

УДК 547.239.1 : 541.239.11

АЦИЛИЗОЦИАНАТЫ

К. А. Нуриджанян

Рассмотрены способы получения и реакции ацилизоцианатов.
Библиография 197 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	259
II. Методы синтеза ацилизоцианатов	260
III. Свойства ацилизоцианатов	262
IV. Применение ацилизоцианатов	271

I. ВВЕДЕНИЕ

Достижения химии органических изоцианатов обобщались довольно регулярно¹⁻⁵, но эти обзоры касались лишь арил- и алкилсодержащих изоцианатов. В последнее время открыты и изучены свойства новых классов соединений, в которых изоцианатная группа связана с кремнием^{6, 7}, фосфором^{6, 8-13}, фторкарбонилом дифторфосфорила¹⁴, тиоацилами¹⁵⁻²⁰, сульфонилами²¹ и т. д. Химия каждого из этих классов изоцианатов довольно специфична и требует специального обобщения. Недавно появившийся обзор по химии ацил- и сульфонил-изо- (тио-, сeleno-)цианатов²² в первую очередь подчеркивает общность свойств, а не специфику отдельных классов изоцианатов. Следовательно, обзоры такого общего типа и по конкретным разделам химии изоцианатов взаимно не исключают, а скорее дополняют друг друга. Неизбежные при этом некоторые повторения могут быть оправданы в каждом случае новизной подхода к анализу литературного материала и выводов.

Такой специальный обзор по химии сульфонилизоцианата опубликован²¹ недавно, а достижения химии ацилизоцианатов до сих пор раздельно не обобщались.

Впервые ацилизоцианаты были получены в 1862 г. Шутценбергером^{23, 24}, т. е. через 13 лет после открытия органических изоцианатов Вюрцем²⁴, но лишь недавно²⁶ появились удобные методы их синтеза и это послужило толчком для расширения фронта их исследований.

Ацилизоцианаты химически более активны, чем широко известные^{2, 3} эфиры изоциановой кислоты. Наличие дополнительной функциональной группы ацильного карбонила R—CONCO не только повышает активность, но и обуславливает их способность к различным реакциям образования гетероциклов.

Учитывая изложенное, мы полагали, что настоящий обзор, включающий синтез, свойства и применение ацилизоцианатов и охватывающий литературу до 1/I—1968 г., вызовет интерес и послужит стимулом для дальнейшего развития химии этого интересного класса органических соединений.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЦИЛИЗОЦИАНАТОВ

Известные способы получения ацилизоцианатов можно разделить на два типа: синтезы, где группа — NCO содержится в готовом виде у исходных реагентов и — где она создается в ходе реакции.

1. Синтез взаимодействием хлорангидридов карбоновых кислот с солями циановых кислот

Впервые ацетилизоцианат, содержащий примесь ацетонитрила, был получен действием цианата серебра^{23, 24} или гремучей ртути²⁷ на хлористый ацетил. В этих же условиях из циановокислого серебра и бензоилхлорида образовывался только бензонитрил²³. При действии гремучей ртути на бензоилхлорид^{28, 29} или гремучего серебра на бензоилбромид³⁰ и обработкой продуктов реакции водой была выделена дibenзоилмочевина и продукт с т. пл. 107°^{28, 29}, который, как было установлено лишь в 1954 г., оказался 3,5-дифенил-1,2,4-оксодиазолом³¹.

Впервые в чистом виде ацетил- и бензоилизоцианаты были получены в 1903 г. при медленном добавлении цианата серебра к избытку хлорангидрида соответствующей кислоты и быстрой отгонке образующегося изоцианата^{32, 33}.

Метод Биллтера^{32, 33} в дальнейшем был усовершенствован Хиллом и Дегнаном³⁴⁻³⁶, затем Аркусом и Придалом^{37, 38} и до 1962 г. являлся практически единственным способом получения ацилизоцианатов^{31, 39-42}. В 1963 г. Штеймарк предложил более удобный способ получения ацилизоцианатов взаимодействием галоидангидридов карбоновых кислот с циановой кислотой в присутствии органических оснований. Выход ацилизоцианатов достигает 90 %, однако в ряде случаев процесс осложняется образованием полимерных продуктов^{43, 44}.

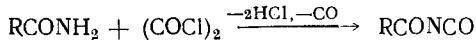
2. Действие фосгена и фосгенобразующих соединений на амиды кислот

Первые попытки получить ацилизоцианаты из амидов карбоновых кислот были неудачны⁴⁵⁻⁴⁷.

Позднее Вальтман и Вольф⁴⁸⁻⁵¹ показали, что в автоклаве при 150° смесь амida и фосгена или трихлорметилформиата и других фосгенобразующих соединений (к числу которых можно отнести и оксалилхлорид⁵²) в присутствии пиридина образуют ацилкарбаминоилхлорид, который затем при нагревании в бензоле с окисью кальция дает ацилизоцианат.

В дальнейшем этот метод не приобрел такого же значения, как фосгенирование аминов для синтеза изоцианатов^{2, 3}.

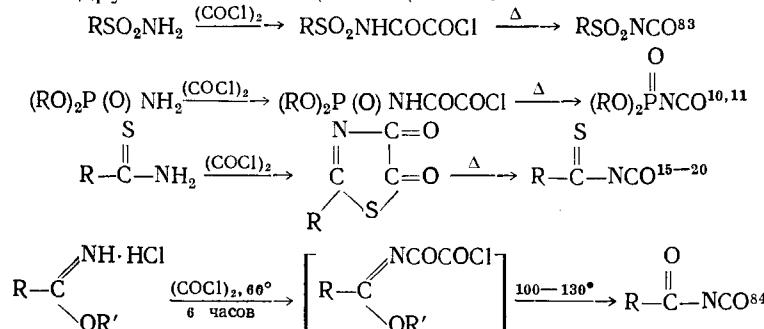
Более перспективной для получения ацилизоцианатов оказалась реакция амидов кислот с оксалилхлоридом^{26, 47, 53-70}:



Действие оксалилхлорида на амиды изучали и раньше⁷¹; при соотношении реагентов (1:2) была получена диацилмочевина^{47, 71, 72}, термическое разложение которой привело к амиду, диацетамиду, нитрилу, циануровой кислоте и углекислому газу⁷³, а при соотношении 1:1 — 2-алкилиденоксазолидин-4,5-дион^{47, 74-78} и другие продукты.

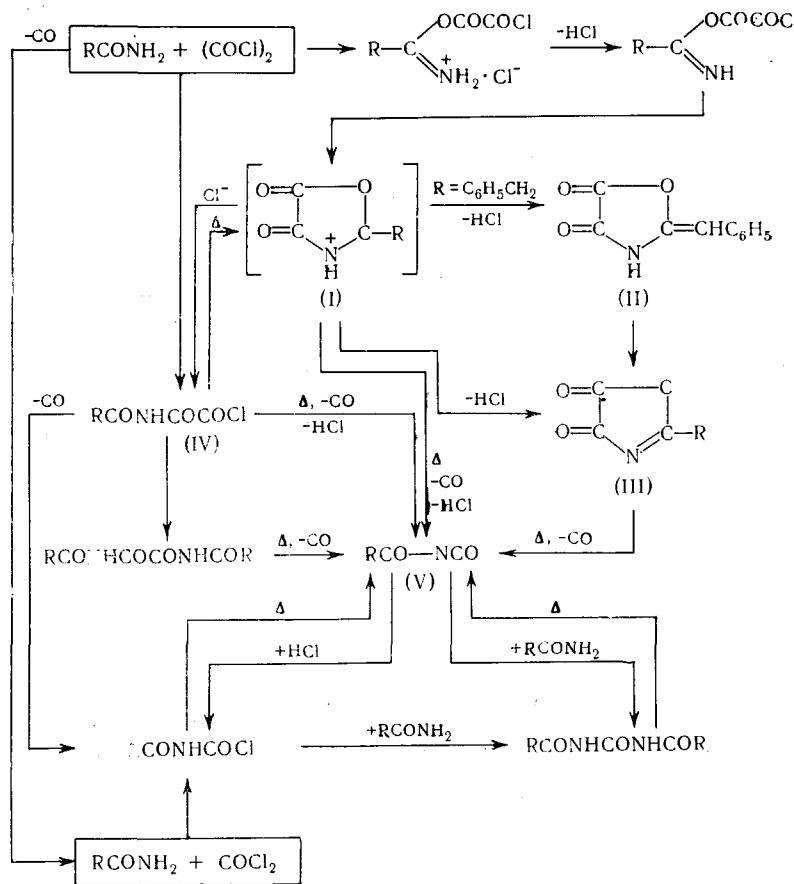
Специал и Смитт^{26, 47, 55} показали, что, если вести термическое разложение продуктов реакции оксалилхлорида с амидами в вакууме при достаточно низких температурах с одновременной отгонкой продуктов разложения, то с хорошим выходом получаются ароилизоцианаты. Выход ацилизоцианатов алифатического ряда обычно хуже, а в случае пропионилизоцианата составлял лишь 0,8 %⁵⁵.

