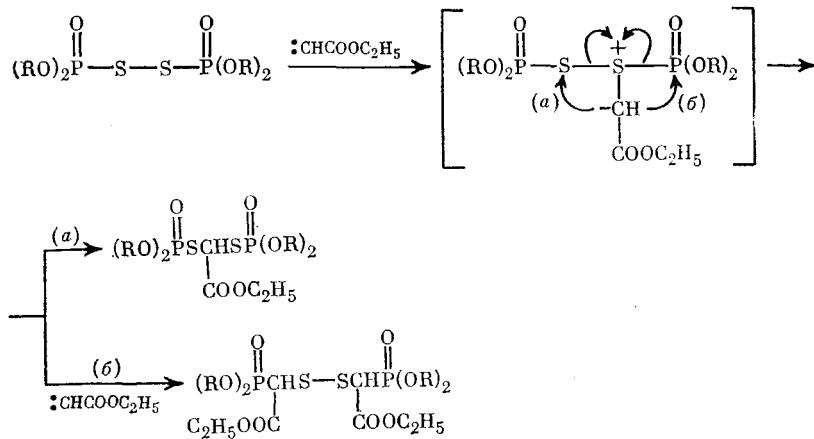


Спектр ПМР таких соединений содержит тройной ряд метинового протона группы  $\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$  с  $\delta_{\text{H}}$  4,90–5,04 м. д. ( ${}^3J_{\text{PH}}=13,5$  Гц). В спектрах ЯМР  ${}^{31}\text{P}$ — ${}^1\text{H}$  наблюдается синглет с  $\delta_{\text{P}}$  21,1–21,6 м. д. В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения, отвечающие частотам валентных колебаний 1265–1275  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{P}=\text{O}$ ) и 1745  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) [157].

В условиях каталитического генерирования карбена в присутствии порошка меди при  $80^{\circ}\text{C}$  в бензole или при  $80\text{--}120^{\circ}\text{C}$  без растворителя наряду с продуктом внедрения этоксикарбонилкарбена в  $\text{S}\text{--}\text{S}$ -связь дисульфида имеет место конкурирующая реакция внедрения в обе  $\text{P}\text{--}\text{S}$ -связи [157]:

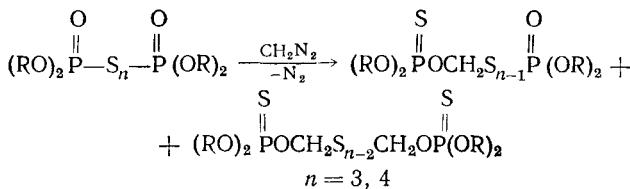


Внедрение этоксикарбонилкарбена в S—S-связь, по-видимому, проходит через стадию образования нестабильного илида сульфония с последующей 1,2-миграцией фосфорилсульфенильной группы от сульфониевого атома к илидному углероду (путь *a*). Внедрение этоксикарбонилкарбена в P—S-связь также рассматривается через промежуточное образование илида сульфония, но с последующей миграцией фосфорильной группы от сульфониевого атома к илидному углероду (путь *b*) [157]:

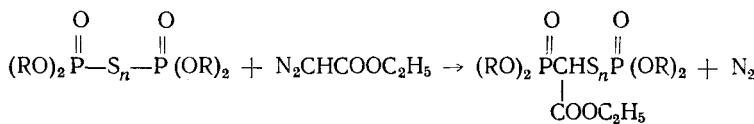


Так как внедрение в связь P—S наблюдается также в условиях, не способствующих образованию карбенов, то необходимо учитывать возможность реакции с недиссоциированной молекулой диазосоединения. Однако в этом случае реакционным центром, по-видимому, является атом фосфора, а не серы в молекуле дисульфида.

