

УДК 547.854.9

ХИМИЯ АЦИЛ- И СУЛЬФОНИЛИЗО(ТИО, СЕЛЕНО) ЦИАНАТОВ

*М. О. Лозинский и П. С. Пелькис*

В статье приведены новейшие достижения в химии ацил- и сульфонилизо(тио, селено)цианатов. Рассмотрены и систематизированы все методы получения изоцианатов, изотиоцианатов, изоселеноцианатов карбоновых и сульфокислот. Описаны реакции и химические превращения ацил- и сульфонилизо(тио, селено)цианатов. Приведены физические свойства и рассмотрены вопросы строения и изомеризации ацил- и сульфонилизо(тио, селено)цианатов.

В заключение статьи приведены имеющиеся в литературе данные о практическом значении и применении ацил- и сульфонилизо(тио, селено)цианатов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	840
II. Методы получения ацилизо- и ацилизо(тио, селено)цианатов	841
III. Физические свойства	844
IV. Строение и изомеризация ацилизо(тио, селено)цианатов	845
V. Химические реакции ацилизо(тио, селено)цианатов	846
VI. Применение ацилизо(тио, селено)цианатов	859

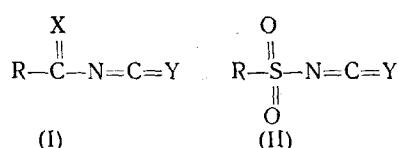
I. ВВЕДЕНИЕ

Органические изотиоцианаты и изоцианаты, впервые полученные в конце прошлого столетия, в последнее время приобретают все большее значение. Огромный интерес к этому классу соединений обусловлен тем, что они, в силу своей высокой реакционной способности стали важными исходными и промежуточными продуктами для синтеза разнообразных органических соединений, среди которых многие нашли практическое применение.

Органические изоцианаты необходимы для получения полимерных материалов, синтетических волокон, лекарственных веществ, инсектицидов, гербицидов, фунгицидов, нематоцидов, фотоматериалов и многих других продуктов.

По химии изоцианатов в Чехословакии<sup>1</sup> в 1964 г. состоялся Международный симпозиум. В появившихся за последнее время работах описаны оригинальные методы синтеза<sup>2-5</sup> и найдены новые пути синтетического и практического применения органических изоцианатов, изотиоцианатов и тиоцианатов<sup>6, 7</sup>. По химии изоцианатов имеются обзорные статьи<sup>8-10</sup>.

Данные по ацил(тио, селено)изоцианатам разбросаны по различным источникам и сведения о них не обобщены. Настоящий обзор является попыткой восполнить этот пробел. В обзоре рассмотрены новые данные по строению, способам получения, свойствам и практическому применению ацилизо(тио, селено)цианатов, тиоацилизоцианатов и сульфонилизо(тио)цианатов общих формул (I) и (II):



где X и Y могут быть: X=Y=O, X=Y=S, X=Y=Se, X=O, Y=S, Se; X=S, Y=O, Se; R — может быть галоид, алкил, арил, алкокси, арокси, диалкиламиногруппа и другие.

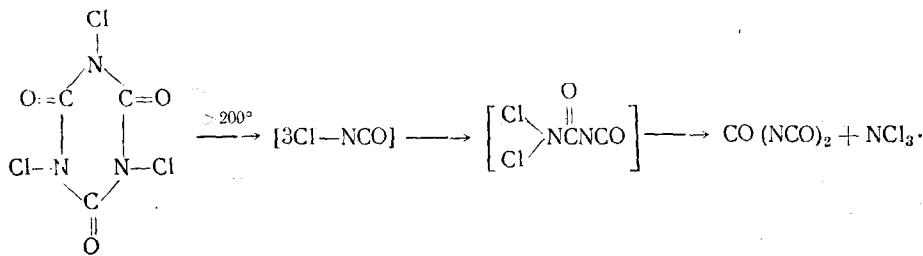
Химические свойства сульфонилизоцианатов (II,  $Y=O$ ) рассмотрены в обзорной статье Ульриха<sup>10</sup>. Мы будем касаться материала этого класса соединений только в той части, которая не вошла в указанный обзор, но представляет большой интерес.

известен давно, однако в последнее время к нему проявляется повышенный интерес. Химию тиоацилизо(тио)цианатов типа  $R-C(=S)-N=C=O$  начали изучать в последние 4–5 лет, тиоацилизотиоцианаты  $R-C(=S)-N=C=S$  и тиоацилсelenоцианаты  $R-C(=S)-N=S=Se$  до настоящего времени не известны. Ацилизосelenоцианаты типа  $R-C(=O)-N=C=Se$  в индивидуальном виде не получены. Существование их доказывалось превращением в производные сelenомочевин. Недавно получены первые представители сульфонилизотиоцианатов  $R-SO_2N=C=S$ .

В обзоре рассмотрены работы, опубликованные до 1 июня 1967 года.

## II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЦИЛИЗО- И АЦИЛИЗО(ТИО, СЕЛЕНО)ЦИАНАТОВ

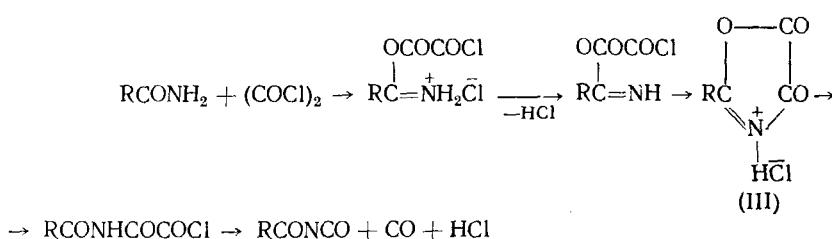
1. *Карбонилизоцианаты*. Простейший карбонилдиизоцианат  $O=C=N-C(=O)-N=C=O$  впервые был получен в 1966 г. термическим разложением трихлоризоциануровой кислоты при атмосферном давлении<sup>11</sup>. Реакция протекает через промежуточное образование хлоризоцианата и N-дихлор-N-карбонилмочевины<sup>12</sup>:



Соответствующие хлоркарбонилизоцианат CICONCS и карбонилдизотиоцианат  $\text{CO}(\text{NCS})_2$  до настоящего времени в чистом виде не получены. Существование их косвенно подтверждено реакциями тиофосгена с роданистым свинцом с последующим превращением в производные тиомочевин<sup>13, 14</sup>.

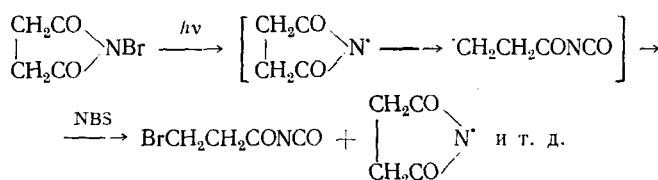
Простейшие ацилизоцианаты были получены из галоидангидридов кислот и солей циановой кислоты<sup>15-24</sup>. В последние годы разработаны более удобные методы синтеза ацилизоцианатов.

Недавно<sup>25</sup> был предложен новый оригинальный способ получения ацилиозанатов из незамещенных амидов и оксалилхлорида в дихлорэтане при длительном кипячении:



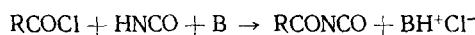
По предложенной схеме реакции на первой стадии идет *o*-ацилирование, затем с отщеплением хлористого водорода происходит внутримолекулярная циклизация с образованием производных оксазолидин-4,5-дионов (III). Последние при длительном кипячении превращаются с отщеплением окиси углерода и хлористого водорода в ацилизоцианаты. Ароматические амиды в этих реакциях дают выходы карбонилизоцианатов 56—96 %. Алифатические амиды реагируют несколько труднее, карбонилизоцианаты получаются с выходами 31—67 %. Реакция циклопропанкарбоксиамида с оксалилхлоридом проходит с размыканием циклопропанового кольца и образованием  $\gamma$ -хлорбутирилизоцианата  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONCO}$ <sup>26</sup>. О возможности получения ацилизоцианатов из амидов кислот и фосгена упоминается в патенте<sup>27</sup>.

Метод получения ацилизоцианатов перегруппировкой циклических N-бромимидов был предложен Джонсоном<sup>28</sup> и Мартином<sup>29</sup>. N-Бромсукцинимид (NBS) под действием катализатора (перекись бензоила, освещение) в присутствии аллилгалогенидов образует сукцинимид-радикал, изомеризующийся в радикал  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONCO}$ , который под действием NBS превращается в  $\beta$ -бромпропионилизоцианат:



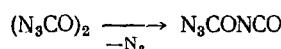
Было показано<sup>30</sup>, что реакция не имеет места в случае N-хлор и N-нодсукцинимидов, но гладко проходит в случае N-бромперфторглутаримина в реакции с перфторированными олефинами в присутствии перекиси бензоила<sup>31</sup>.

Ацилизоцианаты образуются с высокими выходами (>90 %) при взаимодействии хлорангидридов кислот с изоциановой кислотой в присутствии третичных аминов (B)<sup>32</sup>:



Этим способом могут быть получены самые разнообразные ацилизоцианаты карбоновых кислот,mono- и ди-изоцианаты кремния,  $\text{R}_n\text{Si}(\text{NCO})_{4-n}$  и фосфора  $\text{R}_n\text{P}(\text{NCO})_{3-n}$ .

При медленном разложении диазида щавелевой кислоты получен азидоформилизоцианат<sup>33</sup>:



Образование ариламиноформилизоцианатов наблюдалось при разложении азидов арилоксаминовых кислот в присутствии ароматических аминов<sup>34</sup>.

2. *Карбонилизоцианаты*. Первые представители ацилизотиоцианатов были синтезированы из галоидангидридов кислот и солей роданистоводородной кислоты еще в 80-х годах прошлого столетия. В большинстве случаев реакцию проводили в инертных растворителях<sup>35, 47</sup>. Позже стали применять ацетонитрил и ацетон<sup>36-44</sup>. До настоящего времени этот метод является пока единственным способом получения ацилизотиоцианатов.

Реакцией хлорангидридов арилазохлоруксусных кислот с роданистым натрием с высокими выходами синтезированы соответствующие изотиоцианаты арилазохлоруксусных кислот<sup>42</sup>:

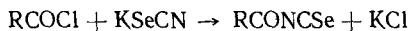


Взаимодействием хлорангидридов карбоновых кислот с солями роданистоводородной кислоты получены карбонилизоцианаты ряда фурана<sup>39, 43, 44</sup>, пиридина<sup>45</sup> и пиразолона<sup>44</sup>. Карбонилизоцианаты были получены при реакции ациламинокарбоновых кислот с дифениловым эфиром изотиоцианатофосфорной кислоты в присутствии триэтиламина в ацетонитриле<sup>46</sup>. Эта реакция имеет исключительно важное значение в синтезе пептидов. Образование этоксикарбонилизоцианата наблюдалось при нагревании N,N-дикарбозетокситиомочевины до температуры плавления.

Карбамоилизоцианат может быть получен при взаимодействии роданистоводородной и изоциановой кислот при низкой температуре<sup>48, 49</sup>.

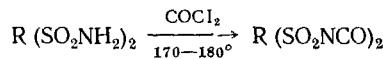
3. *Тиокарбонилизоцианаты* начали изучать только в последние годы<sup>50-53</sup>. Однако в индивидуальном виде они до настоящего времени, ввиду их исключительной реакционной способности, не выделены. Образование и существование их в растворах доказано экспериментально. Тиокарбонилизоцианаты получаются термическим расщеплением 4,5-тиазолидинионов, которые, в свою очередь, могут быть синтезированы реакцией тиоамидов с оксалилхлоридом<sup>54</sup>.

4. *Карбонилизоселеноцианаты*. Впервые эти соединения синтезированы в 1937 г. реакцией хлорангидридов кислот с селеноцианатом калия в ацетоновом растворе<sup>55, 56</sup>:



Однако в индивидуальном виде они не были выделены. Существование последних доказывалось превращением в соответствующие карбонилселеноочевины. При попытке получения изоселеноцианатов арилазохлоруксусных кислот были выделены селеноцианаты арилазохлоруксусных кислот<sup>42</sup>.