Метод получения ароилизоцианатов по этому способу усовершенствовал Нейдлан⁷⁰. После этих 'работ значительно повысился интерес также и к химии оксалилхлорида⁷⁹⁻⁸², который был успешно применен для синтеза других классов ацилизоцианатов



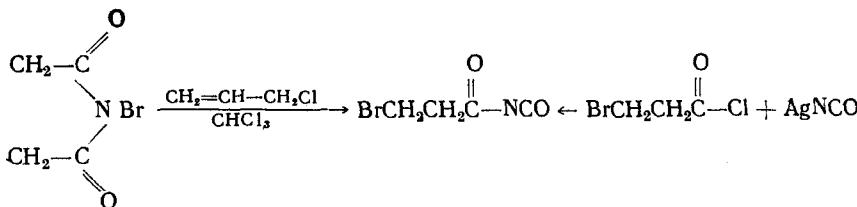
При реакции оксалилхлорида с амидами карбоновых кислот, по-видимому, первоначально образуется продукт O-ацилирования, который затем превращается с отщеплением HCl и CO через промежуточное образование **II**, **III** или **IV** или непосредственно в ацилизоцианат (**V**). Низкий выход алкилизоцианатов по сравнению с ароилизоцианатами, по-видимому объясняется различием в устойчивости **I**. Арилсодерганный **I** (по аналогии с 2-алкилиденоксазолидин-4,5-дионом⁷⁶) более устойчив к атаке иона хлора, чем его алкильный аналог (схема 1)⁶⁸.

Схема 1



По этой причине первый разлагается лишь при нагревании в вакууме и с хорошим выходом образует **V**. Алкильные производные **I** разлагаются уже в условиях реакции с образованием **IV**, который затем (схема 1) вступает в ряд побочных процессов⁶⁶.

Особое место занимает метод получения β -бромпропионилизоцианата перегруппировкой *N*-бромсукцинимида⁸⁵⁻⁸⁸:



Реакция проходит только в присутствии хлороформа или бромоформа и некоторых галоидолефинов (хлористого и бромистого аллила, металлилхлорида, 2,3-дигалогенпропена, 2-*трет*.-бутил-3-галогенпропена) в присутствии перекиси бензоила. В присутствии кротилбромида, 1-бромпропена, бензотрихлорида и ряда других реакция не идет. Максимальный выход β -бромпропионилизоцианата 70% достигнут при кипячении в течение 4 час. в хлороформе эквимолекулярных количеств *N*-бромсукцинимида, хлористого аллила и каталитического количества перекиси бензоила⁸⁸. С выходом 16% продукт был выделен также при фотохимическом бромировании 1,4-эндоксоциклогексана *N*-бромсукцинимидом в четыреххлористом углероде. Реакция, по-видимому, носит радикальный характер; в случае хлор- или иодсукцинимидов такой перегруппировки не происходит⁸⁶.

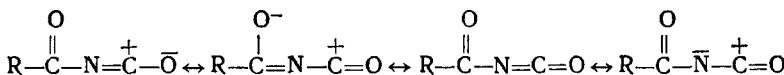
III. СВОЙСТВА АЦИЛИЗОЦИАНАТОВ

I. Физические свойства

Ацилизоцианаты — бесцветные или желтоватые жидкости или низкотвердые вещества, перегоняющиеся в вакууме. Ацилизоцианаты обладают резким запахом, легко гидролизуются влагой воздуха; растворяются в большинстве органических растворителей. В ИК-спектрах ацилизоцианатов^{89, 90} наблюдаются полосы поглощения при $2244 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (асимметричные колебания $\text{O}=\text{C}=\text{N}$ -группы), 1430 cm^{-1} (симметричные колебания $\text{O}=\text{C}=\text{N}$ -группы), колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{N}$ в группировке $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{N}=$ соответствуют полосы при 1740 и 1050 cm^{-1} ; полосы деформационного колебания $\text{O}=\text{C}=\text{N}$ и $\text{NC}=\text{O}$ расположены, соответственно, при 632 и 570 cm^{-1} .

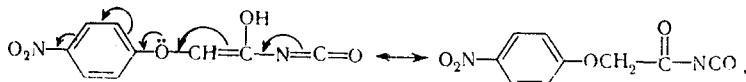
2. Химические свойства

Особенности химических свойств ацилизоцианатов следуют из распределения зарядов и электронной плотности, в группе $-\text{CONCO}$, которую можно описать сопряжением следующих валентных структур^{91, 92}:



Отсюда следует, что ацилизоцианаты, в отличие от алкил- и арилизоцианатов^{93, 94}, являются, во-первых, более реакционноспособными

соединениями и, во-вторых, они способны вступать не только в реакции 1,2-^{95, 96}, но и 1,4-циклоприсоединения ^{91, 92, 97-99}. Наличие ацильной группы в некоторых случаях может быть причиной и других более тонких особенностей ацилизоцианатов. Так, удивительно эффективная передача влияния заместителей на реакционную способность арилоксиацетилизоцианатов была объяснена возможностью их таутомерного превращения ⁶⁸:

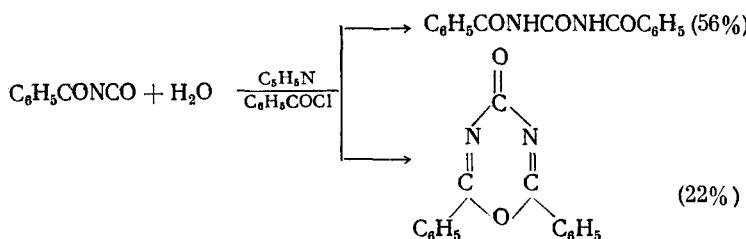


которое, очевидно, исключено в случае арилоксиэтилизоцианатов.

A. Реакция по связи кислород — водород и сера — водород

С водой ацетилизоцианат ²⁷, β -бромпропионилизоцианат и др. ⁸⁵⁻⁸⁶ образуют соответствующие амиды и углекислый газ, бензоилизоцианат на 75 % превращается в амид и на 25 % в дibenзоилмочевину ³².

В 1 N растворе едкого натра бензоилизоцианат образует только бензамид ³⁷, а в смеси с водным пиридином и бензоилхлоридом дает 56 % дibenзоилмочевины и 22 % 2,6-дифенил-4-оксо-1,3,5-оксациазина ³¹. Последний продукт образуется и в безводных условиях при катализитическом действии N-замещенной соли пиридиния ^{92, 100}.



Кислоты реагируют с ацилизоцианатами значительно труднее. Так, реакция с диалкилфосфитами проходит лишь в присутствии этилата натрия или катализитических количеств триэтиламина при 80—90° в течение 4 часов ¹⁰¹.

Хлористый водород с ацилизоцианатами образует соответствующие ацилкарбаминоилхлориды ^{27, 48-51}.

Реакция спиртов с ацилизоцианатами изучена лучше всего. Было показано, что они реагируют более активно, чем фенолы ⁶⁶ и с хорошим выходом образуют ацилкарбаматы ^{26, 27, 32, 38, 55-57, 60, 64, 66, 68, 85, 88, 101-104}.

Многоатомные спирты с ацилизоцианатами образуют продукты разной степени присоединения — моно-, ди- и т. д. ацилкарбаматы ^{88, 102, 105, 106}.

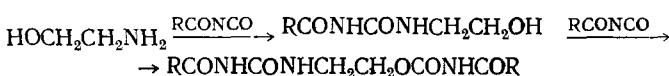
Ошибочно полагали, что с гликолем ацетилизоцианат дает продукт бис-присоединения, а из бензоилизоцианата даже при избытке образует только продукт моноприсоединения.