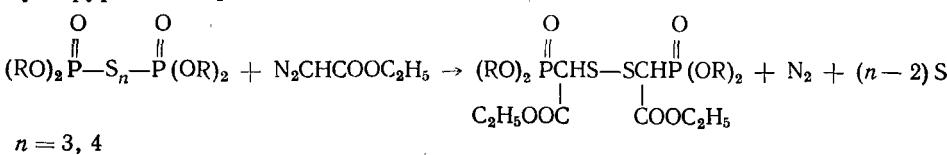
Фосфорсодержащие три- и тетрасульфины при взаимодействии с диазометаном образуют продукты фосфорил-тиофосфорильной перегруппировки [158].



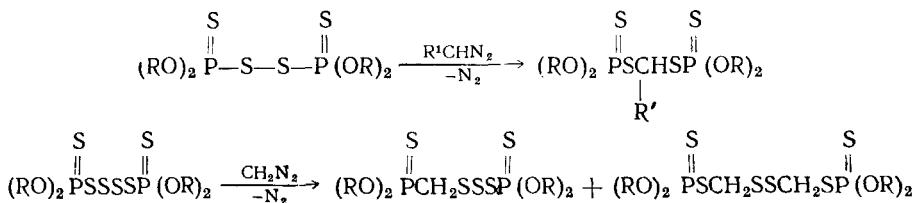
С диазоуксусным эфиром перегруппировки не происходит, а образуются с высоким выходом продукты внедрения этоксикарбонилметиленовой группы в одну из P—S-связей полисульфида [159]:



При избытке диазоуксусного эфира имеют место внедрение двух этоксикарбонилметиленовых групп в P—S-связи полисульфида и десульфуризация [159]:



Реакции, аналогичные описанным выше, рассматривались также на примере тиофосфорилзамещенных ди-, три- и тетрасульфида [160—162]:

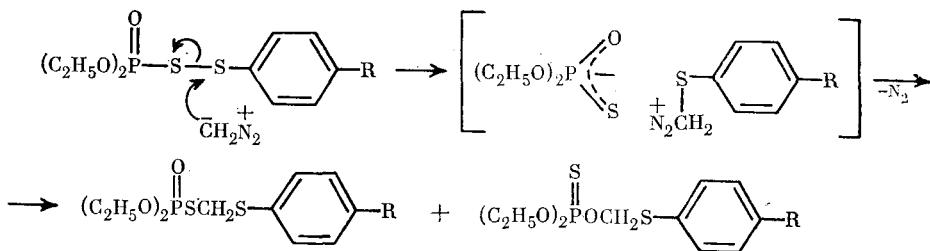


(R — алкил; R' = H, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

В случае *бис*(диалкокситиофосфорил)тетрасульфидов с помощью ПМР-спектроскопии наблюдалась последовательность внедрения метиленовой группы сначала в одну, а затем в другую S—S-связь полисульфида, на что указывает появляющийся сначала в спектре один дублет протонов CH<sub>2</sub>-группы с δ<sub>H</sub> 4,02 м. д. (<sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 18 Гц), а затем второй дублет с δ<sub>H</sub> 3,75 м. д. (<sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 18 Гц) [162].

Полагают, что фосфорил-тиофосфорильная перегруппировка проходит с недиссоциированной молекулой диазосоединения, а S—S-внедрение является реакцией карбенового типа. Что касается P—S-внедрения, то эта реакция, по-видимому, может иметь как карбеновый, так и некарбеновый характер.

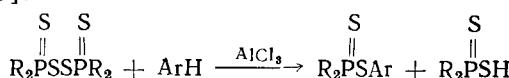
Для фосфорсодержащих дисульфидов несимметричного строения сообщается о внедрении метиленовой группы в связь S—S диэтоксифосфориларилдисульфида при взаимодействии с диазометаном [95]. Продукты перегруппировки получены с незначительным выходом [166]. Считают, что образование диэтоксифосфорилтиоарилтиометана и диэтокситиофосфорилоксиарилтиометана происходит по «диазониевому» механизму; диазониевый катион взаимодействует с тиофосфорильным анионом в большей степени по атому серы и в меньшей по атому кислорода амбидентной триады (O—P—S)<sup>-</sup> [166]:



Реакции фосфорсодержащих полисульфидов с диазосоединениями позволяют получать труднодоступные или ранее неизвестные типы фосфорорганических соединений и открывают интересные возможности для изучения карбеновых реакций в химии органических соединений фосфора.