5. *Сульфонилизоцианаты*. Недавно Смит и сотр.<sup>57</sup> предложили метод получения органических дисульфонилизоцианатов прямым фосгенированием дисульфонамидов в нитробензоле при 170—180°. Выходы продуктов составляют 54—67%:



где R = —(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>—, —(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>—, 1,5-нафтил.

Ульрих и сотр.<sup>58</sup> синтезировали ряд арилсульфонилизоцианатов с высокими выходами при реакции арилсульфониламидов с избытком фосгена в присутствии бутилизоцианата в качестве катализатора.

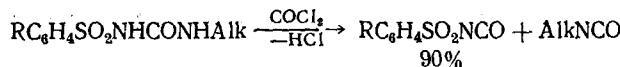
Фосгенирование *p*-аминобензолсульфонамида в нитробензоле приводит в зависимости от температуры проведения процесса к различным продуктам: при 0° образуется *p*-(хлорформиламино)бензолсульфонамид,

превращающийся при 90° в *p*-изоцианатобензолсульфонамид, а при 150° в *p*-изоцианатобензолсульфонилизоцианат<sup>57</sup>.

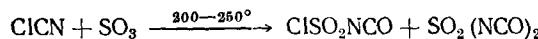
Бензолсульфамид с фосгеном в растворе 1,2,4-трихлорбензола в атмосфере азота образует бензолсульфонилизоцианат<sup>59</sup>.

При взаимодействии бензолсульфонамида с 4-кратным избытком оксалилхлорида в растворе дихлорбензола получен бензолсульфонилизоцианат<sup>60</sup> с выходом 81%.

В последнее время предложен метод получения сульфонилизоцианатов из 1-арилсульфонил-3-алкилмочевин и алкилен-бис(арилсульфонил)мочевин и фосгена при 120—180° в неполярных растворителях<sup>58</sup>:



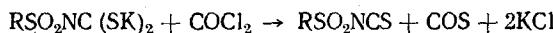
Недавно описан<sup>61</sup> метод получения сульфурилдизоцианата и хлорсульфурилцианата реакцией хлористого циана с серным ангидрилом при 200—250° в присутствии солей Fe, Co, Ni, Cr, Mo, Cu и Al:



Хлорсульфонилизоцианат пиролизом может быть нацело превращен в сульфурилдизоцианат.

Предложенный способ отличается простотой, высокими выходами конечных продуктов и возможностью осуществления непрерывного процесса получения.

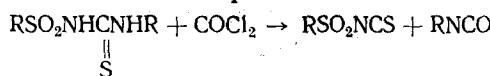
6. *Сульфонилизотиоцианаты*. При взаимодействии дикалиевых солей сульфонилиминодитиоугольных кислот<sup>62—66</sup> с фосгеном в бензоле, четыреххлористом углероде или хлористом метилене при низкой температуре были получены сульфонилизотиоцианаты<sup>65, 66</sup> с выходами до 88%.



где R=Alk, Ar.

Фосген можно заменить хлормуравыным эфиром, пятихлористым фосфором, тионилхлоридом, сульфурилхлоридом<sup>62—64</sup>. Сульфонилизотиоцианаты при стоянии самопроизвольно димеризуются.

Ульрихом<sup>67, 68</sup> предложен метод получения сульфонилизотиоцианатов реакцией сульфонилтиомочевин и фосгена



Однако практического значения этот метод получения сульфонилизотиоцианатов пока не имеет. Попытка получения сульфонилизотиоцианатов из сульфохлоридов и роданистого калия в спирте или диоксане оказалась неудачной<sup>69</sup>. Вместо сульфонилизотиоцианатов были получены полимерные соединения последних.

При роданировании натриевых или серебряных солей сульфиновых кислот дироданом в четыреххлористом углероде вместо ожидаемых сульфонилизотиоцианатов были выделены сульфонилтиоцианаты<sup>70</sup>.

### III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ацилизо(тио)цианаты в большинстве своем бесцветные или бледно-желтого цвета легкоподвижные жидкости, редко низкоплавкие кристаллические вещества. Они перегоняются в высоком вакууме с небольшим разложением. На воздухе приобретают желтую, а затем оранжевую окраску. При длительном стоянии полимеризуются в твердые темноокра-

шенные продукты. Ряд ацилизо(тио)цианатов обладает очень резким неприятным запахом, а акрилоил- и метакрилоилизоцианаты обладают сильными лакриматорными свойствами. Ацилизо(тио)цианаты растворимы в большинстве органических растворителей, очень легко вступают в реакции присоединения, замещения и циклизации.

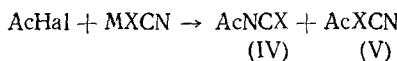
ИК спектры поглощения ацилизо(тио)цианатов исследованы сравнительно мало. В литературе нет систематизированных данных о влиянии природы ацильного остатка на величину сдвига частот валентных колебаний групп NCS и NCO. По данным Остроговича с сотр.<sup>71</sup>, исследовавших ИК спектры ацилизоцианатов  $R-C(=O)-N=C=O$  в жидким состоянии и в растворах, сопряжение между ацильной группой  $R-C=O$  и изоцианатной  $N=C=O$  практически отсутствует, вследствие чего колебания этих групп не влияют друг на друга. Валентные колебания групп NCS ( $\nu_{(as)} 2080 \pm 50 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{(s)} 1080 \pm 30 \text{ см}^{-1}$ ) и NCO ( $\nu_{(as)} 2240 \pm 35 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{(s)} 1400 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ ) и их деформационные колебания практически не смещены по отношению к полосам в спектрах соответствующих алкильных и арильных изо(тио)цианатов<sup>72-77</sup>.

Отсутствие сопряжения между изоцианатной  $N=C=O$  и сульфониловой  $R-SO_2$ -группами или наличие слабого взаимодействия подтверждают данные их ИК спектров. Частоты симметричных и асимметричных валентных колебаний сульфонилизоцианатов практически мало отличаются от таковых в спектрах алкил- и арилизоцианатов.

В случае ацилизотиоцианатов ( $R=O-N=C=S$  и  $RSO_2-N=C=S$ ), по нашему мнению, все же следует отметить наличие небольшого взаимодействия (или индукционного влияния) между группами  $R=O-$ ,  $-SO_2-$  и  $-N=C=S$ . Оно выражается в увеличении доли мезомерной биполярной структуры  $R-C(\bar{O})=N^+=C=S$ , в увеличении двоесвязанности азота и в небольшом смещении полос валентных колебаний групп  $N=C=S$  и  $C=O$  в более длинноволновую область. Так, если частота валентных колебаний  $\nu_{(as)} CH_3NCS$  составляет  $2110 \text{ см}^{-1}$ , то для  $CH_3CONCS$  она находится при  $1980-1950 \text{ см}^{-1}$ ,  $C_6H_5NCS-2095 \text{ см}^{-1}$ ,  $C_6H_5CONCS-1970-1930 \text{ см}^{-1}$ ,  $C_6H_5SO_2NCS-1905 \text{ см}^{-1}$ <sup>10, 73, 76-78</sup>.

#### IV. СТРОЕНИЕ И ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АЦИЛИЗО(ТИО, СЕЛЕНО)ЦИАНАТОВ

Известно, что при получении ацилизо(тио)цианатов обменной реакцией галоидангидридов кислот с солями изоциановой, селеноциановой и изотиоциановой кислот возможно образование соединений (IV) и (V):

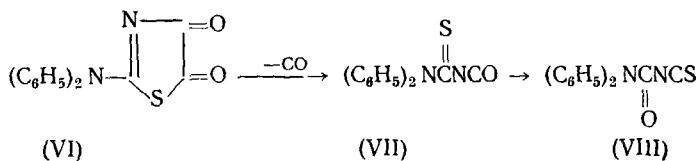


где:  $M=K, Pb, Na, NH_4$ , а  $X=O, S, Se$ .

Вопрос о причинах преимущественного образования соединений (IV) или (V) до настоящего времени в литературе освещен недостаточно<sup>79, 80</sup>. Одни авторы указывают, что в процессе обмена образуются преимущественно соединения (IV)<sup>81, 82</sup>, другие выделили соединения (V)<sup>83</sup>.

Преимущественное образование ацилизотиоцианатов по сравнению с ацилтиоцианатами, по нашему мнению, связано с тем, что тиоцианатному иону, вследствие мезомерии  $-S-C\equiv N \rightleftharpoons S=C=N^-$ , энергетически более выгодно образовывать соединения (IV), а не (V) (энергия образования связи  $C-N$  равна 67,7 ккал/моль,  $C-S$  62 ккал/моль, электроотрицательность азота — 3,0; серы — 2,5 по Полингу<sup>84</sup>). Кроме того в литературе имеются данные, что частично образовавшийся при обмене ацилтиоцианат под влиянием солей роданистоводородной кислоты изомеризуется в ацилизотиоцианат<sup>78</sup>.

Изомеризация тиоацилизоцианата в ацилизотиоцианат впервые наблюдали на примере дифениламинотиокарбоизоцианата, полученного термическим разложением 2-дифениламинотиазолидин-4,5-диона<sup>51</sup>:



Данными ИК спектров поглощения было показано, что в процессе разложения продукта (VI) в ИК спектре появляется полоса поглощения  $\nu$  (as) NCO — 2230  $\text{cm}^{-1}$ , которая характерна для структуры (VII). При дальнейшем нагревании полоса при 2230  $\text{cm}^{-1}$  исчезает и появляется частота поглощения при 1970  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для группы NCS (VIII). Предложенная авторами схема превращений VII в VIII, включающая образование промежуточных продуктов, была подтверждена на других примерах химическими превращениями с использованием меченых атомов<sup>53, 85</sup>.

## V. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АЦИЛИЗО(ТИО, СЕЛЕНО)ЦИАНАТОВ

Ацилизо(тио, селено)цианаты вступают в большинство химических реакций, характерных для алкил- и арилизо(тио, селено)цианатов. Однако имеются и различия, отмеченные нами ниже.

### 1. Реакция с водой и щелочами

Карбонилизоцианаты реагируют с водой с образованием амидов кислот, двуокиси углерода и дикарбонилмочевин.<sup>18</sup>

Карбонилизоцианаты гидролизуются водой с образованием также амидов кислот и сероокиси углерода<sup>13</sup>. Со щелочами они реагируют более энергично, давая с почти количественными выходами амиды кислот. Подробно процесс гидролиза ацилизотиоцианатов изучали Эльморе и Огле<sup>40, 86</sup>. Гидролиз сульфонилизоцианатов был изучен недавно Смитом<sup>57</sup>. Сравнивая легкость гидролиза алифатических и ароматических ацилизотиоцианатов, Эльморе и Огле<sup>87</sup> установили, что фосфонилизоцианаты занимают промежуточное положение между алифатическими и ароматическими ацилизотиоцианатами  $\text{AlkCONCS} > (\text{RO})_2\text{YONCS} > \text{ArCONCS}$ .

### 2. Реакции с ароматическими и алифатическими спиртами и тиоспиртами

Ацилизо(тио, селено)цианаты реагируют со спиртами и тиоспиртами с образованием соответственно уретанов, тиоуретанов и дитиоуретанов. Эти реакции неоднократно изучали с карбонилизоцианатами<sup>26, 88–92</sup>, карбонилизоцианатами<sup>36, 40, 93, 94</sup> и сульфонилизоцианатами<sup>59, 95, 96</sup>. Получение уретанов реакцией карбонилизоцианатов со спиртами, гликолями и фенолами является качественной реакцией на спирты, а также фенолы<sup>88, 89</sup>. По кинетическим данным реакция образования уретанов

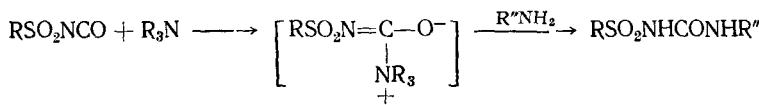
является мономолекулярной<sup>93</sup>. Она хорошо протекает как с первичными, так и с пространственно затрудненными спиртами и фенолами<sup>88, 89, 95</sup>. Реакция сульфонилизоцианатов со спиртами (2-метил-2-пропанол, 3-этил-3-пентанол) в толуольном растворе проходит мгновенно даже при 0°.