Позже было показано ¹⁰⁶, что ацил(ароил)изоцианаты независимо от строения с многоатомными спиртами образуют, как правило, продукты полиприсоединения, а с фенолами — продукты моноприсоединения. Так, ацил(ароил)изоцианаты независимо от их строения, соотношения реагентов и присутствия или отсутствия воды в реакционной смеси, с глицерином образуют только продукты присоединения по всем трем

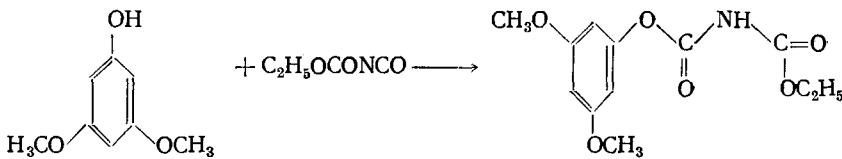
оксигруппам. Продукт моноприсоединения удалось получить, например, только при действии 2,4-дихлорфеноксиацетилизоцианата на ацетонглицерин и последующим этанолизом полученного продукта¹⁰⁶.

Наличие в спиртах других функциональных групп — атомов галоидов^{55, 57, 66, 88, 102, 105, 107}, нитрильной^{88, 102}, карбонильной⁸⁸, карбоксильной¹⁰², диметиламинной⁵⁷, ксантогенильной и дитиокарбамильной групп^{107, 108} или ненасыщенных углерод-углеродных связей^{55, 57, 66, 88, 102} обычно не изменяет нормального хода реакции присоединения их к ацилизоцианатам.

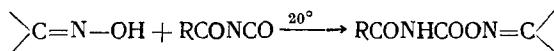
Однако, если в молекуле спирта содержится другая функциональная группа, электронная плотность на атоме которой выше, чем на атоме кислорода, например NH₂, то ацилизоцианат прежде всего реагирует именно с этой группой, а затем уже с оксигруппой. Так ступенчато идет реакция с этаноламином^{39, 105, 106}:



Карбалкоксизоцианаты реагируют с 3,5-дизамещенными фенолами по двум направлениям, в зависимости от электронодонорности заместителей: если заместители сильные доноры (R₂N—), то присоединение идет по углероду ароматического ядра (см. стр. 267), если же электронодонорность их меньше (—OCH₃), то происходит нормальное присоединение по OH-группе¹⁰⁹:



Оксими, основность которых выше, чем у фенолов¹¹⁰, реагируют с ацилизоцианатами также энергично, как и спирты и при комнатной температуре, как правило, образуют устойчивые кристаллические ацилкарбаминоилюксими^{111–113}.

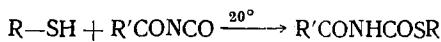


Однако соответствующие производные ацетальдоксима удается получить только при 0°, так как они при 20° легко разлагаются¹¹¹.

Реакционная способность оксимов в сильной степени зависит от пространственной конфигурации заместителя, расположенного в *цис*-положении к оксигруппе, и в меньшей степени от объема *транс*-заместителя и электронных влияний этих заместителей. По этой причине кетооксими менее реакционноспособны, чем альдоксими, а у последних более активен *син*-изомер¹¹².

При действии ацилизоцианатов на *син*- и *анти*-бензальдоксим получается только *син*-ацилкарбаминоилбензальдоксим¹¹¹.

Тиоспирты реагируют с ацилизоцианатами менее активно, чем их кислородные аналоги, образуя соответствующие тиолкарбаматы^{26, 56, 58, 66}:



Терефталоилдиизоцианат с тиофенолом дает терефталоил-*бис*-(фенилтиолкарбамат)⁹⁸.

Б. Реакция по связи азот — водород

Аммиак, первичные и вторичные амины с ацилизоцианатами при комнатной температуре бурно реагируют с образованием уреидов соответствующих кислот^{26, 32, 38, 39, 42, 57, 68, 84, 85, 88, 101, 103}. С увеличением основности амина увеличивается и их реакционная способность^{67, 68}.

Благодаря исключительной легкости и полноте протекания этой реакции, она зачастую применяется для идентификации вновь полученных ацилизоцианатов^{27, 43, 47, 56, 59}. Также легко⁹⁸ реагируют с аминами и бис-ацилизоцианаты.

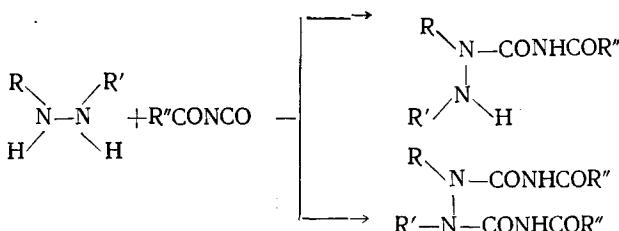
Многофункциональные соединения, содержащие, помимо аминогруппы, кратные связи⁶⁸ HO-^{39, 105, 114}, NO₂-^{67, 114}, Me₂N-⁶⁷, —COOEt, —COOH¹¹⁴ и другие группы образуют прежде всего уреиды. При наличии в молекуле двух аминогрупп или аминогруппы и оксигруппы, сначала реагирует полностью одна NH₂-группа^{39, 106}, а затем, при избытке ацилизоцианата, происходит присоединение по второй NH₂- или OH-группе^{105, 106, 114}.

Гидроксиламин и его производные с ацилизоцианатами реагируют так же, как и другие аминоспирты с образованием окси- или алcoxимомивин^{40, 62, 69, 114}:



Реакция легко проходит не только со свободными^{62, 69, 114} основаниями, но и с солями гидроксиламинов в присутствии пиридина⁴⁰.

Гидразин и его производные подобно другим диаминам^{32, 105, 114}, с ацилизоцианатами могут образовать два ряда соединений^{32, 38, 61, 115, 116}:



Однако на направление этих реакций мало влияют соотношения реагентов; определяющими здесь являются природа ацилизоцианатов и радикалов при атомах азота гидразина.

Гидразингидрат содержит два равноценных по нуклеофильности атома азота, и поэтому с бензоилизоцианатом образует только 1,6-дibenzoилмочевину³⁸.

У арилгидразинов основности двух азотов неравноценны, поэтому в реакцию вступают наиболее отдаленные от арила атомы азота³⁸.

Строение впервые полученного таким образом Биллетеरом³² 4-бензоил-1-фенилсемикарбазида позже было доказано Аркусом и Придолом³⁸, которые одновременно показали, что 4-нитро- и 2,4-динитрофенилгидразины реагируют также. Аналогично, но по двум изоцианатным группам идет реакция и в случае терефталоилдиизоцината⁹⁸.

Таким образом, ароилизоцианаты^{32, 38, 98} образуют с гидразинами продукты моноприсоединения. В отличие от них ацилизоцианаты склонны к образованию ди-аддуктов^{32, 61, 69, 115, 116}.

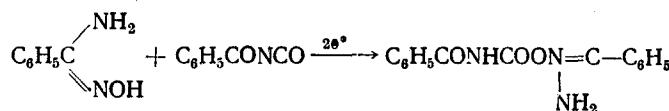
Однако, α -галоидацилизоцианаты с фенил- и 4-нитрофенилгидразинами реагируют с образованием как ди-, так и моно-продуктов присоединения, выход которых изменяется в зависимости от соотношений реагентов¹¹⁵.

Более реакционноспособные арилоксиацетилизоцианаты (аналогично ароилизоцианатам) легко и с хорошим выходом образуют преимущественноmonoаддукты с фенил- и 4-нитрофенилгидразинами^{61, 69}. В отличие от последних с 2,4-динитрофенилгидразином все ацилизоцианаты, вне зависимости от их строения, образуют только продукты моносоединения¹¹⁶.

Гидразоны альдегидов и кетонов с ацилизоцианатами в молярных соотношениях 1:1 легко образуют соответствующие 4-ацилсемикарбазоны^{117, 118}, а в соотношении 2:1 образуются *бис*-аддукты, имеющие, по-видимому, строение 3-алкилиденамино-1,5-диацилбиурета¹¹⁹:



Сперва предполагали, что ацилизоцианаты с *амидоксимиами* образуют N-(ацилкарбаминол)амидоксимины¹²⁰, однако измерения ЯМР- и ИК-спектров показали, что присоединение идет исключительно по атому кислорода:

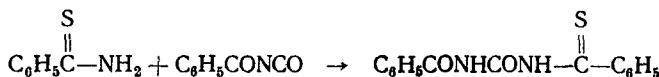


С амидами кислот ацилизоцианаты реагируют труднее, чем с рассмотренными выше соединениями, содержащими связи N—H, O—H или S—H. Реакция протекает при нагревании и приводит к образованию соответствующих диацилмочевин^{27, 28, 30, 32, 45, 71, 121-123}.