## 10. Реакции фосфорсодержащих дисульфидов в присутствии кислот Льюиса

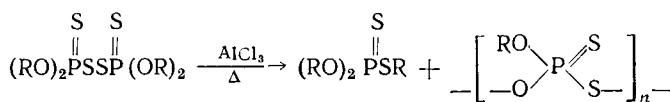
При взаимодействии фосфорсодержащих дисульфидов с ароматическими углеводородами и алкилариловыми эфирами в присутствии кислот Льюиса образуются соответствующие S-ариловые эфиры тиокислот фосфора [167, 168]:



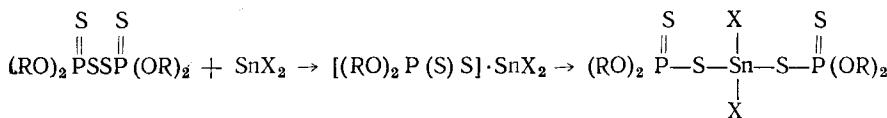
(R — алкоксигруппа, фенил). Необходимо отметить, что в случае использования незамещенных алкилариловых эфиров образуется смесь изомеров, разделение которой представляет определенные трудности.

При использовании *бис*(диалкокситиофосфорил)дисульфидов наблюдается также алкилирование ароматического ядра, причем эта реакция в некоторых случаях преобладает [167, 168].

В присутствии кислот Льюиса *бис*(диалкоокситиофосфорил)дисульфиды способны к самоалкилированию [167]:



Интересно протекает взаимодействие фосфорсодержащих дисульфидов с дигалогенидами олова [169, 170]:



Первоначально, по-видимому, образуется комплекс дигалогенида олова. Последующее перераспределение электронной плотности приводит к разрыву S—S-связи и образованию валентных связей S—Sn.