### 3. Реакции с аммиаком, аминами, аминонитрилами, амидами, гидразинами, гидразидами и оксимами

Реакция ацилизо(тио, селено)цианатов с аммиаком и аминами хорошо изучена и проходит гладко как в полярных, так и в малополярных растворителях при нагревании<sup>37, 39-45, 97-100</sup>. В литературе описаны реакции аминов и диаминов с карбонилизоцианатами<sup>101-105</sup>, карбонилизоцианатами<sup>86, 97-100, 106-117</sup>, тиокарбонилизоцианатами<sup>52</sup>, карбонилсelenоцианатами<sup>55, 118</sup> и сульфонилизоцианатами<sup>119-124</sup>.

Алифатические и ароматические амины реагируют с ацилизоцианатами практически количественно. Полинитроароматические амины в реакцию конденсации не вступают<sup>106</sup>. Не реагирует с аммиаком и соляно-кислым метиламином тиобензоилизоцианат<sup>52</sup>. Аминокислоты<sup>40, 86</sup> и аминозефирь карбоновых кислот<sup>114</sup>, амины гетероциклического ряда<sup>111, 112</sup> реагируют аналогично ароматическим аминам. Получаемые из них ацил(тио)мочевины широко применялись для получения гетероциклических соединений<sup>111-114</sup>.

Механизм реакции ацилизо(тио)цианатов с аминами изучался на примере сульфонилизоцианатов с первичными и вторичными аминами в присутствии третичных аминов<sup>119</sup>. Автором показано, что для данной реакции вполне приемлем механизм, предложенный Бекером<sup>125</sup>, согласно которому реакция проходит через промежуточный донорно-акцепторный комплекс изоцианата с третичным амином:



Подобно аминам с ацилизо(тио)цианатами реагируют  $\alpha$ -аминонитрилы и их замещенные. Реакция обычно приводит к получению тиомочевин, тиазола, меркаптоимидазола<sup>126</sup>. В аналогичные реакции, хотя и менее энергично, вступает аминоацетамид<sup>127</sup>. Карбэтоксикарбонилизоцианат реагирует с  $\alpha$ -аминонитрилами подобно бензоилизоцианату с образованием производных тиазола и имидазола<sup>128</sup>.

Гексаметилтриаминофосфин реагирует с бензоилизоцианатом с образованием соответствующей тиомочевины<sup>129</sup>.

Аналогично диметилсульфоксилиден с ацилизо(тио)цианатами дает диметилсульфоксилиденмочевины и диметилсульфоксилидентиомочевины<sup>130</sup>.

Реакция ацилизоцианатов с мочевинами, замещенными тиомочевинами в эфире или бензole, приводит к образованию (тио)биуретов  $\text{RCONHC}(-\text{X})\text{NHR}$  (где  $\text{X}=\text{O}, \text{S}$ ) с высокими выходами<sup>16</sup>. Последние обладают высокими физиологически активными свойствами. С замещенными гидразинами ацилизо(тио, селено)цианаты реагируют с образованием соответствующих 4-ацил-1-замещенных (тио)семикарбазидов<sup>37, 131-133</sup> и селеносемикарбазидов<sup>134</sup>.

С тиокарбонилизоцианатом замещенные гидразины образуют производные триазолона<sup>52</sup>.

Незамещенный гидразин реагирует с ацилизо(тио)цианатами с образованием симметрично замещенных гидразинов<sup>131</sup>, а иногда, в зависимости от условий, с образованием производных триазола<sup>131</sup>.

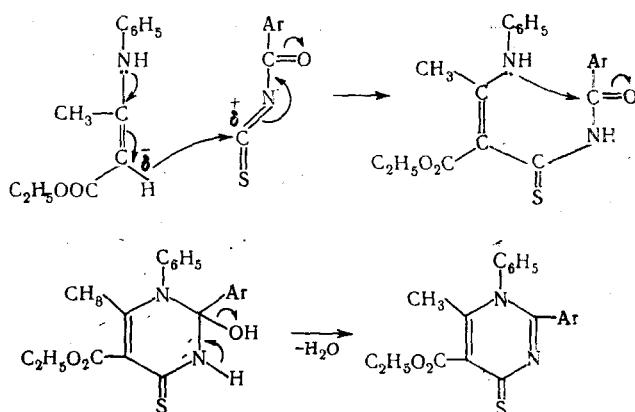
Реакция ацилизотиоцианатов с гидразидами кислот проходит подобно реакции с гидразинами, ее изучали подробно на примере гидразида изоникотиновой кислоты в растворе спирта, диоксана, ацетонитрила. Полученные 1-изоникотиноил-4-ацилтиосемикарбазиды обладают высокой бактериостатической активностью<sup>37, 132, 135</sup>.

Реакцию ацетальдегидамиака с карбонилизотиоцианатами изучали Элльморе и Огле<sup>136</sup>, которые установили, что продуктом реакции является 1,1-ди[алкоксикарбонил(тиоуреido)]-этан.

Взаимодействие ацилизо(тио)цианатов с оксимами изучали Георгиу с сотр.<sup>137, 138</sup>. Однако механизм реакции авторы не выяснили. Было показано, что реакция протекает исключительно сложно, с образованием многочисленных продуктов. Так, при реакции бензоилизотиоцианата с альдо- и кетоксимами были выделены бензамид, бензонитрил, бензоилмочевины, бензоилицианамид, сероокись углерода, сера и другие продукты.

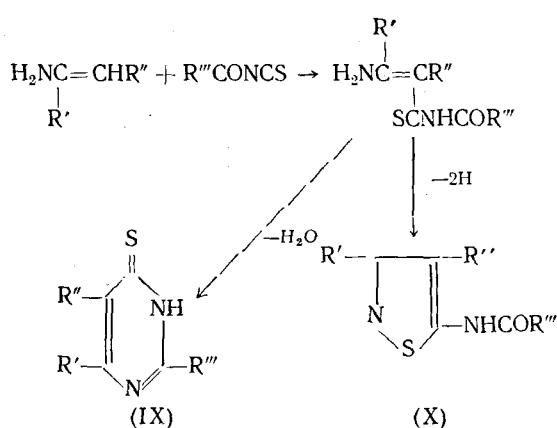
#### 4. Реакции с соединениями, содержащими активный атом водорода

Ацилизо(тио)цианаты сравнительно легко вступают во взаимодействие с органическими соединениями, содержащими активированные атомы водорода. Примером таких реакций является реакция ацилизотиоцианатов с  $\alpha, \beta$ -ненасыщенным аминоэфирам, например —  $\beta$ -анилино- $\alpha$ -нитротионовым эфиром<sup>139</sup>. Было установлено, что первичным продуктом этой реакции является  $\beta$ -анилино- $\alpha$ -бензоилтиокарбонилкетонат<sup>140</sup>. Однако, если последний нагреть в эфире или тетрагидрофуране, то получаются производные 4-тиопиридина с выходом до 70%:



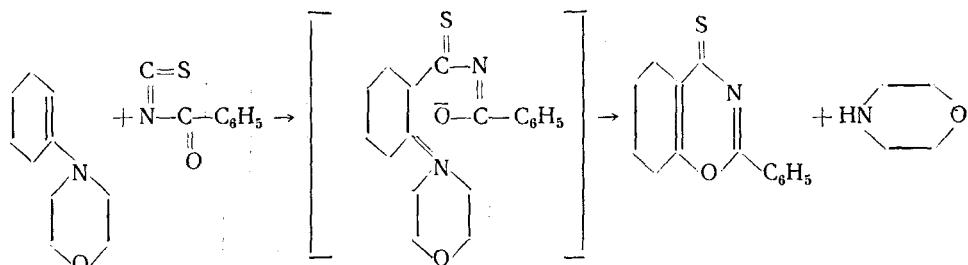
Реакция имеет общий характер и может быть применена как к  $\alpha, \beta$ -ненасыщенным аминоэфирам, так и к различным ацилизо(тио)цианатам. Выход конечного продукта существенно зависит от природы заместителя в ароматическом ядре, электроноакцепторные — увеличивают, электронодонорные — уменьшают выход и способствуют образованию побочных продуктов реакции.

При реакции карбонилизотиоцианатов с алифатическими аминами, аминоэфирами и диаминами с аминогруппой у двойной связи возможно образование производных пиридинина (IX) и изотиазола (X)<sup>141–144</sup>.

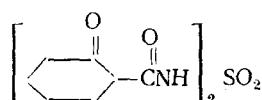


где  $R' = NH_2, OC_2H_5$ .

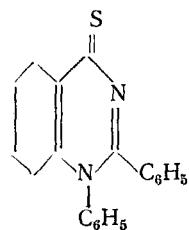
Бензойлизотионат легко вступает во взаимодействие с 1-морфолинилциклогексеном в хлороформе с образованием 2-арил-5,6,7,8-тетрагидро-1,3-бензоксазин-тиона-4<sup>145</sup>.



Сульфурилдизоцианат аналогично при реакции с 1-морфолинилциклогексеном приводит к образованию аддукта — *N,N*-бис(2-морфолинил-3,4,5,6-тетрагидробензоил)-сульфамида, который при гидролизе 70%-ной серной кислотой превращается в *N,N'*-бис(2-оксогексагидробензоил)сульфамид<sup>146</sup>:



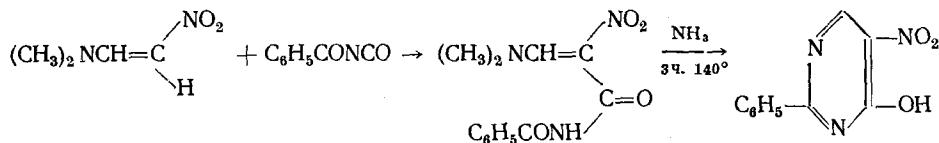
1-Фениламиноциклогексен с бензоилизоцианатом в эфире и тетрагидрофуране в аналогичной реакции дает 1,2-дифенил-5,6,7,8-тетрагидрохиназолон-тион-4<sup>140, 147</sup>:



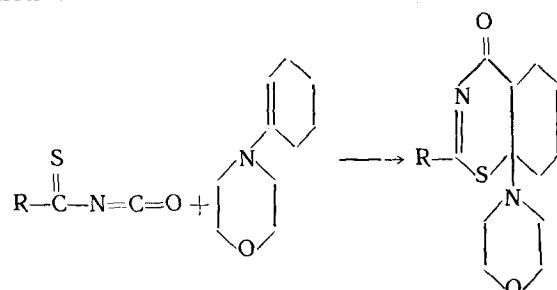
Приведенные выше реакции присоединения ацилизо(тио)цианатов по- $\beta$ -углеродному атому первичных и вторичных енаминов дают возмож-

ность получать новым путем ряд производных пиримидина и хиназолина<sup>147, 148</sup>.

Ацилизоцианаты легко присоединяются и к 1-диметиламино-2-нитроэтилену в бензole при 20° с образованием  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -диметиламино-N-бензоиламидоакриловой кислоты<sup>149</sup>. Последняя при реакции с аммиаком вначале при 0°, а затем при 140° в течение 3 часов превращается в трудно-доступный 2-фенил-4-окси-5-нитропиридин:



Тиоацилизоцианаты реагируют с соединениями, содержащими активные атомы водорода более активно<sup>51</sup>. Так, при взаимодействии тиоацилизоцианатов с 1-морфолинилциклогексеном в эфире при 0° и с 2,3-дигидропираном присоединение происходит по принципу 1,4-циклоприсоединения с образованием 8а-морфолино-2-арил-4а-5,6,7,8,8а-гексагидро-4Н-1-бензотиазинон-4.