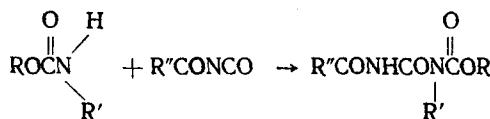
Сульфамиды с ацилизоцианатами образуют N-сульфонил-N'-ацилмочевины^{32, 124}:



Тиобензамид и *бензоилизоцианат* образуют N-бензоил-N'-тиобензоилмочевину при кипячении в бензole¹²⁵:



Карбаматы вступают в реакцию с ацилизоцианатами легче, чем амиды карбоновых кислот, образуя всегда в отличие от арилизоцианатов¹²⁶⁻¹²⁸ соответствующие ацилаллофанаты^{61, 69, 114, 129}:



*Мочевины*³⁵ и *тиомочевины*³⁶ вступают в реакцию с ацилизоцианатами с образованием, соответственно, ацилбиуретов и ацилтиобиуретов^{33-36, 39}.

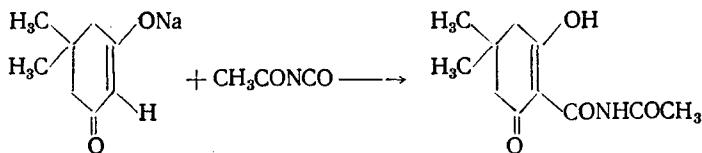
Азотистоводородная кислота бурно реагирует с ацилизоцианатами и с высоким выходом образует стабильные при комнатной температуре ацилкарбаминоилазиды^{130, 131}:



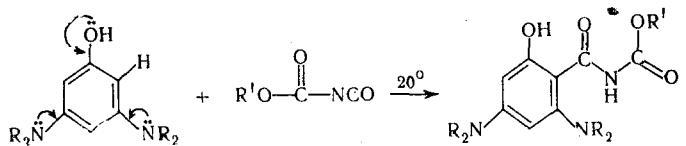
Аналогично идет реакция с терефталоилдиизоцианатом⁹⁸.

B. Реакция по углерод-водородной связи и с реагентом Гриньяра

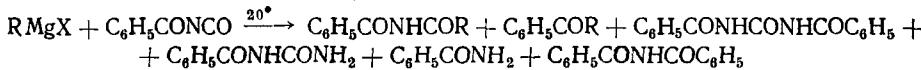
Углерод-водородная связь способна легко вступать в реакцию с ацилизоцианатами, если плотность электронов на атоме углерода достаточно высока. В результате этой реакции обычно образуются ацил-амиды^{109, 132}. Так, в ходе синтеза тетрациклина было осуществлено карбоксиамидирование димедона с помощью ацетилизоцианата¹³²:



Несколько труднее в аналогичную реакцию вступает карбэтоксиизоцианат¹³². Так, при взаимодействии с 3,5-бис-(диалкиламино)фенолом образуются 2,4-диалкиламино-6-оксибензоилкарбаматы¹⁰⁹:



Реактив Гриньяра с ацилизоцианатами также дает диациламины, но при этом получается и ряд других продуктов, механизм образования которых не выяснен¹³³:



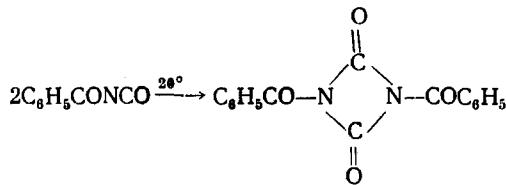
состав продуктов реакции зависит от соотношений и порядка прибавления исходных реагентов и природы радикала и галоида в магнийорганическом соединении.

Г. Реакции 1,2- и 1,4-цикlopрисоединения

a. Димеризация и тримеризация ацилизоцианатов

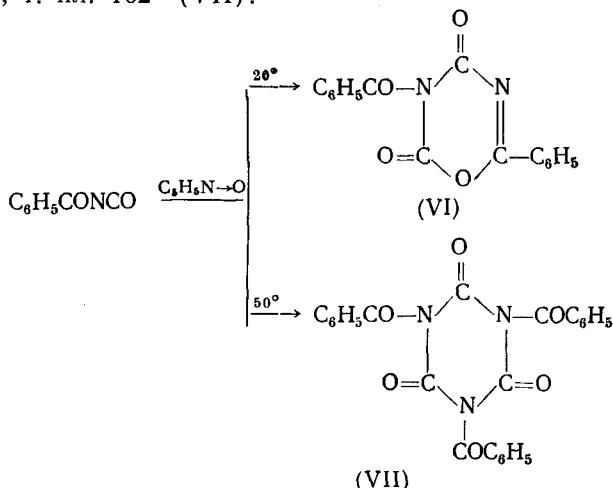
Для ацилизоцианатов характерны реакции как 1,2-, так и 1,4-цикlopрисоединения⁹⁹, поэтому при действии обычных катализаторов полимеризации изоцианатов (пиридин¹³⁴, триэтиламина¹³⁵ и др.) образуются два ряда димеров и соответствующие тримеры^{92, 95, 100}.

Действуя пиридином на бензоилизоцианат, Нейдлан⁹⁵ с выходом 82% получил димер бензоилизоцианата (1,3-дibenзоилуретдион).



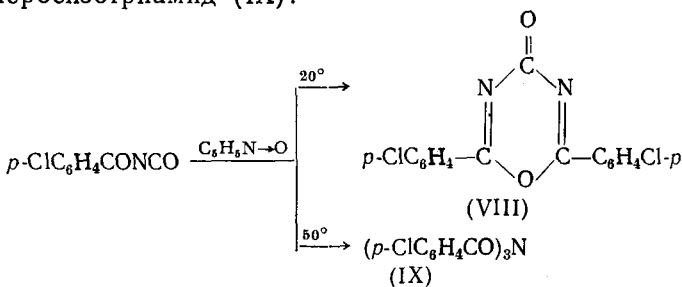
Тсуги и Инцугучи^{92, 100} при действии окиси пиридинина на бензоилизоцианат при 20 и 50° получили, соответственно, изомерный димер — 2-фенил-5-бензоил-4,6-диоксо-1,3,5-оксадиазин (VI) и тример — *трист*-бензоил-

изоцианурат, т. пл. 162° (VII):



На характер реакции полимеризации влияют не только температура, но и природа катализатора и заместителя в бензольном ядре^{92, 100}.

Так, при действии N-окиси пиридинина на *p*-хлорбензоилизоцианат при 20° получается 2,6-(*p*-хлорфенил)-4-оксо-1,3,5-оксадиазин (VIII), а при 50° — *p*-хлорбензотриамид (IX):



Аналогично, при 50° из *p*-нитробензоилизоцианата получается *p*-нитробензотриамид, наряду с небольшим количеством 2,6-(*p*-нитрофенил)-4-оксо-1,3,5-оксадиазина.

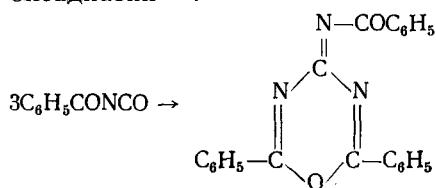
В присутствии четыреххлористого олова бензоил- и *p*-метоксибензоилизоцианаты превращаются в соответствующие тримеры.

Триэтиламин превращает бензоилизоцианат при 50° в димер (VI); при 80° образуется 2,4-дифенил-4-оксо-1,3,5-оксадиазин, наряду с небольшим количеством трибензамида и *сим*-трифенилтриазина.

В этих условиях *p*-метоксибензоилизоцианат образует тример, *p*-хлор- и *p*-нитробензоилизоцианаты превращаются в соответствующие 6-оксо-1,3,5-оксадиазины.

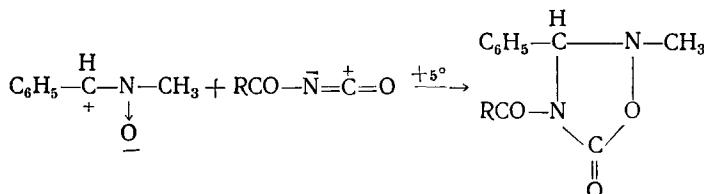
N-Замещенные соли пиридина, независимо от природы заместителя в ацилизоцианате, во всех случаях приводят к образованию одних и тех же продуктов — 2,6-диарил-4-оксо-1,3,5-оксадиазинов^{92, 100}.