\* \* \*

Таким образом, своеобразие химического поведения фосфорсодержащих полисульфидов делает эту группу соединений весьма перспективной для применения их в органическом синтезе с целью получения новых или труднодоступных типов органических соединений фосфора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мельников Н. Н., Хаскин Б. А. В кн.: Реакции и методы исследования органических соединений. М.: Химия, 1983, с. 193.
2. Ткачев В. В., Атовмян Л. О., Щепинов С. А. Ж. структ. химии, 1976, т. 17, с. 945.
3. Karle I. L., Estlin J. A., Britts K. Acta Crystallogr., 1967, v. 22, p. 273.
4. Толмачева Н. А., Марголин Л. Н., Хаскин Б. А., Промоненков В. К. Депонир. ВИНИТИ № 1886/78 деп.; Библиограф. указатель ВИНИТИ «Депонированные рукописи», 1978, № 11, с. 79.
5. Успехи спектроскопии/Под ред. Т. У. Томсона. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
6. Malatesta L., Laverone T. Gazz. chim. ital., 1951, v. 81, p. 596.
7. Kuchen W., Strohberg K., Metten J. Chem. Ber., 1963, B. 96, S. 1733.
8. Gamasaki F. Sci. Repts. Pest. Inst. Tohoku, Ser. A, 1952, v. 4, p. 403.
9. Ping-Fang H., Wan-Yi Ch. Acta Chim. Sinica, 1956, v. 22, p. 215; C. A., 1958, v. 52, 7166.
10. Maier L. Topics in Phosphorus Chemistry, v. 2. New York: Intersci. Publ., 1965, p. 43.
11. Roesky H. W., Tebbe F. N., Muettterties E. L. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 1272.
12. Мастрюкова Т. А., Шипов Э. А., Кабачник М. И. Ж. общ. химии, 1961, т. 31, с. 507.
13. Гришина О. Н., Беззубова Л. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 2140.
14. Землянский Н. И., Мельник Я. И. Ж. общ. химии, 1969, т. 39, с. 2461.
15. Катович В. П., Землянский Н. И. Там же, 1968, т. 38, с. 1763.
16. Землянский Н. И., Калашников В. П. Там же, 1969, т. 39, с. 616.
17. Кабачник М. И., Мастрюкова Т. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1953, с. 121.
18. Герман Н. М., Лимасова Т. И., Рябченко С. Н., Левин И. С. Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук, 1981, вып. 3, № 7, с. 150.
19. Staehler G. Пат. ФРГ 2920172 (1980); C. A., 1981, v. 94, 192457.
20. Foss O. Acta Chem. Scand., 1947, v. 1, p. 8.
21. Malatesta L., Pizzotti R. Gazz. chim. ital., 1946, v. 76, p. 167.
22. Metzger G. Inorg. Chem., 1962, v. 1, p. 954.
23. Bartlett J. H., Rudel H. W., Cyphers E. B. Пат. США 2705694 (1955); C. A., 1955, v. 49, 12766.
24. Giannaria J. J., Nygaard E. M. Пат. США 3161487 (1964); C. A., 1965, v. 62, 10276.
25. Rudel H. W., Boyle J. M. Пат. США 2523146 (1950); C. A., 1951, v. 45, 1157.
26. Mikolajczyk M., Para M. Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. sci. chim., 1968, v. 16, p. 295.
27. Michalski J. Roczn. Chem., 1959, v. 33, p. 835.
28. Ettel V., Zbirovsky M. Chem. listy, 1956, v. 50, p. 1261.
29. Borecki C., Michalski J., Musierowicz S. J. Chem. Soc., 1958, p. 4081.
30. Michalski J., Mikolajczyk M., Ratajczak A. Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. sci. chim., 1963, v. 11, p. 11.
31. Eckstein F. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 4292.
32. Гришина О. Н., Соколова И. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 2139.
33. Каковский И. А. Тр. Ин-та горного дела АН СССР, 1956, с. 3.
34. Бусев А. И., Иванютин М. И. Ж. анал. химии, 1959, т. 14, с. 244.
35. Bode H., Arnswald W. Z. anal. Chem., 1962, B. 185, S. 99.
36. Каковский И. А., Степанов Б. А., Рязанцева О. Ф., Серебрякова Н. В. Ж. физ. химии, 1959, т. 33, с. 1830.