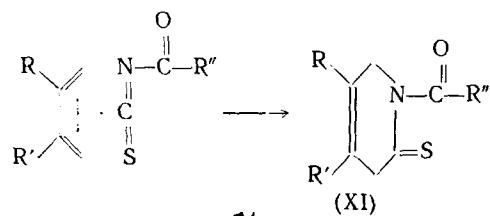


и 2-арил-8-окса-1-тиа-3-азабицикло[4.4.0]декаен(2)-он-(4)

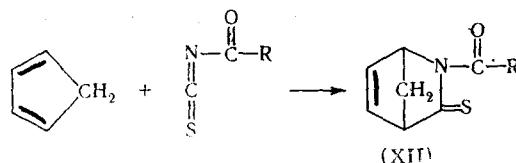
## 5. Ацилизо(тио)цианаты в реакциях диенового синтеза

Ацилизо(тио)цианаты в реакциях диенового синтеза изучены крайне мало. Этому вопросу посвящены работы Арбузова и Зобовой<sup>150, 151</sup>. Авторами на примере ацетил- и бензоилизо(тио)-цианатов<sup>150</sup> изучено их взаимодействие с диеновыми углеводородами — дивинилом, изопреном, 2,3-диметилбутадиеном-1,3 и циклобутадиеном.

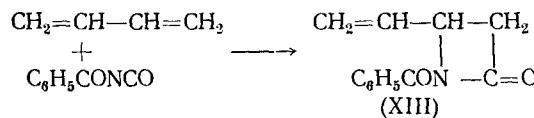
Реакция, по-видимому, идет по схеме 1,4-присоединения с образованием N-ацил-2-тио-4(5) замещенных 1,2,3,6-гидропиридинов (XI) с выходом 40—45%, в случае дивинила, изопрена и 2,3-диметилбутадиена-1,3



и с образованием N-ацил-3-тион-2-азобицикло [2, 2, 1]-гептен-5 (XII) с выходом ~50% — в случае реакции с циклопентадиеном:

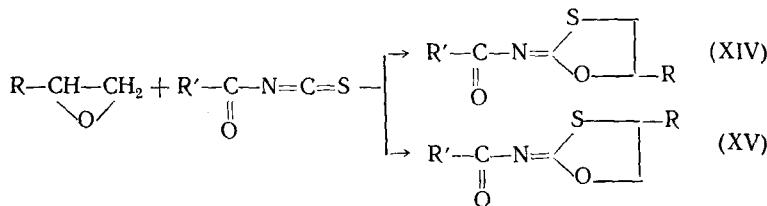


Бензоилизоцианат реагирует с 1,3-диенами с образованием продуктов 1,2-присоединения<sup>151</sup> (XIII) с выходами 30—40%:



### 6. Реакции с эпоксидами

Ацилизотиоцианаты взаимодействуют с эпоксидами, в отличие от изотиоцианатов<sup>152,153</sup>, по двойной тионной C=S-связи изотиоцианата<sup>154, 155</sup> с образованием двух производных 1,3-оксатиолана-5 (XIV) или (XV):

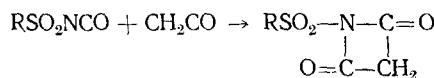


Однако в случае 1-фенокси-2,3-эпоксипропана реакция с ацилизотиоцианатами идет с образованием только (XIV), что строго было доказано встречным синтезом.

Образование (XIV) может быть объяснено тем, что в большинстве реакций присоединения окисное кольцо раскрывается со стороны незамещенного атома углерода, ввиду меньших пространственных препятствий, создаваемых заместителями.

### 7. Реакции с кетеном

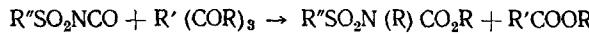
Реакция ацилизо(тио)цианатов с кетенами почти не изучена. Недавно было установлено, что кетен очень легко реагирует с сульфонилизоцианатами с образованием соответствующих N-сульфонилазетидинидонов<sup>156</sup>:



где R=Ph, *p*-толил, *p*-хлорфенил, *p*-фторфенил и др., а в случае неустойчивости последних получаются их полимерные продукты типа  $[-\text{COCH}_2\text{CON}(\text{SO}_2\text{R})_n]$ . Обычно реакция проходит в эфире или метиленхлориде при температуре —30, —10°. Сульфонилизоцианаты также легко реагируют с виниловыми эфирами, кетенацеталями<sup>157</sup> и олефинами типа  $[\text{RCH}=\text{CR}'\text{S}]$  при 20—170°<sup>158</sup>. Диизоцианаты с кетеном взаимодействуют по двум диизоцианатным группам с образованием бис-*N*-сульфонилацетидинов<sup>156</sup>.

## 8. Реакции ацилизоцианатов с эфирами ортокарбоновой кислоты

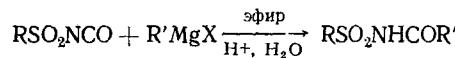
Недавно Биннером<sup>159</sup> предложена интересная реакция сульфонилизоцианатов с эфирами ортокарбоновой кислоты. Эта реакция дает возможность получать с выходами до 90% недоступные эфиры N-сульфонил-N-алкилкарбоновых кислот:



Обычно реакция проходит при низкой температуре в метиленхлориде или хлороформе и практически заканчивается за 1—2 часа. С сульфонилдиизоцианатами реакция может проходить как по одной, так и по двум изоцианатным группам с получением различных продуктов.

## 9. Ацилизоцианаты в реакции Гриньара

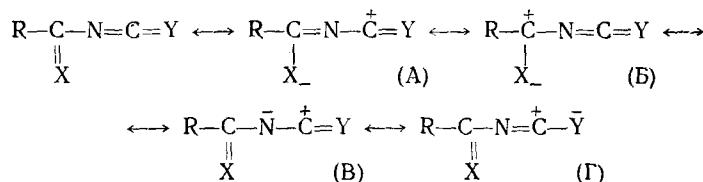
Реакцию Гриньяра детально изучал Мак Фарланд на примере фенил и *p*-толилсульфонилизоцианата с алкил- и арилмагнийбромидами (или иодидами) в эфире при низкой температуре. N-Сульфониламиды получаются с выходами до 88 % в случае прибавления изо(тио)цианата к реактиву Гриньяра:



При обратном порядке прибавления компонентов реакция сопровождается побочными процессами, а выходы N-сульфониламидов уменьшаются в 4—5 раз. Проведение реакции с избытком реагента Гриньяра при кипячении значительно уменьшает выход конечного продукта<sup>160</sup>.

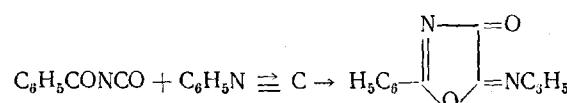
## 10. Ацилизо(тио)цианаты в реакциях с соединениями, содержащими связь C=N

а. *Реакции с изонитрилами.* Реакции ацилизо(тио)цианатов и тиоацилизоцианатов с изонитрилами и карбодиимидами могут рассматриваться как 1,4-биполярное присоединение и 1,2-биполярное взаимодействие<sup>51, 161</sup>. В различных реакциях ацилизо(тио)цианаты могут быть представлены в виде биполярных структур:



где  $Y, X = O, S, Se$ .

Бензоилизоцинат реагирует с фенилизонитрилом в бензole с образованием 2-фенилоксазолиндион (4,5)-5-фенилимида с выходом 96 %.

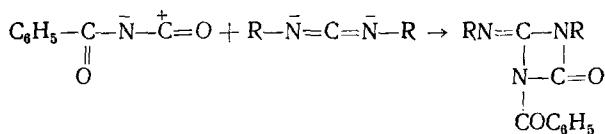


При взаимодействии изонитрилов с ацилизоцианатами в присутствии карбоновых кислот получаются с выходами до 90% труднодоступные внутримолекулярно-ацилированные смешанные амиды типа  $\text{RNHCOCOCON}(\text{COR}')\text{COR}''$ <sup>162</sup>.

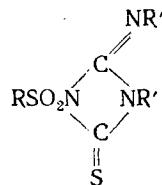
Тиобензоилизоцианат и бензилмеркаптоибензоилизоцианат взаимодействуют с изонитрилом в метилциклогексане или толуоле более энергично с образованием соответственно 2-фенил- и 2-бензилмеркаптоизолидинон(4)-5-фенилимида с выходом 70—85%<sup>51, 53, 161</sup>.

Дизонитрилы реагируют с ацилизо(тио)цианатами аналогично с образованием бисимино-оксо(тио)золинов-4<sup>161, 163</sup>.

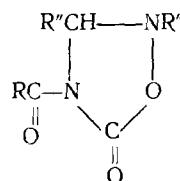
б. *Реакции с карбодиимиидами.* Известно, что соединения с кумулированными двойными связями (например, карбонил- и сульфонилизо(тио)цианаты) легко вступают в реакции 1,2-биполярного циклоприсоединения. Так, бензоилизоцианат реагирует с карбодиимидом в смеси бензола — эфир (1 : 1) с образованием 2-кето-4-имино-1,3-диазетина с выходом до 70%<sup>53, 161, 164</sup>.



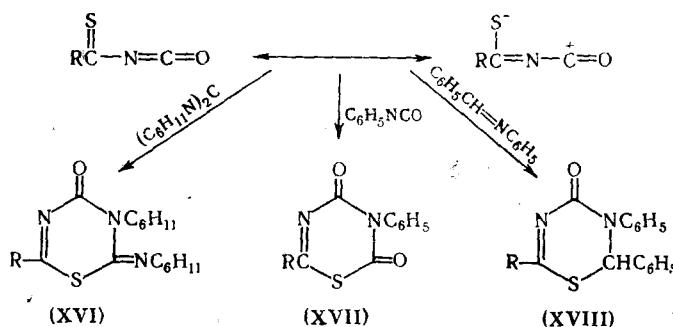
Сульфонилизотиоцианаты<sup>68, 165</sup> в аналогичных условиях с количественными выходами образуют 2-имино, 4-тиокето-1,3-диазетидин:



Другим примером 1,2-биполярного присоединения может служить реакция ацилизоцианатов с N-метилбензальдоксимом в растворе бензола и эфира (1 : 1), приводящая к получению 1,2,4-оксадиазолидин-5-она<sup>161</sup> с выходом до 90%<sup>161</sup>:

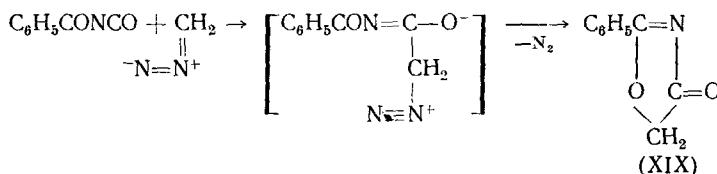


Ввиду большей нуклеофильности атома серы у тиоацилизоцианатов по сравнению с атомом кислорода ацилизоцианатов, первые более реакционноспособны. В реакциях присоединения они, вероятно, представлены биполярной структурой (A), что и обуславливает их взаимодействие с карбодиимиидами, изоцианатами и бензилиденамином по схеме 1,4-циклоприсоединения с образованием соответствующих замещенных шестизвездных гетероциклических соединений — 2-имино-1,3,5-тиадиазинона-4 (XVII), 1,3,5-тиадиазинон-2,4 (XVII) и 1,3,5-тиадиазинон-4 (XVIII)<sup>51, 53</sup>:



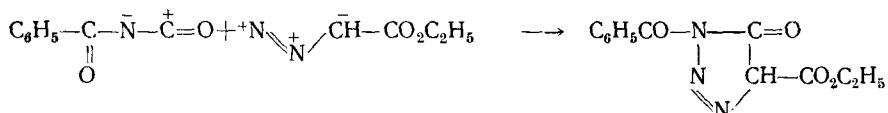
### 11. Реакции ацилизо(тио)цианатов с диазоалканами

Реакции ацилизо(тио)цианатов с диазоалканами начали изучаться недавно. Было показано, что бензоилизоцианат реагирует с диазометаном с образованием 2-фенил-4-оксазолона с выходом до 70%<sup>166</sup>. Механизм реакции бензоилизоцианата с диазометаном может быть представлен как процесс присоединения на первой стадии диазометана к поляризованной карбонильной связи изоцианата с последующим элиминированием азота и образованием 2-фенилоксазола (XIX):

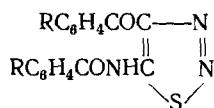


Строение последнего доказано гидролизом и образованием амида бензоилгликолевой кислоты.