Фосфоленоксиды превращают бензоилизоцианат в 2,6-дифенил-4-бензоилимино-1,3,5-оксадиазин¹³⁶:



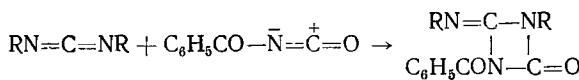
б. Реакции 1,2-цикlopрисоединения

N-Метилбензальдегидоксим с ацилизоцианатами образует продукт 1,2-цикlopрисоединения — 2-метил-3-фенил-4-ацил-1,2,4-оксадиазолидин-5-он^{95, 99}:



таке $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, CH_2Cl .

Карбодииимииды присоединяются к бензоилизоцианату с образованием 1-бензоил-1,3-диазетидин-2-он-4-фенилимида^{95, 99}:

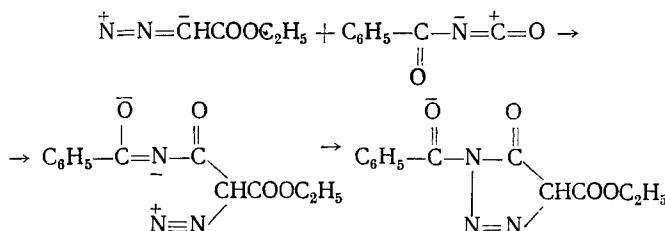


таке $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, C_6H_{11} .

1,3-Диены (бутадиен, изопрен, 2,3-диметилбутадиен, циклопентадиен идр.) реагируют с ацилизоцианатами аналогично карбодииимирам, образуя соответствующие β -лактамы⁹⁶:

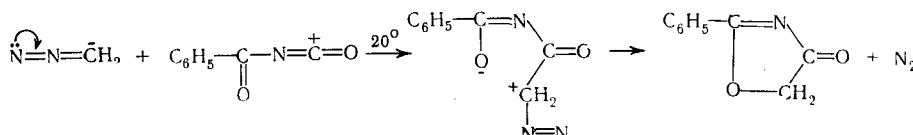


Диазоуксусный эфир, который можно рассматривать как 1,3-диполь, с бензоилизоцианатом образует этиловый эфир 1-бензоил-1,2,3-триазолон-5-карбоновой кислоты. По-видимому, реакция проходит в две стадии — предварительно образующийся аддукт далее претерпевает внутримолекулярную циклизацию⁹¹:

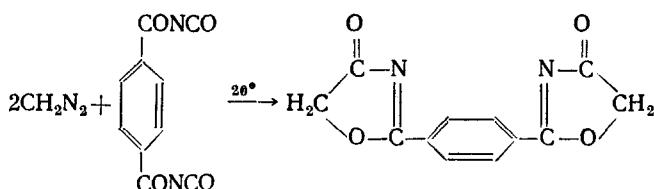


в. Реакция 1,4-цикlopрисоединения

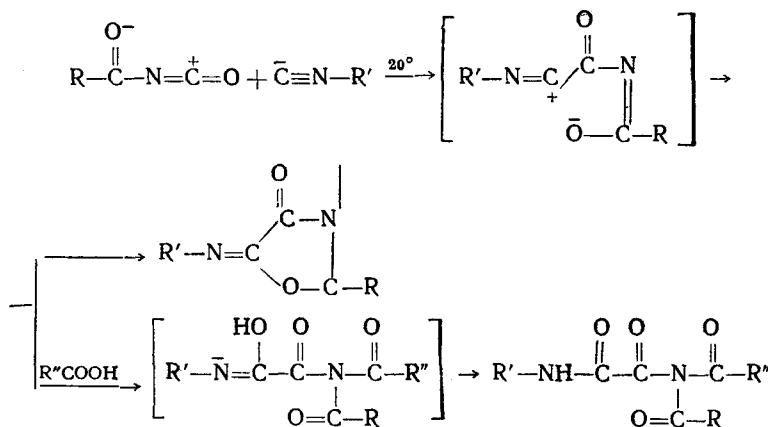
Диазометан, в отличие от диазоуксусного эфира, реагирует с бензоилизоцианатом, как 1,1-диполь⁹¹, в результате получается 2-фенил-4-оксазолон. Здесь также вначале образующийся аддукт далее претерпевает внутримолекулярную циклизацию⁹⁷⁻⁹⁹:



Аналогично, терефталоидизоцианат с диазометаном легко образует 1,4-бис-[4-оксо- Δ^3 -оксазолинил-(2)]-бензол⁹⁸.



Изонитрилы, являющиеся также 1,2-диполями^{91, 99, 137}, при взаимодействии с ацилизоцианатами дают 5-арил(алкил)имино-2-арил(алкил)оксазолин-оны-4. Реакция, очевидно, идет, как и в предыдущих случаях, через промежуточно образующийся аддукт, который, в отсутствие других реагентов, далее претерпевает внутримолекулярную циклизацию⁹¹. Если же в реакционной смеси присутствует кислота, то последняя, вероятно, препятствует циклизации промежуточного продукта, образуя второй промежуточный продукт, который далее превращается в линейный смешанный амид¹³⁸:



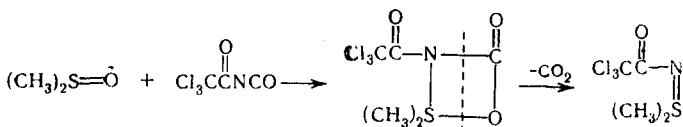
где $R=R'=R''=C_6H_5$ или C_6H_{11} .

Аналогично реагируют и дизонитрилы. 1,4-Дизонитрилбензол-1,4- и 1,3-дизонитрилциклогексан с бензоилизоцианатом легко образуют смесь *цис*- и *транс*-изомеров, соответственно, 1,4-бис-[5'-имино-2'-фенилоксазолинон-(4')-ил]-бензола и 1,4- или 1,3-бис-[5'-имино-2'-фенилоксазолинон-(4')-ил]-циклогексана¹³⁷.

Д. Реакции замещения

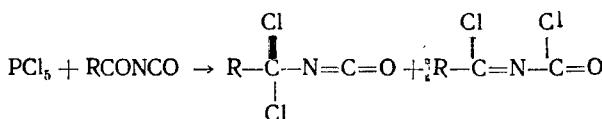
а. С отщеплением CO-изоцианатной группы

Диметилсульфоксид с дихлорацетилизоцианатом при 20° в эфире, а с трихлорацетилизоцианатом при кипячении в ацетонитриле с хорошим выходом дает соответствующие N-ацилсульфимины¹³⁹. Реакция ацилизоцианатов по аналогии с сульфонилизоцианатами¹⁴⁰, по-видимому, идет через 1,2-циклоприсоединение с последующим отщеплением двуокиси углерода:

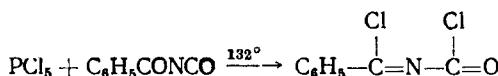


6. С отщеплением атома кислорода

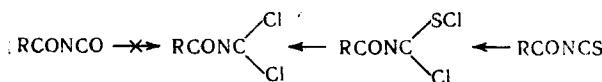
Пятихлористый фосфор хлорирует ацилизоцианаты по-разному в зависимости от природы радикала, но всегда имеет место только отщепление одного атома кислорода ацильного карбонила^{141, 142}. Моно-, ди- и трихлорацетилизоцианаты при длительном нагревании с пятихлористым фосфором образуют смесь соответствующего α , α -дихлоралкилизоцианата и α -хлоралкилиденкарбаминоилхлорида:



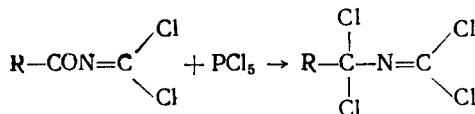
Бензоилизоцианат в этих же условиях дает только α -хлорбензилиденкарбаминоилхлорид^{141, 142}:



Более глубокого хлорирования бензоилизоцианата достигнуть не удалось¹⁴¹. Хлорированием ацилизотиоцианатов^{141–146} получены N-ацилизонитрилдихлориды.