37. Ницантьева Л. В., Смирнова Э. И., Швецова-Шиловская К. Д. Получение и свойства диалкилдигифосфорных кислот. Сер. хим. средства защиты растений. М.: Изд. НИИЭХИМ, 1974. 51 с.
38. Peters G. J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 2198.
39. Almasi L., Paskucz L. Chem. Ber., 1965, B. 98, S. 3546.
40. Almasi L., Hantz A. Monatsh. Chem., 1969, B. 100, S. 798.
41. Almasi L., Paskucz L. Ibid., 1970, B. 101, S. 662.
42. Almasi L., Hantz A. Chem. Ber., 1966, B. 99, S. 3288.
43. Хаскин Б. А., Торгашева Н. А., Мельников Н. Н. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 1472.
44. Торгашева Н. А., Хаскин Б. А., Мельников Н. Н., Косминская Г. А. Там же, 1976, т. 46, с. 1467.
45. Мельников Н. Н., Грапов А. Ф., Швецова-Шиловская К. Д. Там же, 1959, т. 29, с. 3291.
46. Мельников Н. Н., Грапов А. Ф. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1961, т. 6, с. 119.
47. Zbiroovsky M., Etzel V. Sbornik vysoka skoly chem.-technol v Praze, 1957, p. 253; C. A., 1959, v. 53, 6057.
48. Borecka B., Jezierska B., Bluj S., Michalski J. Bull. Acad. Pol. Sci., ser. sci. chim., 1974, v. 22, p. 201.
49. Михальски Я., Раймишисель В., Каминьски Р. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1529.
50. Черкасов Р. А., Кутырев Г. А., Карелов А. А., Яркова Э. Г., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 1025.
51. Nakanishi A., Oae S. Chem. and Ind., 1971, p. 960.
52. Oae S., Nakanishi A., Tzujimoto N. Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 2981.
53. Черкасов Р. А. В кн.: Строение и реакционная способность органических соединений. М.: Наука, 1978, с. 107.
54. Hofmann A., Mahla F. Chem. Ber., 1892, B. 25, S. 2436.
55. Lippmann A. E. J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 471.
56. Lamb G. Пат. США 3448191 (1969); С. А., 1969, v. 71, 49251.
57. Корбридж Д. В кн.: Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982, с. 458.
58. Fischer K., Brandt E., Pilgram K. Пат. ФРГ 948156 (1956); С. А., 1959, v. 53, 6078.
59. Roesky H. W., Dietl M. Z. Naturforsch., 1969, B. 24, S. 1254.
60. Roesky H. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1969, v. 5, p. 453.
61. Hantz A., Salamon A. M., Raita G., Almasi L. J. prakt. Chem., 1978, B. 320, S. 183.
62. Толмачева Н. А., Хаскин Б. А. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 847.
63. Fluck E., Ibanez F., Binder H. Z. anorg. allgem. Chem., 1973, B. 397, S. 147.
64. Andrews J. M., Fergusson J. E., Wilkins C. J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1963, v. 25, p. 892.
65. Klement R., Hahne H., Schneider H., Wild A. Chem. Ber., 1964, B. 97, S. 1716.
66. Noeth H., Schraegle W. Ibid., 1964, B. 97, S. 2218.
67. Бусев А. И., Минтаян Хонг. Ж. неорг. химии, 1962, т. 7, с. 88.
68. Bayer O., Freytag H., Lober F. Пат. ФРГ 1044804 (1958); С. А., 1960, v. 54, 18355.
69. Malz H., Bayer O., Freytag H., Lober F. Пат. США 2891059 (1959); С. А., 1960, v. 54, 4387.
70. Morita E. Пат. США 3544531 (1970); С. А., 1971, v. 74, 43330.
71. Malz H., Lober F., Bayer O., Scheurlen H. Пат. США 3044981 (1962); С. А., 1963, v. 58, 14228.
72. Szabo K., Matolcsy G. Mag. Kem. Folyoirat, 1955, v. 61, p. 80; С. А., 1955, v. 49, 16309.
73. Foss O. Acta Chem. Scand., 1947, v. 1, p. 307.
74. Schrader G., Lorenz W. Пат. ФРГ 1103324 (1959); Chem. Zbl., 1961, C. 16252.
75. Birum G. H. Пат. США 2828241 (1958); С. А., 1958, v. 52, 11347.
76. Michalski J., Lenard-Boreska B., Kapecka T., Strzelecka H. Roczn. Chem., 1959, v. 33, p. 1255.
77. McDermott J. P. Пат. США 2760937 (1956); С. А., 1957, v. 51, 3131.
78. Кабачник М. И., Мастрюкова Т. А., Годына Е. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1954, с. 743.
79. Gilbert E. E. Пат. США 2911335 (1959); С. А., 1960, v. 54, 3839.
80. Almasi L., Hantz A., Paskucz L. Chem. Ber., 1962, B. 95, S. 1582.
81. Ping-Fang H., Wan-Yi Ch. Acta Chim. Sinica, 1959, v. 25, p. 411; С. А., 1960, v. 54, 19562.
82. Elliot J. S., Gerald J. J., Barber R. I. Пат. ФРГ 2320644 (1973); С. А., 1974, v. 80, p. 61907.
83. Lorenz W. Пат. ФРГ 1134369 (1960); С. А., 1963, v. 58, 3316.
84. Dabkowski W., Michalski J., Radziejewski C. Phosphorus and Sulfur, 1980, v. 8, p. 375.
85. Sullivan A. B. Пат. США 4006155 (1974); РЖХим., 1977, 220317.
86. Almasi L., Paskucz L. Chem. Ber., 1965, B. 98, S. 613.
87. Price G. R., Walsh E. N., Dewald C. L., Soong S. Y. C. Пат. США 3161498 (1964); С. А., 1965, v. 63, 14762.
88. Price G. R., Walsh E. N., Hallett J. T. Пат. США 3109770 (1963); С. А., 1964, v. 60, 2841.
89. Гусарь Н. И. Сульфенилхлориды в химии фосфорорганических соединений. Киев: Наукова думка, 1979.
90. Trivette C. D., Maender O. W. Пат. США 3867358 (1975); С. А., 1975, v. 83, 11902.
91. Землянский Н. И., Приб О. А., Драч Б. С. Ж. общ. химии, 1961, т. 31, с. 880.

