

УДК 661.717.5

## ЗАМЕЩЕННЫЕ МОЧЕВИНЫ, МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

*Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Глебова Е. В.*

Приведены систематизированные данные по методам синтеза замещенных мочевин взаимодействием соединений, содержащих аминогруппу, с органическими изоцианатами, аминов и алкилгалогенидов с цианатами щелочных металлов, первичных и вторичных аминов с фосгеном, диоксидом углерода, мочевиной или нитромочевиной, карбонилированием аминов. Рассмотрены реакции алкилирования мочевины и взаимодействие ее с различными соединениями, содержащими функциональные группы. Отмечены достоинства и недостатки различных методов. Обсуждены основные области практического использования замещенных мочевин, в том числе в качестве присадок к органическим материалам.

Библиография — 314 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	429
II. Методы синтеза замещенных мочевин . . . . .	429
III. Области применения замещенных мочевин . . . . .	440

### I. ВВЕДЕНИЕ

Замещенные мочевины привлекают к себе внимание благодаря разнообразному применению в промышленности, технике, сельском хозяйстве, медицине [1]; они широко используются в качестве пестицидов и регуляторов роста растений, являются эффективными присадками различного назначения к углеводородным топливам и маслам, полимерным материалам, находят применение как лекарственные препараты и красители.

К настоящему времени накоплен огромный фактический материал по методам синтеза, свойствам и применению замещенных мочевин. Однако до сих пор в литературе не было работ обзорного характера, посвященных замещенным мочевинам.

Обзор [2] охватывает литературу до 1961 г. и рассматривает синтез и превращения лишь одной группы этого типа соединений — диарилмочевин. В 1982 г. опубликован обзор [3], рассматривающий методы синтеза, строение и свойства специфического класса мочевин — производных углеводородов с карбамидными фрагментами. Поэтому углеводороды, содержащие производные мочевины в данном обзоре не рассматриваются.

Настоящая работа является первой попыткой обобщить и систематизировать имеющиеся в литературе данные по методам синтеза и областям практического использования замещенных мочевин.

### II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ЗАМЕЩЕННЫХ МОЧЕВИН

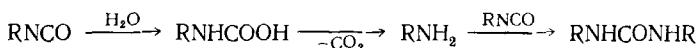
Разработанные к настоящему времени способы получения замещенных мочевин можно разделить на семь основных групп.

#### **1. Взаимодействие аминосоединений с органическими изоцианатами**

В 1848 г. Вюрц впервые, действуя водой на метилизоцианат, получил симметричную диметилмочевину [4, 5].

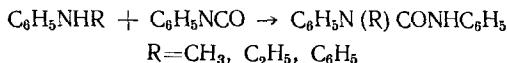
В дальнейшем эти данные были подтверждены — разложением метил-, этил-, бутил-, изо-бутилизоцианатов водой получены соответствующие симметричные диалкилмочевины [6]. При этом промежуточно

образуются соответствующие амины, которые далее реагируют со следующей молекулой изоцианата:



Метод использован для получения замещенных ди(изоцианатофенил)мочевин взаимодействием 1-R-замещенных 2,4-фенилен-диизоцианатов с водой при мольном соотношении 2 : 1 и при использовании в качестве растворителя эфира [7].

Взаимодействие органических изоцианатов с аминами, например, фенилизоцианата с метиламилином, этиламилином или дифениламилином приводит к замещенным мочевинам [8]:



В настоящее время взаимодействие органических изоцианатов с аминами является наиболее широко распространенным методом получения несимметричных мочевин. В эту реакцию могут вступать различные соединения, имеющие аминогруппу (табл. 1). Для получения производных мочевин, содержащих при одном из атомов азота гидроксил или метоксигруппу, широко используют реакцию алкилизоцианатов с гидроксиламиналами [9–16].

Круг органических изоцианатов, используемых в этом методе, также очень разнообразен (табл. 1).