Последние при нагревании с пятихлористым фосфором дают продукты более глубокого хлорирования ацилизоцианатов^{141, 142}:



IV. ПРИМЕНЕНИЕ АЦИЛИЗОЦИАНАТОВ

Высшие (стеарил, пальмитил и др.) ацилизоцианаты запатентованы в качестве средства для придания водоотталкивающих свойств текстильным материалам^{48–51}. Изучается возможность применения ацилизоцианатов для синтеза полимеров¹⁴⁷ и для идентификации спиртов⁸⁸. Ацилизоцианаты используются в препаративной органической химии для синтеза разнообразных классов соединений: уреидов^{42, 56, 57, 59, 104, 114, 121–124, 148}, ацилкарбаматов^{60, 102, 104, 108, 115, 149–156}, ацилтиолкарбаматов^{58, 157}, ацилбиуретов^{34–36}, ацилаллоксимочевин^{40, 158}, ацилаллофантинов^{68, 129}, ацилсемикарбазидов^{61, 69, 115}, ацилкарбаминоилиминофосфоранов¹³⁰, N-алкилиден-1-аминогидантоинов¹¹⁷, 3-окси-1,5-диарил-1,2,4-триазолов³⁸, бензоксазинов¹⁰⁹ и других гетероциклических соединений^{108, 159, 160}, обладающих биологической активностью^{161, 162, 148, 150–156, 162–179}. Полученные таким образом галоидацилкарбаматы запатентованы в качестве стабилизатора фотографических эмульсий¹⁰⁴.

* * *

За время пребывания статьи в редакции опубликованы следующие работы:

1. По методам получения: из оксалилхлорида и иминоэфиров^{180, 181} или хлоримин-эфиров¹⁸² карбоновых кислот или амида хризантемовой кислоты¹⁸³, из трифторацетангидрида и изоциановой кислоты¹⁸⁴.

2. По химическим реакциям и превращениям: с гидразинами^{185, 186}, спиртами, меркаптанами и аминами¹⁸⁷⁻¹⁸⁹, енаминами¹⁹⁰, этиленимином¹⁹¹, 2-аминотиазолами¹⁹², N-(треметилсилил) диалкиламинами¹⁹³, гидроперекисями¹⁹⁴, замещенными кетенами¹⁹⁵, хлорной кислотой¹⁹⁶, диенами¹⁹⁷.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Saunders, R. J. Slocombe, Chem. Revs, **43**, 203 (1948).
2. А. А. Благонравова, Г. А. Левкович, Усп. химии, **24**, 93 (1955).
3. R. G. Arnold, J. A. Nelson, J. J. Vergapac, Chem. Revs, **57**, 47 (1957).
4. J. H. Saunders, K. C. Frisch, Polyurethanes, chemistry and technology. Part I, N. Y., Interscience, 1962.
5. C. V. Wilson, Org. Chem. Bull., **35**, No. 2, 3 (1963).
6. E. Forbers, H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **62**, 761 (1940).
7. J. Goubeau, D. Paulin, Chem. Ber., **93**, 1111 (1960).
8. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1757 (1942).
9. А. В. Кирсанов, Н. Н. Жмуро娃, ЖОХ, **27**, 1002 (1957).
10. Л. И. Самарай, Г. И. Деркач, Там же, **35**, 755 (1965).
11. Л. И. Самарай, Г. И. Деркач, Там же, **36**, 1433 (1966).
12. K. Utváry, E. Freundlinger, B. Gutmann, Monatsh. Chem., **97**, 348 (1964).
13. A. C. Haven, мл., J. Am. Chem. Soc., **78**, 842 (1956).
14. O. Glemser, U. Biermann, M. Field, Chem. Ber., **100**, 1082 (1967).
15. J. Goerdeler, H. Schenk, Там же, **98**, 2954, 3831 (1965).
16. J. Goerdeler, H. Schenk, Там же, **99**, 782 (1966).
17. H. Schenk, Там же, **99**, 1258 (1966).
18. J. Goerdeler, K. Jones, Там же, **99**, 3572 (1966).
19. R. Weiss, Там же, **100**, 685 (1967).
20. J. Goerdeler, R. Weiss, Там же, **100**, 1627 (1967).
21. H. Ulrich, Chem. Revs, **65**, 369 (1965).
22. М. О. Лозинский, П. С. Пелькис, Усп. химии, **37**, 840 (1968).
23. K. Schützenberger, С. г., **54**, 154 (1862).
24. K. Schützenberger, Ann., **123**, 271 (1862).
25. A. Würtz, Ann., **71**, 326 (1849).
26. A. J. Speziale, L. R. Smith, J. Org. Chem., **27**, 3742 (1962).
27. R. Scholl, Ber., **23**, 3505 (1890).
28. A. F. Holleman, Там же, **23**, 2998 (1890).
29. A. F. Holleman, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **10**, 65 (1891).
30. H. Wieland, A. Hochlein, Ann., **505**, 237 (1933).
31. R. H. Terss, W. E. McEwen, J. Am. Chem. Soc., **76**, 582 (1954).
32. O. C. Billeter, Ber., **36**, 3213, 3218 (1903).
33. O. C. Billeter, Герм. пат. 275215; C. A., **8**, P3350⁹ (1914).
34. A. J. Hill, W. M. Degnan, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1595 (1940).
35. A. J. Hill, W. M. Degnan, Ам. пат. 2379486 (1945); C. A., **40**, P175⁶ (1946).
36. A. J. Hill, W. M. Degnan, Ам. пат. 2398003 (1946); C. A., **40**, 3772⁹ (1946).
37. C. L. Areus, B. S. Prydol, J. Chem. Soc., **1954**, 4018.
38. C. L. Areus, B. S. Prydol, Там же, **1957**, 1091.
39. H. G. Steinman, G. O. Dook, H. Eagle, J. Am. Chem. Soc., **66**, 192 (1944).
40. W. A. Lott, J. Bergstein, B. Stearns, Ам. пат. 2999110 (1961); C. A., **56**, 7213g (1962).
41. T. Lieser, K. Masuga, Ann., **548**, 226 (1941).
42. K. Hasspacher, Пат. ФРГ, 1204220 (1965); C. A., 3378g (1966).
43. P. R. Steyermark, Ам. пат. 3155700 (1964); C. A., **62**, 445a (1965).
44. P. R. Steyermark, J. Org. Chem., **28**, 586 (1963).
45. K. Schmidt, J. prakt. Chem., **5**, 63 (1872).
46. R. Grenhalgh, Англ. пат. 488036 (1938), C. A., **33**, 178³ (1939).
47. A. J. Speziale, L. R. Smith, J. Org. Chem., **28**, 1805 (1963).
48. E. Waltmann, E. Wolf, Герм. пат. 566603 (1936).
49. E. Waltmann, E. Wolf, Канад. пат. 420235 (1944); C. A., **38**, 3990⁸ (1944).
50. E. Waltmann, E. Wolf, Ам. пат. 2173029 (1939); C. A., **34**, 642⁴ (1940).
51. E. Waltmann, E. Wolf, Ам. пат. 2346202 (1944); C. A., **38**, 4958¹ (1944).
52. H. Staudinger, Ber., **41**, 3566 (1908).
53. M. Sulzbacher, Manufact. Chemist, **34**, 264 (1963).
54. A. J. Speziale, L. R. Smith, Org. Syn., **46**, 16 (1966).
55. A. J. Speziale, L. R. Smith, J. E. Fedder, J. Org. Chem., **30**, 4306 (1965).
56. A. J. Speziale, L. R. Smith, Ам. пат. 3213135; C. A., **64**, 3353f (1966).
57. A. J. Speziale, L. R. Smith, Ам. пат. 3261865 (1966); C. A., **65**, 15284d (1966).
58. К. А. Нуриджанян, Н. П. Буланова, Авт. свид. СССР 179301 (1964); Бюлл. изобр. 1966, № 5, 9.