Бензоилизоцианат легко реагирует с этиловым эфиром диацуксусной кислоты с образованием этилового эфира 1-бензоил-1,2,3-триазол-5,4-карбоновой кислоты<sup>167, 168</sup>:



Ацилизоцианаты реагируют с диазометаном, этиловым эфиром диацуксусной кислоты, диазоацетамидом,  $\omega$ -диазоацетофеноном и др.<sup>168-172</sup> с образованием производных 1, 2, 3-тиадиазола. Замещенные  $\omega$ -диазоацетофеноны реагируют с бензоилизоцианатами с образованием 4-бензоил-5-ациламино-1,2,3-тиадиазола:



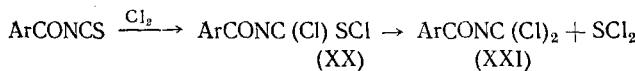
Обычно эти реакции проходят при 100° и заканчиваются практически полностью за 30—120 минут<sup>172</sup>.

Природа заместителя в молекуле диазоацетофенона оказывает существенное влияние на скорость реакции присоединения. В случае электроноакцепторных заместителей реакция проходит очень медленно либо вообще не идет, электронодонорные — ускоряют процесс<sup>170</sup>.

## 12. Реакция ацилизо(тио)цианатов с хлором

Хлорирование бензоилизотиоцианата впервые изучал Джонсон с сотр. <sup>173, 174</sup>.

Хлорирование ацилизотиоцианатов  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CONCS}$  (где  $n=2, 6, 10, 12, 14$ ) в присутствии четыреххлористого титана в четыреххлористом углероде описано в патенте<sup>175</sup>. Подробно хлорирование ацилизотиоцианатов описано в работах Деркача с сотр.<sup>176, 177</sup>. Авторами установлено, что продуктами реакции хлорирования ацилизотиоцианатов являются сульфенхлориды хлорангидридов  $\text{N}$ -ацилиминоугольной кислоты (XX) и дихлорангидриды  $\text{N}$ -ацилиминоугольных кислот (XXI):

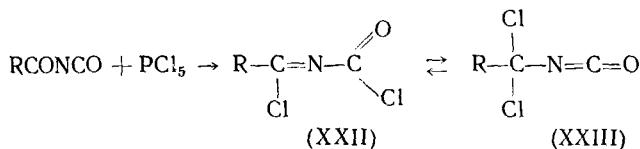


Дихлорангидриды (XXI) являются ценными исходными продуктами для получения новых гетероциклических соединений<sup>178</sup>.

### 13. Ацилизо(тио)цианаты в реакциях с пятихлористым фосфором

Взаимодействие ацилизоцианатов с пятихлористым фосфором изучали в основном Найдлан с сотр.<sup>178-182</sup>. Бензоилизоцианат при длительном нагревании с пятихлористым фосфором в соотношениях 1:1 в хлорбензole образует хлорангидрид  $\alpha$ -фенил- $\alpha$ -хлоралкилиденкарбаминовой кислоты.

Алифатические ацилизоцианаты взаимодействуют с пятихлористым фосфором с образованием равновесной смеси хлорангидрида —N(α-хлоралкилиден) карбаминовой кислоты (ХХII) и  $\alpha$ ,  $\alpha$ -дихлоризоцианата (ХХIII), что было подтверждено ИК спектрами поглощения<sup>181</sup>.

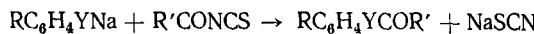


где  $R = ClCH_2, Cl_2CH, Cl_3C$  и др.

#### 14. Ацилизо(тио)цианаты в реакциях алкоксикиарбонилирования

Ацилизотиоцианаты легко вступают в реакцию алcoxикарбонилирования или ацилирования с фенолятами и тиофенолятами.

Наличие в молекуле фенолята электроотрицательных заместителей облегчает протекание реакции <sup>183</sup>:



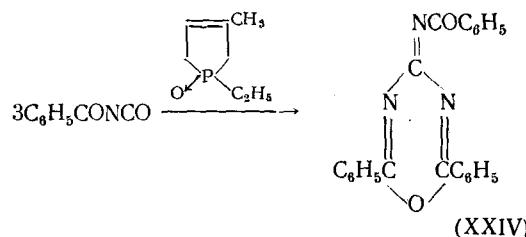
где  $Y=O, S$ ;  $R'=C_2H_5O, C_4H_9O, CH_3, C_6H_5, C_2H_5S$ .

Было установлено, что ацилирующая активность ацилтиоцианатов и ацилизотиоцианатов падает в ряду  $\text{RCOSCN} > \text{RCONCS} \gg \text{ROCOSCN} > \text{ROCONCS} > \text{RSCONCS}$ . Эта реакция нашла практическое применение при получении  $\text{O},\text{S}$ -бис- (алкоксикарбонил)-тиамина<sup>78</sup>.

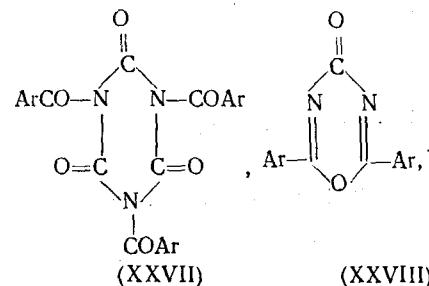
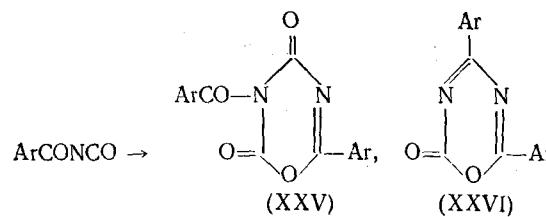
### 15. Димеризация, тримеризация и полимеризация ацилизо(тио)цианатов

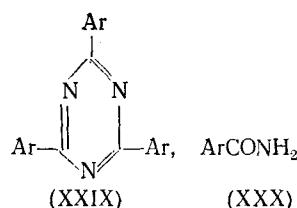
Первая неудачная попытка изучить полимеризацию ацилизоцианатов была предпринята в 1960 г.<sup>184</sup>.

Тримеризацию бензоилизоцианата под влиянием фосфоленоксида в сухом ксиоле при кипячении изучали Мак-Грю с сотр.<sup>185</sup>. На основании ИК спектров поглощения, термического и гидролитического расщепления продуктов реакции авторы приписали продукту тримеризации структуру 2,6-дифенил-4-бензоилимино-1,3,5-оксадиазина (XXIV) и предложили механизм его образования:

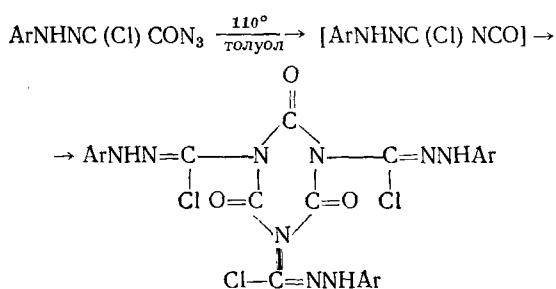


Японские химики<sup>186, 187</sup> подробно изучили процесс ди- и тримеризации ароилизоцианатов в эфире и циклогексане в присутствии триэтиламина, окиси пиридина и пиридиниевых солей в качестве катализаторов. Ими показано, что реакция проходит очень сложно. В зависимости от условий ее проведения, катализатора и природы заместителя в молекуле ароилизоцианата могут образовываться 2-арил-5-арил-4,6-дикето-1,3,5-оксадиазин (XXV); 2,4-диарил-6-кето-1,3,5-оксадиазин (XXVI), триароилизоцианурат (XXVII) 2,6-диарил-4-кето-1,3,5-оксадиазин (XXVIII), а также триарил-S-триазин (XXIX) и ариламиды (XXX):





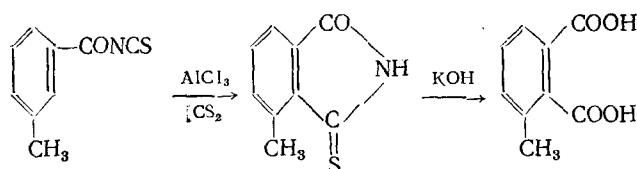
Нами выделены продукты тримеризации изоцианатов арилазохлоруксусных кислот при попытке получения изоцианатов арилгидразона хлорформальдегида из азидов арилазохлоруксусных кислот<sup>188, 189</sup>.



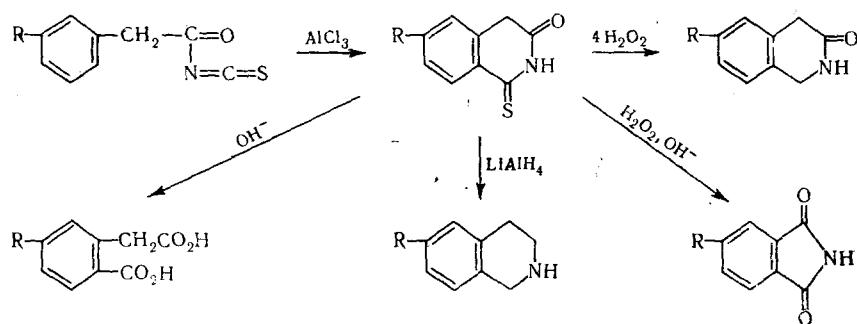
Изотиоцианаты иминокарбоновых кислот легко димеризуются на свету в производные хиназолина и S-триазина<sup>190-192</sup>.

## 16. Ацилизо(тио)цианаты в реакциях межмолекулярной и внутримолекулярной циклизации

Впервые детально реакцию внутри- и межмолекулярной циклизации ацилизотиоцианатов изучили Смит и Кан<sup>193, 194</sup> и на ее основе предложили оригинальный метод получения фенилзамещенных дикарбоновых кислот:



Следует отметить, что реакция не проходит в случае *p*-толуил-, бензоил-, 3-метокси-, 3,5-диметокси-, 3,4,5-триметоксибензоилизотиоцианатов и *α*-нафтоилизотиоцианата. Циклизация протекает гладко при наличии в *m*-положении к карбонилизотиоцианатной группе метильных групп (3-метил-, 3,5-диметил-). Кроме того она требует наличия двух свободных орто-положений. При использовании *m*-толуилизотиоцианата циклизация проходит с образованием только 2-метилфталевой кислоты. Применение фенилацетилизотиоцианата и его производных в аналогичной реакции внутримолекулярной циклизации открывает большие возможности синтеза гомофталевых кислот и ряда гетероциклических соединений, в частности получения 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина и фталимида:

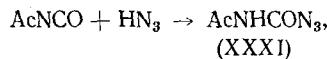


В отличие от *m*-толуилизоцианата, *m*-толилацетилизоцианаг циклизуется исключительно в *p*-положение к метильной группе с образованием соответствующего 5-метил-2-а-тиогомофталимида или 1-тиа-6-метил-1,2,3,4-тетрагидро-1, 3(2Н, 4Н) изохинолинендиона, а из него 4-метилфталимида и 4-метилгомофталевой кислоты.

Реакция внутримолекулярной циклизации происходит и с 3-тиеноилизотиоцианатом,  $\beta$ ,  $\gamma$ -ненасыщенными алифатическими карбонилиизотиоцианатами и 1-циклогексенацетилиизотиоцианатом<sup>193, 194</sup>. Эта реакция, несмотря на некоторые ограничения, имеет принципиально важное значение. Она дает возможность получать ряд гетероциклических соединений, а из них — труднодоступные замещенные ортодикарбоновые кислоты.