92. Price G. R., Walsh E. N., Hallett J. T. Пат. США 3070493 (1962); С. А., 1963, в. 58, 8374.
93. Pianka M. Пат. США 3018215 (1960); С. А., 1962, в. 57, 3256.
94. Пат. заявка Нидерландов 6501006 (1965); С. А., 1965, в. 64, 6560.
95. Miyamoto T., Yamamoto J. Nippon Noyaku Gakkaishi, 1977, в. 2, р. 303; С. А., 1978, в. 88, 50409.
96. Almasi L., Hantz A. J. prakt. Chem., 1968, B. 38, S. 113.
97. Almasi L. Les Composés Thiophosphororganiques. Paris: Masson, 1976.
98. Trdlicka V., Kada J., Mostecky J. Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem., 1976, B. 29, S. 310; С. А., 1977, в. 86, 54764.
99. Schrader G. Пат. ФРГ 1040542 (1956); Chem. Zbl., 1959, S. 10045.
100. Шер Е. И., Маркова Л. Г., Ханакова Л. Г., Кузьмина Г. Н., Санин П. И. Нефтехимия, 1973, т. 13, с. 876.
101. Almasi L., Hantz A., Paskucz L. Acad. Rep. Populare Romine, Filiala Cluj, Studii Cercetari Chim., 1962, в. 12, р. 291; С. А., 1963, в. 59, 1515.
102. Lenard-Boreska B., Michalski J. Roczn. Chem., 1957, в. 31, р. 1167.
103. Петров К. А. Неймышева А. А. Ж. общ. химии, т. 29, с. 3030.
104. Fletcher J., Hamilton J., Hechenbeikner J. J. Amer. Chem. Soc., 950, в. 72, р. 2461.
105. Pinkerton A. A., Cavell R. G. Ibid., 1971, в. 93, р. 2384.
106. Haubein A. N. Ibid., 1959, в. 81, р. 144.
107. Diveley W., Haubein A., Lohr A., Dmosely P. Ibid., 1959, в. 81, р. 139.
108. Oswald A., Lesser J. H. Пат. США 3742098 (1973); С. А., 1973, в. 79, 125825.
109. Miller B. Пат. США 29992264 (1960); С. А., 1961, в. 55, 25755; Пат. США 3019159 (1960); С. А., 1962, в. 56, 15367. Пат. США 3021352 (1960); С. А., 1962, в. 57, 6661.
110. Miller B. J. Amer. Chem. Soc., 1960, в. 82, р. 6205.
111. Miller B. Tetrahedron, 1964, в. 20, р. 2069.
112. Markowska A., Michalski J. Roczn. Chem., 1964, в. 38, р. 1141.
113. Хаскин Б. А., Рымарева Т. Г., Мельников Н. Н. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 1912.
114. Мельников Н. Н., Хаскин Б. А., Шелученко О. Д. Там же, 1978, т. 48, с. 1657.
115. Hunger K. Chem. Ber., 1967, B. 100, S. 2214.
116. Muhlman R., Schrader G. Пат. ФРГ 1240850 (1967); РЖХим., 1969, ЗН604.
117. Muhlman R., Schrader G. Пат. ФРГ 947366 (1956); С. А., 1957, в. 51, 4413.
118. Schrader G., Lorenz W., Muhlman R. Angew. Chem., 1958, B. 70, S. 690.
119. Schrader G., Lorenz W. Пат. ФРГ 1159934 (1963); С. А., 1964, в. 61, 11897.
120. Michalski J., Wasik J. J. Chem. Soc., 1962, р. 5056.
121. Michalski J., Wieczorkowski J. Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 1957, в. 5, р. 917; С. А., 1958, в. 52, 6157.