59. К. А. Нуриджаниян, Н. П. Буланова, Г. Я. Ермоленко, Авт. свид. СССР 176885 (1964); Бюлл. изобр., 1965, № 25, 19.
60. К. А. Нуриджаниян, Н. П. Буланова, Г. Я. Ермоленко, Авт. свид. СССР 179300 (1964); Бюлл. изобр., 1966, № 5, 19.
61. К. А. Нуриджаниян, Н. П. Буланова, Л. М. Нестерова, Л. Д. Стохнов, Л. А. Бакуменко, Авт. свид. СССР 189421 (1965); Бюл. изобр., 1966, № 24, 22.
62. К. А. Нуриджаниян, Л. М. Нестерова, Н. П. Буланова, Авт. свид. СССР 192797 (1966); Бюл. изобр., 1967, № 6, 24.
63. К. А. Нуриджаниян, Л. М. Нестерова, Н. П. Буланова, Авт. свид. 201379 (1966); Бюлл. изобр., 1967, № 18.
64. К. А. Нуриджаниян, Г. В. Кузнецова, Авт. свид. СССР, 216700 (1967); Бюл. изобр., 1968, № 15, 16.
65. К. А. Нуриджаниян, Л. М. Нестерова, Н. Е. Миронова, Авт. свид. СССР 232245 (1967); Бюл. изобр., 1969, № 1, 24.
66. К. А. Нуриджаниян, Н. П. Буланова, Л. М. Нестерова, ЖОРХ, 3, 349 (1967).
67. К. А. Нуриджаниян, Н. П. Буланова, Л. М. Нестерова, Там же, 3, 345 (1967).
68. К. А. Нуриджаниян, Г. В. Кузнецова, Н. П. Буланова, А. М. Нестерова, В сб.: Биологические активные соединения, ЖОРХ, Изд. АН СССР, 1968, стр. 290.
69. К. А. Нуриджаниян, Л. М. Нестерова, Н. П. Буланова, Там же, стр. 297.
70. R. Neidlein, Chem. Ber., 97, 3476 (1964).
71. M. J. Borgwater, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 31, 118 (1912).
72. O. Scherger, Am. pat. 3184507 (1964); C. A., 60, 12608f (1964).
73. B. W. Stoughton, J. Org. Chem., 2, 514 (1938).
74. R. Stolle, M. Luther, Ber., 53, 314 (1920).
75. G. S. Skinner, C. B. Miller, J. Am. Chem. Soc., 75, 977 (1953).
76. G. S. Skinner, R. E. Ludwig, Там же, 78, 4656 (1956).
77. K. R. Markham, I. D. Rae, Australian J. Chem., 18, 1497 (1965).
78. G. S. Skinner, J. F. Perkins, J. Am. Chem. Soc., 72, 5569 (1950).
79. Л. И. Самарай, Г. И. Деркач, В. А. Бондарь, Тезисы IX Менделеевского съезда, № 2, Секция химических средств регулирования роста и защиты растений. М., «Наука», 1965, стр. 49.
80. Л. И. Самарай, В. А. Бондарь, Г. И. Деркач, ЖОРХ, 1, 2004 (1965).
81. J. Goerdeler, R. Sappelt, Chem. Ber., 100, 2064 (1967).
82. P. S. Stoffel, Am. pat. 3288832; C. A., 66, 28509i (1967).
83. J. E. Franz, C. Osuch, J. Org. Chem., 29, 2592 (1964).
84. Л. И. Самарай, В. П. Белая, Г. И. Деркач, Авт. свид. СССР 210140; Бюлл. изобр., 1968, № 6, 21.
85. H. W. Johnson, D. E. Bublitz, J. Am. Chem. Soc., 79, 753 (1957).
86. J. C. Martin, P. D. Bortlett, Там же, 79, 2533 (1957).
87. H. W. Johnson, мл., D. E. Bublitz, Там же, 80, 3150 (1958).
88. H. W. Johnson, мл., H. A. Kreysler, H. L. Needles, J. Org. Chem., 25, 279 (1960).
89. H. Hoye, Ber., 89, 2677 (1956).
90. G. Ostrogovich, R. Bacaloglu, A. Nemes, Stiinte Chim., 10, 167 (1963); C. A., 61, 2939a (1964).
91. R. Neidlein, Chem. Ber., 97, 3476 (1964).
92. O. Tsuge, R. Mizuguchi, Nippon Kagaku Zasshi, 86, 325 (1965); C. A., 63, 4299e (1965).
93. R. F. Curl, V. M. Nao, K. V. L. N. Sastry, J. A. Hodgson, J. Chem. Phys., 39, 3335 (1963).
94. Л. Полинг, Природа химических связей, М., Госхимиздат, 1947, стр. 142.
95. R. Neidlein, Arch. Pharm., 297, 623 (1964).
96. Б. А. Арбузов, Н. Н. Зобова, ДАН, 170, 1317 (1966).
97. J. C. Sahalean, P. T. Izzo, J. Am. Chem. Soc., 71, 4059 (1949).
98. R. Neidlein, R. Bottler, Chem. Ber., 100, 698 (1967).
99. R. Neidlein, Angew. Chem., 76, 596 (1964).
100. O. Tsuge, R. Mizuguchi, Kogyo Kagaku Zasshi, 69, 939 (1966); C. A., 66, 85552s (1967).
101. Г. И. Деркач, Е. С. Губницкая, Л. И. Самарай, ЖОХ, 36, 1949 (1966).
102. S. Umetoto, H. Takamatsu, Yakagaku Zasshi, 85, 875 (1965).
103. Г. И. Деркач, В. И. Белая, ЖОХ, 36, 1942 (1966).
104. Бел. пат. 659938 (1965); C. A., 64, 8046c (1966).
105. К. А. Нуриджаниян, Н. И. Буланова, Л. М. Нестерова, Авт. свид. СССР 226590 (1967); Бюл. изобр., 1968, № 29.

106. К. А. Нуриджаниян, Н. П. Буланова, Л. М. Нестерова, ЖОрХ, (в печати).
107. К. А. Нуриджаниян, Н. П. Буланова, ХГС, 1968, 946.
108. К. А. Нуриджаниян, Н. П. Буланова, Г. А. Пивоваров, ЖОрХ (в печати).
109. F. Effenberger, R. Niess, Angew. Chem., 79, 474 (1967).
110. C. van Hoedonk, L. Ginjagar, Chem. a. Ind., 1967, 1564.
111. К. А. Нуриджаниян, Л. М. Нестерова, А. Ф. Васильев, В. В. Негребецкий, ЖОрХ, 5, 869 (1969).
112. К. А. Нуриджаниян, Л. М. Нестерова, А. Ф. Васильев, Н. Л. Арюткина, Там же, 5, 874 (1969).
113. К. А. Нуриджаниян, Л. М. Нестерова, Тезисы конференции по проблемам направлennого изыскания физиол. актив. соедин., АН СССР, АССР, Ереван, 1968, ст. 113.
114. H. Takamatsu, S. Umemoto, T. Tatsumi, T. Isozaki, Японск. пат. 22932 (1965); С. А., 64, 3432d (1966).
115. К. А. Нуриджаниян, Г. В. Кузнецова, ЖОрХ (в печати).
116. К. А. Нуриджаниян, Г. В. Кузнецова, Авт. свид. СССР 235011 (1967); Бюл. изобр. 1969, № 5.
117. E. Haack, H. Berger, Пат. ФРГ 1177644 (1964); С. А., 61, 16075d (1964).
118. К. А. Нуриджаниян, Л. М. Нестерова, Н. Е. Миронова, Авт. свид. СССР 239944 (1967); Бюл. изобр. 1969, № 12.
119. К. А. Нуриджаниян, Л. М. Нестерова, Н. Е. Миронова, Авт. свид. СССР 235013 (1967); Бюл. изобр., 1969, № 5.
120. К. А. Нуриджаниян, Л. М. Нестерова, Авт. свид. СССР, 235012 (1967); Бюл. изобр., 1969, № 5.
121. S. Umemoto, S. Ose, H. Takamatsu, J. Pharm. Soc. Japan (Yakugaku zasshi), 83, 753 (1963); Chem. Zbl., 1967, 2—1065.
122. H. Takamatsu, S. Umemoto, S. Kano, T. Isozaki, Японск. пат. 11973 (1964); С. А., 61, 16015a (1964).
123. H. Takamatsu, S. Umemoto, H. Tatsumi, K. Nakamita, Японск. пат. 14131 (1965); С. А., 64, 9637g (1966).
124. W. Aumüller, R. Weyer, G. Korgel, Ам. пат. 3068282 (1961); С. А., 55, 17579c (1961).
125. G. Goerdeler, H. Schenk, Chem. Ber., 99, 782 (1966).
126. P. Adams, F. A. Baran, Chem. Revs., 65, 577 (1965).
127. J. C. Kogagn, J. Org. Chem., 26, 3004 (1961).
128. T. N. Ghosh, P. C. Guha, J. Indian Chem. Soc., 7, 263 (1930).
129. S. Umemoto, H. Takamatsu, J. Pharmac. Soc. Japan (Yakugaku Zasshi), 83, 917 (1963); Chem. Zbl., 1967, 3—1040.
130. R. Neidlein, Arch. Pharm. (Weinheim), 299, 1003 (1966); Angew. Chem., 78, 333 (1966); Angew. Chem. Intern. Ed., 5, 314 (1966).
131. E. Lieber, R. L. Minnis, C. N. R. Rao, Chem. Revs., 65, 377 (1965).
132. М. М. Шемякин, Ю. А. Арбузов, М. Н. Колесов, Г. А. Шатенштейн, В. В. Оноприенко, Ю. В. Кононова, ЖОХ, 30, 542 (1960).
133. J. W. McFarland, R. L. Harris, J. Org. Chem., 32, 1273 (1967).
134. H. L. Snape, J. Chem. Soc., 49, 254 (1886).
135. J. M. Lyon, R. H. Thompson, Там же, 1950, 1971.
136. L. A. McGrew, W. Sweeny, T. W. Campbell, V. S. Foldi, J. Org. Chem., 29, 3002 (1964).
137. R. Neidlein, Arch. Pharm., 298, 124 (1965).
138. R. Neidlein, Naturforsch., 19b, 1159 (1964).
139. R. Neidlein, E. Heukelbach, Arch. Pharm., 299, 64 (1966).
140. C. King, J. Org. Chem., 25, 352 (1960).
141. R. Neidlein, W. Haussmann, Tetrahedron Letters, 1965, 2423.
142. R. Neidlein, N. Haussmann, Chem. Ber., 99, 239 (1966).
143. Ж. М. Иванова, Г. И. Деркач, Н. А. Кирсанова, ЖОХ, 34, 3516 (1964).
144. Ж. М. Иванова, Н. А. Кирсанова, Г. И. Деркач, ЖОрХ, 1, 2186 (1965).
145. R. Neidlein, W. Haussmann, Arch. Pharm., 300, 609 (1967).
146. E. Kuehle, B. Anders, G. Zumach, Angew. Chem. Intern. Ed., 6, 649 (1967); Angew. Chem., 79, 663 (1967).
147. W. Haussmann, R. Neidlein, H. Ringsdorf, Kolloid-Ztschr., 212, 32 (1966).
148. К. А. Нуриджаниян, Л. Д. Стонов, Л. А. Бакуменко, Н. П. Буланова, Авт. свид. СССР 181443; Бюлл. изобр., 1966, № 9.
149. К. А. Нуриджаниян, Н. П. Буланова, С. С. Бабаян, Авт. свид. СССР 1209052 (заявлено 4. I. 1968).
150. B. F. Brooks, D. H. Godson, E. L. Leafe, Англ. пат. 1071975 (1966); С. А., 64, 11134h (1966).