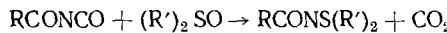
## 17. Другие реакции ацилизо(тио)цианатов

В 1966 г. Найдланом<sup>195</sup> описана реакция карбонил- и сульфонилизоцианатов с азотистоводородной кислотой под давлением в бензольном растворе при охлаждении с образованием соответственно азидов N-карбонил- и N-сульфонилкарбаминовых кислот (XXXI):



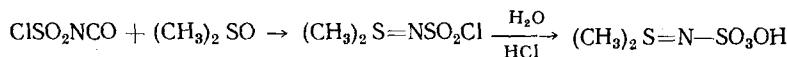
где  $\text{Ac} = \text{RCO}$ ,  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ .

Карбенилизоцианаты сравнительно гладко реагируют также с ди-алкилсульфоксидами с образованием N-ацилсульфиминов<sup>180</sup>:

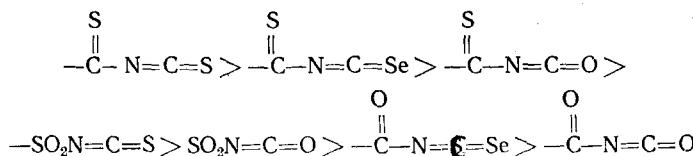


Сульфонилдицианаты при аналогичной реакции реагируют с двумя молями диметилсульфоксида с образованием сульфонилдиметилсульфамина  $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{N}=\text{S}(\text{CH}_3)_2$ , с выходом 54 %.

Хлорсульфонилизоцианат образует с 75%-ным выходом — диметилсульфиминосерную кислоту<sup>196</sup>:



При рассмотрении химических свойств ацилизо(тио)цианатов, нами неоднократно отмечалась неодинаковая активность последних в различных химических реакциях. Рассмотренный в статье материал позволяет нам расположить тио(селено)ацил и ацилизо(тио, селено)цианаты в следующий ряд по уменьшению их активности в различных химических реакциях:



## VI. ПРИМЕНЕНИЕ АЦИЛИЗО(ТИО)ЦИАНАТОВ

Выше было показано, что ацилизо(тио)цианаты являются очень реакционноспособными органическими соединениями. Они вступают в разнообразные химические реакции с получением ценных в синтетическом и практическом отношении органических продуктов: (тио)уретанов, (тио, селено)мочевин, (тио, селено)семикарбазидов. На их основе были синтезированы различные производные гетероциклических соединений: пиридинина<sup>101, 103, 114, 117, 139, 140, 143, 144, 148, 149, 197</sup>, тиазола<sup>111, 112, 126–128</sup>, имидазола<sup>46, 116, 184</sup>, триазола<sup>52, 131, 166</sup>, триазина<sup>52, 114, 185, 188, 189</sup>, изотиазола<sup>143, 144</sup>, бензоксазина<sup>145</sup>, хиназолина<sup>148</sup>, оксатиолана<sup>154</sup>, оксазолина<sup>161, 163</sup>, тиазола<sup>53, 161, 163</sup>, тиазина<sup>53</sup>, тиодиазина<sup>51, 53</sup>, тиодиазола<sup>170–172</sup>, оксадиазина<sup>185–187</sup>, изохинолина<sup>194</sup> и других.

Ацилизо(тио)цианаты находят широкое применение для идентификации спиртов<sup>88</sup> и аминов<sup>98, 106</sup>, а также для установления строения нуклеиновых кислот и пептидов<sup>46, 101, 103, 198</sup>. Они применяются как сополимеры<sup>23, 38, 199</sup>. На их основе получены ценные каучуки и огнестойкие полиуретановые пеноматериалы<sup>102</sup>.

Ацилизо(тио)цианаты и производные, полученные на их основе, обладают широким спектром биологического и химиотерапевтического действия. Среди них найдены вещества с пестицидной активностью<sup>200</sup>.

Ряд полученных веществ был испытан как антидиабетические средства<sup>122, 124</sup> и депрессанты центральной нервной системы<sup>201</sup>.

Многие органические вещества, синтезированные с применением ацилизо(тио)цианатов, обладают значительной антитуберкулезной<sup>202</sup>, гипогликемической<sup>121</sup> и анестетической<sup>203</sup> активностью, а также антиконвульсивных<sup>202, 204</sup> и гипнотическим действием<sup>16</sup>.

За время пребывания статьи в редакции опубликованы следующие работы:

1. По методам получения: ацилизоцианатов 205—210, 250—253, ацилизоцианатов 211, 212, 251, 254, тиоацилизоцианатов 85, 213, 248, сульфенилизоцианатов 214, сульфонилизоцианатов 215—217, 255—257, сульфонилизоцианатов 218, 220.

изоцианатов <sup>21, 22, 23</sup>, сульфонилизотиоцианатов <sup>24</sup>.

2. По химическим реакциям и превращениям: со спиртами <sup>22, 258–260</sup>, меркаптанами <sup>22</sup>, аминами <sup>223–230, 261–267</sup>, амидами <sup>231</sup>, гидразинами <sup>232, 233, 268, 269</sup>, азиридинами <sup>234</sup>, с соединениями, содержащими активный атом водорода <sup>235–239, 270, 271</sup>, диенами <sup>240, 272–274</sup>, реактивами Гриньяра <sup>241</sup>, азотицинами <sup>242, 243, 275</sup>, хлором <sup>244, 245</sup>, солями нитрозония <sup>246</sup>, пятирентиным фосфором <sup>247</sup>, азотистоводородной кислотой <sup>248, 276</sup>, гетероциклическими соединениями <sup>248, 249</sup>, гидроперекисями <sup>277</sup>, карбоновыми <sup>278</sup> и сульфокислотами <sup>279</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Symposium über Isothiocyanate, *Angew. Chem.*, **77**, 271 (1965).
2. J. N. Tilley, A. A. S. Sayigh, *J. Org. Chem.*, **28**, 2076 (1963).
3. A. A. R. Sayigh, J. N. Tilley, H. Ulrich, *Там же*, **29**, 3344 (1964).
4. A. A. R. Sayigh, H. Ulrich, J. S. Potts, *Там же*, **30**, 2465 (1965).
5. D. Martin, E. Beyer, H. Gross, *Ber.*, **98**, 2425 (1965).
6. J. H. Saunders, K. C. Frisch, *Polyurethanes, Chemistry and Technology*, Part I, Intersci. Publ. Inc., N. Y., 1962.
7. Реакции и методы исследования органических соединений, Госхимиздат, М., 1959, сб. 8.
8. J. H. Saunders, R. J. Sloccombe, *Chem. Revs.*, **43**, 203 (1948).
9. R. G. Arnold, J. A. Nelson, J. J. Verbang, *Там же*, **57**, 47 (1957).

10. H. Ulrich, Там же, **65**, 369 (1965).
11. E. Nachbaur, V. Gottardi, Monatsch., **97**, 115, 361 (1966).
12. L. Birckenbach, M. Linhard, Ber., **63**, 2528 (1930).
13. E. Dixon, J. Taylor, J. Chem. Soc., **93**, 684, 696 (1908).
14. H. P. Kaufmann, K. Lüthje, Arch. Pharm., **293**, 150 (1960).
15. Ам. пат. 2379486 (1945); С. А., **40**, 175 (1946); Ам. пат. 2398003 (1946); С. А., **40**, 3772 (1946).
16. A. J. Hill, W. M. Degnan, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1595 (1940).
17. R. H. Tress, W. E. McEwen, Там же, **76**, 580 (1954).
18. C. L. Arcus, B. S. Prydal, J. Chem. Soc., **1957**, 1091; **1954**, 4018.
19. K. C. Murdock, R. B. Augier, J. Org. Chem., **27**, 3317 (1962).
20. Пат. ФРГ 827553 (1958); С. А., **52**, 10188 (1958).
21. Ам. пат. 2999110 (1959); С. А., **56**, 7213 (1962).
22. T. Lieser, K. Kemmer, Ber., **84**, 4 (1951).
23. V. Carelli, M. Cardellini, F. Liberatore, Ann. Chim. (Rome), **51**, 699 (1961); С. А., **56**, 10028 (1962).
24. T. Lieser, K. Macura, Ann., **548**, 226 (1941).
25. A. J. Spesial, L. R. Smith, J. Org. Chem., **27**, 3742 (1962); **28**, 1805 (1963).
26. A. J. Spesial, L. R. Smith, I. E. Fedder, Там же, **30**, 4306 (1965).
27. E. Waltmann, E. Wolf, Канад. пат. 420235 (1944); С. А., **38**, 3990 (1944).
28. H. W. Johnson, D. E. Bublitz, J. Am. Chem. Soc., **79**, 753 (1957); **80**, 3150 (1958).
29. J. C. Martin, P. D. Bartlett, Там же, **79**, 2533 (1957).
30. C. Walling, A. L. Rieger, D. D. Tanner, Там же, **85**, 3129 (1963).
31. J. A. Young, W. S. Durrell, R. D. Dresdner, Там же, **84**, 2105 (1962).
32. P. R. Steyermark, J. Org. Chem., **28**, 586 (1963); Ам. пат. 3155700 (1964); РЖХим., **1966**, 14Н71.
33. H. Roesky, O. Glemser, Ber., **97**, 1710 (1964).
34. P. P. T. Sah, Chang Wei Yu, Huan-Min Chia, Tsung-Lien Chen, Chun Chao, J. Chinese Chem. Soc., **14**, 52 (1946); С. А., **43**, 7446 (1949).
35. M. Lipp, F. Dallacker, G. Koenen, Ber., **91**, 1660 (1958).
36. D. T. Elmore, J. R. Ogle, W. Fletcher, P. A. Toseland, J. Chem. Soc., **1956**, 4458.
37. G. Shaw, R. N. Warrener, Там же, **1958**, 153, 157.
38. Ам. пат. 800807 (1958); С. А., **53**, 5134 (1959).
39. J. B. Douglass, F. B. Dains, J. Am. Chem. Soc., **56**, 719 (1934).
40. D. T. Elmore, J. R. Ogle, J. Chem. Soc., 1958, 1141.
41. М. О. Лозинский, П. С. Пелькис, Авт. свид. СССР 165747, Бюл. изобр. 1964, № 20.
42. М. О. Лозинский, П. С. Пелькис, ЖОрХ, **1**, 1415 (1965).
43. И. Г. Гах, З. Н. Назарова, ЖОХ, **30**, 2183 (1960).
44. З. Н. Назарова, И. Г. Гах, ЖОХ, **32**, 2548 (1962).
45. I. B. Douglass, L. E. Forman, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1609 (1934).
46. G. W. Keppler, H. G. Khorana, R. J. Stedmann, J. Chem. Soc., **1953**, 673.
47. A. E. Dixon, Там же, **75**, 409 (1899).
48. L. Birckenbach, A. Kraus, Ber., **71**, 1493 (1938).
49. L. Birckenbach, E. Buchner, Ber., **73**, 1154 (1940).
50. J. Goerdeler, H. Schenk, Angew. Chem., **75**, 675 (1963).
51. J. Goerdeler, H. Schenk, Ber., **98**, 2954, 3831 (1965).
52. J. Goerdeler, H. Schenk, Ber., **99**, 782 (1966).
53. H. Schenk, Ber., **99**, 1258 (1966).
54. J. Goerdeler, H. Hortstmann, Ber., **93**, 671 (1960).
55. I. B. Douglass, J. Am. Chem. Soc., **59**, 740 (1937).
56. C. Collard-Charon, M. Renon, Bull. Chim. Soc. belg., **71**, 531 (1962).
57. J. Smith, T. K. Brotherton, J. W. Lypp, J. Org. Chem., **30**, 1260 (1965).
58. H. Ulrich, B. Tucker, A. A. R. Sayigh, Там же, **31**, 2658 (1966).
59. G. R. Pettit, R. E. Kadunce, Canad. J. Chem., **41**, 2695 (1963).
60. J. E. Franz, C. Osuch, J. Org. Chem., **29**, 2592 (1964).
61. Пат. ФРГ 1152093 (1964); РЖХим., **1965**, 4Л64; Пат. ФРГ 1171887 (1965); РЖХим., **1966**, 20Н79.
62. E. Kühle, Angew. Chem., **74**, 861 (1962).
63. B. Anders, E. Kühle, Там же, **77**, 430 (1965).
64. R. Neidlein, W. Haussmann, Tetrahedron Letters, **1965**, 1753.
65. K. Dickore, E. Kühle, Angew. Chem., **77**, 429 (1965).
66. K. Hartke, Arch. Pharm., **299**, 174 (1966); РЖХим., **1966**, 18Ж200.
67. H. Ulrich, A. A. R. Sayigh, Angew. Chem., **76**, 781 (1964).
68. H. Ulrich, B. Tucker, A. A. R. Sayigh, Tetrahedron, **22**, 1565 (1966).