122. Мельников Н. Н., Швецова-Шиловская К. Д., Каган М. Я. Авт. свид. СССР 131760 (1960); Бюл. изобр., 1960, № 18.
123. Мельников Н. Н., Швецова-Шиловская К. Д., Каган М. Я. Тр. II конф. по химии и применению ФОС. М.: Наука, 1962, с. 333.
124. Мельников Н. Н., Швецова-Шиловская К. Д., Каган М. Я. Ж. общ. химии, 1960, т. 30, с. 2319.
125. Мельников Н. Н., Швецова-Шиловская К. Д., Италинская Т. Л. Там же, 1962, т. 32, с. 847.
126. Schrader G. Пат. ФРГ 1108243 (1961); С. А., 1962, в. 57, 4597.
127. Мельников Н. Н., Швецова-Шиловская К. Д., Каган М. Я. Авт. свид. СССР 122144 (1959); Бюл. изобр., 1959, № 17.
128. Мельников Н. Н., Швецова-Шиловская К. Д., Каган М. Я., Михалютина Е. Б. Авт. свид. СССР 12558 (1959); Бюлл. изобр., 1960, № 2.
129. Толмачева Н. А., Хаскин Б. А., Мельников Н. Н. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 1078.
130. Мельников Н. Н., Хаскин Б. А., Торгашева Н. А. Авт. свид. СССР 384827 (1973); Бюл. изобр., 1973, № 25.
131. Хаскин Б. А., Торгашева Н. А., Мельников Н. Н. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, с. 2083.
132. Хаскин Б. А., Мельников Н. Н., Торгашева Н. А. Там же, 1973, т. 43, с. 1916.
133. Мельников Н. Н., Хаскин Б. А., Торгашева Н. А. Там же, 1975, т. 45, с. 1005.
134. Мельников Н. Н., Торгашева Н. А., Хаскин Б. А. Там же, 1976, т. 46, с. 43.
135. Торгашева Н. А., Хаскин Б. А., Мельников Н. Н. Там же, 1977, т. 47, с. 1977.
136. Michalski J., Markowska A., Strzelecka H. Roczn. Chem., 1959, в. 33, р. 1251.
137. Хаскин Б. А., Торгашева Н. А., Мельников Н. Н. Авт. свид. СССР 483401 (1975); Бюл. изобр., 1975, № 38.
138. Хаскин Б. А., Торгашева Н. А., Мельников Н. Н. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 2176.
139. Хаскин Б. А., Торгашева Н. А., Мельников Н. Н. Авт. свид. СССР 541850 (1976); Бюл. изобр., 1977, № 1.
140. Хаскин Б. А., Торгашева Н. А., Мельников Н. Н. Авт. свид. СССР 473719 (1974); Бюл. изобр., 1975, № 22.
141. Хаскин Б. А., Торгашева Н. А., Мельников Н. Н. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 1250.
142. Хаскин Б. А., Мельников Н. Н., Торгашева Н. А. Там же, 1974, т. 44, с. 95.
143. Хаскин Б. А., Торгашева Н. А., Мельников Н. Н., Супин Г. С. Там же, 1974, т. 44, с. 224.
144. Мельников Н. Н., Михайлова О. Б., Швецова-Шиловская К. Д., Михалютина Е. Б. Там же, 1968, т. 38, с. 346.
145. Хаскин Б. А., Торгашева Н. А., Негребецкий В. В. Там же, 1983, т. 53, с. 1775.
146. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологий. М.: Мир, 1982.