151. Нидерл. пат. 6411807; С. А., **64**, 4995b (1966).
152. Бельг. пат. 654121; С. А., **64**, 19491c (1966).
153. W. A. H. Robertson, J. Fraser, R. G. Clinch, Англ. пат. 982235 (1965); С. А., **62**, 16145b (1965).
154. D. K. Lewis, Nature, **213**, 205 (1967).
155. J. Fraser, P. G. Hinch, R. C. Reay, J. Sci. Food Agr., **16**, 615 (1965).
156. K. Engel, K. Phaepler, Ам. пат. 2221914; С. А., **42**, 15494 (1941).
157. К. А. Нуриджаниян, Л. Д. Столов, Л. А. Бакуменко, Н. П. Буланова, Авт. свид. СССР 178237; Бюлл. изобр., **1966**, № 2.
158. J. Bernstein, K. A. Losee, Ам. пат. 3121113 (1964). С. А., **60**, 11940h (1964).
159. К. А. Нуриджаниян, Г. В. Кузнецова, ХГС (в печати).
160. К. А. Нуриджаниян, Н. П. Буланова, Авт. свид. СССР 230164 (1967); Бюл. изобр., **1968**, № 34.
161. К. А. Нуриджаниян, Л. М. Нестерова, Н. П. Буланова, А. Д. Столов, Л. А. Бакуменко, Н. М. Усачева, Е. И. Быстрова, Химия в сел. хоз., **1968**, 374.
162. Л. М. Семиколеных, М. Г. Кацнельсон, В. Б. Дельник, Медицинская пром. СССР, **1965**, № 10, 15.
163. H. Takamatsu, S. Umetoto, S. Kano, T. Isozaki, Японск. пат., 11972 (1964); С. А., **61**, 16015a (1964).
164. P. Adams, M. Hill, B. R. Juliano, Ам. пат. 3282998 (1966); С. А., **66**, 10621w (1967).
165. N. Duschinsky, Ам. пат. 2560522 (1951); С. А., **46**, 3568g (1952).
166. Нидерл. пат. 6506881 (1965); С. А., **64**, 17445c (1966).
167. Ph. Gold-Aubert, L. Toribo, Arch. Sci., **16**, 405 (1963).
168. H. Rochnert, J. prakt. Chem., **32**, 265 (1966).
169. Y. Matsuo, Yakugaku Zasshi, **83**, 480 (1963); С. А., **59**, 7401c (1963).
170. B. Rada, D. Blaskovic, J. Gut, F. Sorm, Acta Virol. (Prague), **7**, 152 (1963).
171. H. E. Thompson, C. P. Swanson, A. G. Norman, Botan. Gaz., **107**, 476 (1946); С. А., **41**, 3903d (1947).
172. P. Poignant, D. Pillon, Symp. on New Herbicides, 2nd ed. Paris, 1965, стр. 1; С. А., **65**, 12796b (1966).
173. D. Pillon, P. Poignant, Франц. пат. 1392499 (1965); С. А., **63**, 8258h (1965).
174. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, Химия гербицидов и регуляторов роста растений, Госхимиздат, М., 1962.
175. H. J. Gerjovich, R. S. Johnson, Швейц. пат. 337681; С. А., **54**, 25543b (1960). Пат. ФРГ 971511 (1959); Ам. пат. 2762696 (1956); С. А., **51**, 3911h (1957); Англ. пат. 769613 (1957); С. А., **51**, 9077h (1957).
176. J. Lehuret, L. G. Poignant, Франц. пат. 1327761; С. А., **59**, 12706f (1963); дополн. 83764 (1964); С. А., **64**, 644 (1966).
177. К. А. Нуриджаниян, Л. Д. Столов, Е. И. Быстрова, Н. П. Буланова, Авт. свид. СССР 182436; Бюлл. изобр., **1966**, № 1.
178. К. А. Нуриджаниян, Э. А. Двойченкова, Г. В. Соловьева, Н. М. Голышин, Л. М. Нестерова, В. Г. Блинова, Н. Н. Буланова, Авт. свид. СССР 191262; Бюлл. изобр., **1967**, № 3.
179. Ам. пат. 2801200; С. А., **51**, 15877 (1957); Пат. ФРГ 981812; С. А., **51**, 9078 (1957).
180. Л. И. Самарай, В. П. Белая, Г. И. Деркач, Авт. свид. СССР 210140 (1966); Бюлл. Изобр., **1968**, № 6, 21.
181. Л. И. Самарай, В. П. Белая, О. В. Вишневская, Г. И. Деркач, ЖОрХ, **4**, 720 (1968).
182. H. H. Hoegholt, H. Eibisch, Chem. Ber., **102**, 1080 (1969).
183. T. Sasaki, S. Eguchi, M. Ohno, Tetrahedron, **25**, 2145 (1969).
184. W. C. Firth, мл., J. Org. Chem., **33**, 441 (1968).
185. O. Tsuge, T. Itoh, S. Kanemasa, Nippon Kagaku Zasshi, **89**, 69 (1968).
186. O. Tsuge, S. Kanemasa, M. Tashiro, Tetrahedron, **24**, 5205 (1968).
187. A. J. Speziale, L. R. Smith, Ам. пат. 3335301 (1962); С. А., **69**, 10209 (1968).
188. A. J. Speziale, L. R. Smith, Ам. пат. 3337600 (1965); С. А., **67**, 99841 (1967).
189. A. J. Speziale, L. R. Smith, Ам. пат. 3406192 (1965); С. А., **70**, 28609 (1969).
190. R. Nast, K. Ley, U. Eholzer, Пат. ФРГ 1248056 (1965); С. А., **68**, 87305 (1968).
191. Франц. пат., 1513142 (1966); С. А., **70**, 77966 (1969).
192. R. J. Islip, Англ. пат. 1126134 (1967); С. А., **70**, 47437 (1969).
193. J. Matsuda, K. Itoh, G. Ishii, J. Chem. Soc., С, 1969, 701.
194. Г. А. Разуваев, Н. М. Лапшин, Н. В. Балукова, ЖОрХ, **4**, 73 (1968).
195. J. C. Martin, P. G. Gott, Ам. пат. 3394132 (1966); С. А., **69**, 59256 (1968).
196. J. L. Chaille, S. F. Reed, мл., Ам. пат. 3440280 (1960); С. А., **70**, 2999 (1969).
197. Б. А. Арбузов, Н. Н. Зобова, Э. Г. Яркова, Изв. АН СССР, сер. хим. **1969**, 1114.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
химических средств защиты растений,
Москва