69. Чжан Цзы-и, Яэнь, Ли-минь, Кэсюэ тунбао кехие тондао, **1964**, 1006; РЖХим., **1965**, 14Ж200.

70. J. Goerdeler, P. Rosenthal, Tetrahedron Letters, **1964**, 3665.

71. G. Ostrogovich, R. Bacaloglu, A. Nemes, Studii si cercetări științ. Chim. Acad. RPR. Baza Timișoara, **10**, 167 (1963); РЖХим., **1965**, 18Б181.

72. E. Svatek, R. Zahradník, A. Kjær, Acta chem. scand., **13**, 442 (1959).

73. E. Lieber, C. N. Rao, J. Rama Chandran, Spectrochim. acta, **13**, 296 (1959).

74. N. S. Ham, J. B. Willis, Там же, **16**, 279 (1960).

75. S. Kovac, P. Kristian, K. Antos, Coll. Ch. Chem. Comm., **30**, 3664 (1965).

76. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.

77. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», М., 1965.

78. A. Takamizawa, K. Hirai, K. Matsui, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1214 (1963).

79. M. Renson, Bull. Soc. Roy. Sci. Liege, 29 année, № 3—4, 78 (1960).

80. P. A. S. Smith, D. W. Emerson, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3076 (1960).

81. R. G. R. Bacon, J. Kochling, J. Chem. Soc., **1964**, 5597.

82. C. E. Redemann, S. W. Chaikin, R. B. Fearing, C. J. Rotarin, J. Savit, D. V. Hoesein, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3605 (1948).

83. R. H. Patton, J. H. Simons, Там же, **77**, 2017 (1955).

84. А. И. Киприанов, Введение в электронную теорию органических соединений, «Наукова думка», Киев, 1965, стр. 75, 77.

85. J. Goerdeler, K. Iona s, Ber., **99**, 3572 (1966).

86. D. T. Elmore, J. R. Ogle, Proc. Chem. Soc., **1957**, 289.

87. D. T. Elmore, J. R. Ogle, J. Chem. Soc., **1959**, 2286.

88. H. W. Johnson, H. A. Kreyssler, H. L. Needles, J. Org. Chem., **25**, 273 (1960).

89. H. W. Johnson, R. J. Day, D. S. Tinti, Там же, **28**, 1416 (1963).

90. A. Hass, Ber., **97**, 2189 (1964); **98**, 1709 (1965).

91. Г. И. Деркач, В. П. Белая, ЖХО, **36**, 1942 (1966).

92. G. Buchmann, R. Schmuck, G. Krautschick, J. prakt. Chem., **33**, 178 (1966).

93. D. W. Browne, G. M. Dyson, J. Chem. Soc., **1931**, 3285.

94. J. P. Trivedi, Current Sci., **30**, 294 (1961); C. A., **56**, 5883b (1962).

95. J. W. McFarland, J. B. Howard, J. Org. Chem., **30**, 957 (1965).

96. J. W. McFarland, C. F. Gerber, W. M. McLamore, J. Med. Chem., **8**, 783 (1965); РЖХим., **1966**, 19Ж182.

97. К. М. Муравьева, Т. П. Сычева, ЖХО, **26**, 898 (1956).

98. M. Tišler, Ztschr. anal. Chem., **165**, 272 (1959).

99. N. G. Viyakumaran, J. Indian Chem. Soc., **40**, 953 (1963); РЖХим., **1964**, 12Ж188.

100. Е. Г. Попова, М. Я. Крафт, ЖХО, **30**, 1787 (1960); **34**, 2669 (1964).

101. H. W. Johnson, R. E. Lovins, M. Reintjes, J. Org. Chem., **24**, 1391 (1959).

102. Пат. ФРГ 888769 (1953); C. A., **51**, 2327 (1957).

103. N. W. Gabel, S. B. Binkley, J. Org. Chem., **23**, 643 (1958).

104. H. W. Johnson, R. J. Day, D. S. Tinti, Там же, **28**, 1416 (1963).

105. Г. И. Деркач, Е. С. Губницкая, Л. И. Самарай, ЖХО, **36**, 1949 (1966).

106. Yoa Tso Chen, Yin Haw Nee, Hua Hsueh Rao, **23**, 280 (1957); C. A., **52**, 19993 (1958).

107. N. Takayuki, N. Susumi, Jap Okumara, K. Masataka, K. Hiroshi, J. Antibiotics, **A18**, 145 (1965); РЖХим., **1966**, 16Ж529.

108. V. J. Cohen, P. Reynaud, R. C. Moreau, Bull. Soc. chim. France, **1964**, 3158.

109. И. В. Смоланка, С. М. Хрипак, В. И. Станинец, Укр. хим. ж., **32**, 48 (1966).

110. G. Barnikov, J. Bödeker, Ztschr. Chem., **5**, 62 (1965).

111. S. Seto, Y. Nishiyama, K. Ogura, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1998 (1962).

112. S. Seto, K. Ogura, Там же, **37**, 1526 (1961).

113. A. Richardson, J. Org. Chem., **28**, 2581 (1963).

114. B. Gaspert, V. Skaric, Croat. chem. acta, **35**, 171 (1963); РЖХим., **1964**, 19Ж222.

115. М. О. Лозинский, П. С. Пелькис, С. Н. Санова, ЖОрХ, **1**, 1800 (1965); Авт. свид. СССР, 167862, Бюл. изобр., **1965**, № 3.

116. А. Я. Берлин, И. С. Леви, ЖХО, **33**, 860 (1963).

117. V. Skaric, B. Gaspert, I. Jerkunica, D. Skaric, Croat. chem. acta, **37**, 199 (1965); РЖХим., **1966**, 18Ж282.

118. E. Bulka, K. D. Ahlers, Ztschr. Chem., **3**, 307 (1963).

119. Z. Brzozowski, Roczn. Chem., **38**, 1279 (1964).

120. Пат. ФРГ 845042 (1952); C. A., **52**, 7724 (1958).

121. Пат. ФРГ 1139830 (1963); РЖХим., **1964**, 23Н29II.

122. Пат. ФРГ 1156782 (1964); РЖХим., 1966, 1Н142.

123. Японск. пат. 2521 (1936); РЖХим., 1964, 23Н290.

124. Швейц. пат. 396873 (1966); РЖХим., 1967, 10Н268.

125. J. W. Baker, J. Gaunt, J. Chem. Soc., 1949, 9, 19.

126. A. H. Cook, I. Heilbron, E. Smith, Там же, 1949, 1440.

127. A. H. Cook, J. D. Downer, I. Heilbron, Там же, 1948, 1262.

128. C. W. Capp, A. H. Cook, J. D. Downer, I. Heilbron, Там же, 1948, 1340.

129. Пат. ФРГ 1155433 (1964); РЖХим., 1965, 15Н415.

130. R. Wehr, J. Chem. Soc., 1965, 3004.

131. E. Hoggarth, Там же, 1949, 1160, 1163.

132. D. L. Garmaise, R. Schwartz, A. F. McKay, J. Am. Chem. Soc., 80, 3332 (1958).

133. Chen Yau-Tso, Chang Tzi-Y, Scientia sinica, 12, 143 (1963); РЖХим., 1963, 22Ж227.

134. C. Collard-Charon, R. Huis, M. Renson, Bull. Chem. Soc. belg., 71, 541 (1963); РЖХим., 1963, 20Ж268.

135. Chen Yau-Tso, Chang Tzi-Y, Acta chim. sinica, 30, 10 (1964).

136. D. T. Elmore, J. R. Ogle, J. Chem. Soc., 1960, 1961.

137. G. V. Cheorghiu, C. Budeanu, Rey Stiintifica V. Adamachi, 34, 182 (1948); C. A., 43, 3806, 4232 (1949).

138. C. V. Gheorghiu, E. Rucinschi, Rev. Chim. Acad. rep. populaire Rumaine, 2, № 1, 1 (1957), C. A., 52, 14635 (1958).

139. G. de Stevens, B. Smolinsky, J. Wojtkunski, R. W. J. Carney, Angew. Chem., 76, 194 (1964).

140. G. de Stevens, B. Smolinsky, L. Dorfmann, J. Org. Chem., 29, 1115 (1964).

141. J. Goerdeler, H. W. Poland, Ber., 96, 526 (1963).

142. J. Goerdeler, U. Keuser, Ber., 97, 3106 (1964).

143. J. Goerdeler, Angew. Chem., 76, 654 (1964).

144. J. Goerdeler, G. Gnad, Angew. Chem., 76, 929 (1964); Ber., 98, 1531 (1965).

145. S. Hüning, K. Hübner, Ber., 95, 937 (1963).

146. W. Ried, W. Käppeler, Ann., 688, 184 (1965).

147. R. W. J. Carney, J. Wojtkunski, G. Stevens, J. Org. Chem., 29, 2887 (1964).

148. G. Stevens, H. M. Blatter, R. W. J. Carney, Angew. Chem., 78, 125 (1966).

149. G. Simchen, Там же, 76, 860 (1964).

150. Б. А. Арбузов, Н. Н. Зобова, ДАН, 167, 815 (1966).

151. Б. А. Арбузов, Н. Н. Зобова, ДАН, 170, 1317 (1966); 172, 845 (1967).

152. Б. С. Этлис, А. П. Синеоков, Г. А. Разуваев, ЖОХ, 34, 4018, 4090 (1964).

153. K. Gulbins, K. Hamann, Ber., 94, 3287 (1961).

154. R. Feinauer, M. Jacobi, K. Hamann, Ber., 98, 1782 (1965).

155. J. Burkhardt, R. Feinauer, K. Gulbins, K. Hamann, Ber., 99, 1912 (1966).

156. E. Mundlos, R. Graf, Ann., 677, 108 (1964).

157. F. Effenberger, R. Gleiter, Angew. Chem., 75, 450 (1963).

158. Ам. пат. 3185677 (1965); РЖХим., 1966, 14Н171.

159. H. Biepler, Ann., 686, 102 (1965).

160. J. W. McFarland, W. A. Burkhardt, J. Org. Chem., 31, 1903 (1966).

161. R. Neidlein, Angew. Chem., 76, 500, 596 (1964).

162. R. Neidlein, Naturforsch., 19b, 1159 (1964).

163. R. Neidlein, Arch. Pharm., 297, 539 (1964); 298, 124 (1963).

164. R. Neidlein, Там же, 297, 623 (1964).

165. H. Ulrich, A. A. R. Sayigh, Angew. Chem., 77, 545 (1965).

166. J. C. Sheehan, P. T. Izzo, J. Am. Chem. Soc., 71, 4059 (1949).

167. R. Neidlein, Ber., 97, 3476 (1964).

168. J. Goerdeler, G. Gnad, Tetrahedron Letters, 1964, 795; Ber., 99, 1618 (1966).

169. J. Goerdeler, Chimia, 18, 151 (1964).

170. D. Martin, W. Mucke, Ztschr. Chem., 3, 347 (1963).

171. D. Martin, W. Mucke, Ann., 682, 90 (1965).

172. W. Ried, B. M. Beck, Ann., 673, 128 (1964).

173. T. B. Johnson, L. H. Chernoff, J. Am. Chem. Soc., 34, 164 (1912).

174. J. C. Ambelang, T. B. Johnson, Там же, 61, 632 (1939).

175. Пат. ФРГ 1178422 (1964); C. A., 61, 14539 (1964).