147. Хаскин Б. А., Толмачева Н. А., Промоненков В. К. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 2455.
148. Хаскин Б. А., Толмачева Н. А., Промоненков В. К. Там же, 1980, т. 50, с. 2700.
149. Оаэ С. В кн.: Химия органических соединений серы. М.: Химия, 1975, с. 512.
150. Хаскин Б. А., Мельников Н. Н., Рымарева Т. Г., Торгашева Н. А. Авт. свид. СССР 516699 (1975); Бюл. изобр., 1976, № 21.
151. Хаскин Б. А., Рымарева Т. Г., Мельников Н. Н. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 1461.
152. Хаскин Б. А., Толмачева Н. А., Королева Т. И., Галущина В. В., Промоненков В. К. Там же, 1979, т. 49, с. 2236.
153. Шапелько Н. Н., Берестова С. С., Медведева В. Г., Сколдинов А. П., Андреевич-ков Ю. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, с. 876.
154. Любопытова Н. С. Электронные спектры поглощения органических соединений серы. М.: Наука, 1977.
155. Хаскин Б. А., Шелученко О. Д., Торгашева Н. А., Негребецкий В. В., Королева Т. И., Промоненков В. К. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 2629.
156. Хаскин Б. А., Шелученко О. Д., Торгашева Н. А. Там же, 1982, т. 52, с. 597.
157. Хаскин Б. А., Шелученко О. Д., Торгашева Н. А. Там же, 1983, т. 53, с. 780.
158. Хаскин Б. А., Толмачева Н. А., Королева Т. И., Негребецкий В. В. Там же, 1981, т. 51, с. 2447.
159. Хаскин Б. А., Толмачева Н. А., Королева Т. И. Там же, 1983, т. 53, с. 1219.
160. Хаскин Б. А., Толмачева Н. А., Шелученко О. Д., Промоненков В. К. Авт. свид. СССР 717059 (1979); Бюл. изобр., 1980, № 7.
161. Хаскин Б. А., Шелученко О. Д., Торгашева Н. А., Промоненков В. К. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 1990.
162. Хаскин Б. А., Толмачева Н. А., Королева Т. И., Промоненков В. К. Там же, 1980, т. 50, с. 2233.
163. Хаскин Б. А., Шелученко О. Д., Торгашева Н. А., Толмачева Н. А. VII Всесоюзн. конф. по химии ФОС. Тезисы докл. Л.: 1982, с. 56.
164. Field L., Banks C. J. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 2774.
165. Ando W., Yaqihara T., Tozune S., Imai I., Suzuki J., Toyama T., Nakaido S., Migita T. Ibid., 1962, v. 37, p. 1721.
166. Miyamoto T., Yamamoto I. Agr. and Biol. Chem., 1980, v. 44, p. 2581.
167. Мельников Н. Н., Хаскин Б. А., Полуян И. В. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 1902.
168. Мельников Н. Н., Хаскин Б. А., Полуян И. В. Авт. свид. СССР 422250 (1972); Бюл. изобр., 1976, № 31.
169. Муратова А. А., Собанова О. Б., Яркова Э. Г., Храмов А. С., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 1903.
170. Собанова О. Б., Винокуров А. И., Муратова А. А., Кутырев Г. А., Пудовик А. Н. Авт. свид. СССР 761472 (1980); Бюл. изобр., 1980, № 33.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
химических средств защиты растений, Москва