176. Ж. М. Иванова, Г. И. Деркач, Н. А. Кирсанова, ЖОХ, 34, 3516 (1964).

177. Ж. М. Иванова, Н. А. Кирсанова, Г. И. Деркач, ЖОрХ, 1, 2186 (1965).

178. R. Neidlein, W. Haussmann, E. Некелбах, Ber., 99, 1252 (1966).

179. R. Neidlein, W. Haussmann, Tetrahedron Letters, 22, 2423 (1965).

180. R. Neidlein, W. Haussmann, *Angew. Chem.*, **77**, 733 (1965); *Arch. Pharm.*, **299**, 64 (1965); *РЖХим.*, **1966**, 18Ж116.

181. R. Neidlein, R. Bottler, *Tetrahedron Letters*, **22**, 1069 (1965).

182. R. Neidlein, W. Haussmann, *Ber.*, **99**, 239 (1966).

183. Chen Yao-Tso, Yin-Haw, Nee, *Acta chim. sinica*, **22**, 343 (1956); *РЖХим.*, **1958**, 43313.

184. V. E. Shashoua, W. Sweeney, R. F. Tietz, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 866 (1960).

185. L. A. McGrew, W. Sweeney, T. W. Campbell, V. S. Foldi, *J. Org. Chem.*, **29**, 3002 (1964).

186. Ц. Отохико, М. Рюдзо, *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect.*, **86**, 325A, 21 (1965); *РЖХим.*, **1966**, 7Ж331.

187. Ц. Отохико, М. Рюдзо, *J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sect.*, **69**, 939, A50-51 (1966); *РЖХим.*, **1967**, 15Ж332.

188. М. О. Лозинский, С. Н. Санова, П. С. Пелькис, *ЖОрХ*, **2**, 1716 (1966).

189. М. О. Лозинский, С. Н. Кукота, П. С. Пелькис, *ЖОрХ*, Проблемы получ. полупрод. орг. синтеза, **1967**, 193.

190. J. Goerdeler, D. Weber, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 799.

191. H. M. Blatter, H. Lukaszewski, Там же, **1964**, 855, 1087.

192. H. M. Blatter, H. Lukaszewski, *J. Org. Chem.*, **31**, 722 (1966).

193. P. A. Smith, R. O. Cap, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4753 (1960).

194. P. A. Smith, R. O. Cap, *J. Org. Chem.*, **29**, 2261 (1964).

195. R. Neidlein, *Angew. Chem.*, **78**, 333 (1966).

196. R. Appel, H. Rittersbacher, Там же, **76**, 929 (1964); *Ber.*, **97**, 852 (1964).

197. R. Sgarbi, *Chim. Ind.*, **48**, 18 (1966); *РЖХим.*, **1966**, 19Ж272.

198. G. Shaw, R. N. Warrener, *Proc. Chem. Soc.*, **1957**, 351.

199. Ам. пат. 2327985; С. А., **38**, 818 (1944).

200. Японск. пат. 21747 (1961); *РЖХим.*, **1963**, 21Н265.

201. Амп. пат. 969022 (1964); *РЖХим.*, **1966**, 22Н234.

202. K. Bednarek, *Dissert. Pharmac.* PAN, **1958**, 10, 1; *РЖХим.*, **1958**, 77601.

203. У. Сусуму, Т. Хидэзи, *J. Pharm. Soc. Japan.*, **83**, 917 (1963); *РЖХим.*, **1964**, 13Ж169.

204. W. R. Boehme, E. A. Siegmund, *J. Med. Pharm. Chem.*, **5**, 769 (1962); С. А., **57**, 14369 (1962).

205. Ам. пат. 3213135 (1965); *РЖХим.*, **1967**, 2Н655.

206. К. А. Нуриджаниян, Н. П. Буранова, Г. Я. Ермоленко, Авт. свид. СССР, 179300; *РЖХим.*, **1967**, 4Н216.

207. К. А. Нуриджаниян, Н. П. Буранова, П. М. Нестерова, *ЖОрХ*, **3**, 345 (1967).

208. R. Neidlein, R. Bottler, *Ber.*, **100**, 698 (1967).

209. O. Glemser, U. Biermann, M. Field, *Ber.*, **100**, 1082 (1967).

210. O. Glemser, *Angew. Chem.*, **78**, № 22, *Nachr. Chem. Techn.*, **14**, 461 (1966).

211. A. Haas, H. Reinke, *Angew. Chem.*, **79**, 687 (1967).

212. J. Goerdeler, D. Wobig, Там же, **79**, 272 (1967).

213. J. S. Davidson, *J. Chem. Soc. (C)*, **1966**, 2069.

214. A. Senning, *Angew. Chem.*, **78**, 1100 (1966).

215. H. Ulrich, A. A. R. Sayigh, Там же, **78**, 761 (1966).

216. Пат. ФРГ 1183483 (1965); *РЖХим.*, **1966**, 24Н936.

217. M. Carissimi, R. D'Ambrasio, E. Grumelli, E. Milla, F. Ravenna, *Farmac. Ed. scient.*, **21**, 155 (1966); *РЖХим.*, **1966**, 23Ж203.

218. К. Цутому, С. Сигэкацу, Х. Кацуки, *J. Soc. Org. Synth. Chem. Japan*, **24**, 310 (1966); *РЖХим.*, **1966**, 23Ж215.

219. R. Sommer, W. Häggle, *Ber.*, **99**, 2885 (1966).

220. Пат. ФРГ 1183492; С. А., **62**, 7691 (1965).

221. J. W. McFarland, D. E. Lenz, D. I. Grosse, *J. Org. Chem.*, **31**, 3798 (1966).

222. J. L. Derosque, J. Vialle, *Bull. Soc. chim. France*, **1966**, 1183.

223. Японск. пат. 10132 (1964); *РЖХим.*, **1967**, 9Н216.

224. A. Yamazaki, I. Kumashiro, T. Takenishi, *J. Org. Chem.*, **32**, 1825 (1967).

225. Бельг. пат. 643146 (1964); С. А., **61**, 16219 (1964).

226. Ц. Отохико, Т. Масаси, Т. Мизуру, *Repts Res. Inst. Sci. and Ind.*, Kyush Univ., **1966**, № 43, 17; *РЖХим.*, **1967**, 17Ж203.

227. F. Krüger, H. Ruddy, *Ann.*, **696**, 214 (1966).

228. P. Schmidt, M. Wilhelm, *Angew. Chem.*, **78**, 854 (1966).

229. Франц. пат. 85984 (1965); *РЖХим.*, **1967**, 13Н267.

230. H. Ulrich, A. A. R. Sayigh, *Angew. Chem.*, **78**, 827 (1966).

231. Японск. пат. 14131 (1965); *РЖХим.*, **1967**, 20Н189.

232. F. Kurzer, D. R. Hancock, *Chem. a. Ind.*, **26**, 1143 (1966).

233. G. I. Durant, *J. Chem. Soc. (C)*, **1967**, 92.

234. E. Gulbins, R. Morlock, K. Hammann, Ann., **698**, 180 (1966).

235. Пат. ФРГ 1198367 (1966); РЖХим., **1967**, 7Н199.

236. J. Goerdeler, D. Wieland, Ber., **100**, 47 (1967).

237. Пат. ФРГ 1182243 (1965); РЖХим., **1967**, 24Н439.

238. Ц. Отохико, Т. Масаси, М. Рюзо, Repts Res. Inst. Sci. and Ind., Kyushu Univ., **1966**, № 43, 7; РЖХим., **1967**, 17Ж202.

239. F. Effenberger, R. Gleiter, G. Kiefer, Ber., **99**, 3892 (1966).

240. R. Weiß, Ber., **100**, 685 (1967).

241. J. McFarland, R. L. Harris, J. Org. Chem., **32**, 1273 (1967).

242. R. Huisgen, M. Morikawa, D. S. Breslow, R. Grashey, Ber., **100**, 1602 (1967).

243. T. Otohiko, T. Masashi, M. Ryuzo, K. Shuji, Chem. and Pharmac. Bull., **14**, 1055 (1966); РЖХим., **1967**, 16Ж414.

244. Ж. М. Иванова, Н. А. Кирсанова, Е. А. Стукало, Г. И. Деркач, ЖОрХ, **3**, 480 (1967).

245. Г. И. Деркач, Н. А. Кирсанова, ЖОрХ, **3**, 1144 (1967).

246. G. A. Olah, N. Fridman, I. M. Bollinger, J. Lukas, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5328 (1966).

247. H. Behringer, D. Deichmann, Tetrahedron Letters, **1967**, 1013.

248. J. Goerdeler, R. Weiß, Ber., **100**, 1627 (1967).

249. J. Goerdeler, R. Sappelt, Ber., **100**, 2064 (1967).

250. W. C. Firth, J. Org. Chem., **33**, 441 (1968).

251. W. Verbeek, W. Sundermeier, Angew. Chem., **79**, 860 (1967).

252. Л. И. Самарай, В. А. Бондарь, Г. И. Деркач, Укр. хим. ж., **33**, 1317 (1967).

253. L. I. Samara, W. A. Bondar, G. I. Derkatsch, Angew. Chem., **79**, 897 (1967).

254. Пат. ФРГ 11215144 (1964); РЖХим., **1967**, 22Н318.

255. U. Biermann, O. Glemser, Ber., **100**, 3795 (1967).

256. Пат. ФРГ 1219456 (1967); РЖХим., **1968**, 3Н124.

257. H. Ulrich, B. Tuckeg, A. A. R. Sayigh, Angew. Chem., **79**, 726 (1967).

258. J. McFarland, R. W. Houser, J. Org. Chem., **33**, 340 (1968).

259. К. А. Нуриджаниян, Э. А. Двойченкова, Г. В. Соловьев, Н. М. Галышин, Л. М. Нестерова, В. Г. Блинова, Н. П. Буланова, Авт. свид. СССР 191262 (1967); РЖХим., **1968**, 3Н622.

260. Японск. пат. 26815 (1965); РЖХим., **1967**, 24Н808.

261. Ам. пат. 3261865 (1966); РЖХим., **1967**, 24Н224.

262. H. Ulrich, A. A. R. Sayigh, Angew. Chem., **78**, 746 (1966).

263. А. П. Синеоков, М. Е. Сергеева, ЖОрХ, **3**, 1468 (1967).

264. J. Burkhardt, K. Hammann, Ber., **100**, 2569 (1967).

265. F. Boberg, J. Knoor, Ann., **708**, 148 (1967).

266. H. Gehlen, R. Deminn, Ztschr. Chem., **7**, 458 (1967).

267. И. Н. Жмурова, А. П. Мартынюк, Г. И. Деркач, ЖОХ, **38**, 163 (1968).

268. G. J. Durant, J. Chem. Soc., (C) **1967**, 952.

269. К. А. Нуриджаниян, Н. П. Буланова, Л. М. Нестерова, Л. Д. Столов, Л. Н. Бакуменко, Авт. свид. СССР 189421 (1967); РЖХим., **1968**, 1Н678.

270. F. Effenberger, R. Niess, Angew. Chem., **79**, 474 (1967).

271. F. Effenberger, R. Gleiter, Ber., **99**, 3903 (1966).

272. E. J. Moriconi, R. H. Mazzocchi, J. Org. Chem., **31**, 1372 (1966).

273. E. J. Moriconi, J. F. Kelly, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3657 (1966).

274. E. J. Moriconi, W. C. Crawford, J. Org. Chem., **33**, 370 (1968).

275. H. Bartmann, Ber., **100**, 2938 (1967).

276. R. Neidlein, Arch. Pharm., **299**, 1003 (1966); РЖХим., **1968**, 1Ж412.

277. Г. А. Разуваев, Н. М. Лапшин, Н. В. Балукова, ЖОрХ, **4**, 73 (1968).

278. G. Lohaus, Ber., **100**, 2719 (1967).

279. Ам. пат. 1199244 (1966); РЖХим., **1967**, 19Н521.