Взаимодействие изоцианатов с соединениями, содержащими аминогруппу, проводят, как правило, при комнатной температуре или при охлаждении, иногда — при нагревании [18, 21–28]. Обычно используют эквимолекулярные количества реагентов или небольшой избыток органического изоцианата, реже избыток соединения, имеющего аминогруппу.

Процесс обычно ведут в органическом растворителе — бензоле [12, 17–19, 38], толуоле [14, 25, 39], ксиоле [25], крезоле [23, 24, 53], хлор- и дихлорбензоле [12, 25, 52], метиловом или этиловом спиртах [54], диоксане [23, 52], тетрагидрофуране [30, 37, 52, 54, 58], диметилформамиде [19, 22], этаноламине [27], ацетонитриле [13, 30], хлористом метилене [59, 60]. Иногда в качестве растворителя используют воду, поскольку изоцианаты реагируют с водой значительно медленнее, чем с аминами.

Реакция органических изоцианатов с замещенными аминами, как правило, протекает с высокими выходами замещенных мочевин, часто близкими к количественным. Отмечается, однако, что вторичные жирноароматические амины образуют с изоцианатами нестойкие продукты, разлагающиеся при нагревании. Дифениламин с изоцианатами не реагирует [8].

Установлено, что молекулярная масса исходного амина мало отражается на скорости реакции его с изоцианатами. Алифатические амины реагируют значительно быстрее, чем ароматические. Активность изоцианата растет по мере увеличения электрофильности заместителя, содержащегося в его молекуле [44].

С целью улучшения массообмена между отдельными компонентами реакционной смеси синтез N-арил-N',N'-диметилмочевины, где арил — фенил или *n*-хлорфенил, осуществляли в присутствии поверхностно-активных веществ [43]. При этом выход, например, N-фенил-N',N'-диметилмочевины составил 97,5% [44].

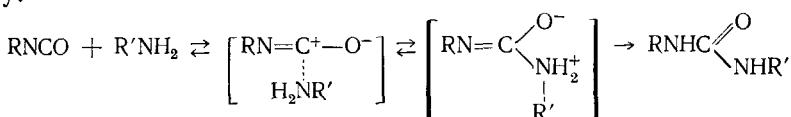
Проводились кинетические исследования реакции изоцианатов с аминами [62–67]. Описано влияние заместителей в молекулах изоцианата и амина на скорость реакции, установлена ее кинетическая схема. Однако до сих пор нет единой точки зрения на механизм реакции. По мнению авторов работы [68], реакция протекает в две стадии. На первой стадии образуется активированный комплекс, который далее, взаимодействуя с амином, превращается в замещенную мочевину. По ана-

ТАБЛИЦА 1

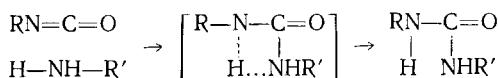
## Изоцианатный метод получения замещенных мочевин

Исходные соединения	Ссылки
Аминосоединения	
Аммиак	[29—31]
Первичные амины:	
насыщенные алифатические	[12, 15, 32, 33]
ненасыщенные алифатические	[34]
ароматические	[8, 23—25, 32, 35—39]
гетероциклические	[24, 26, 28, 40—42]
Вторичные амины:	
ненасыщенные алифатические	[20]
насыщенные алифатические	[12, 14, 15, 18, 20, 43—53]
ароматические	[8]
гетероциклические	[28, 54]
Аликоксиамины	[17—20]
Гидроксиламины	[9—16]
Аминофенолы	[35, 55—57]
Аминоспирты	[57]
Диамины	[41, 58, 59]
Аминоэтилбензоксазол	[26]
Амиды кислот	[22, 37]
Тиадиазол	[27]
Органические изоцианаты	
Насыщенные алифатические	[4—6, 10, 26, 27, 29, 31, 32, 35, 40, 47—52, 54, 57]
Ароматические	[8, 9, 11, 12, 14—22, 24, 26, 28, 32, 36—38, 41, 43—45, 53, 55, 56, 58—60]
Насыщенные карбоциклические	[61]
Бензоилизоцианат	[23, 37, 39]
Алкилфениленизоцианаты	[7]
Гетероциклические	[24]

логии со схемой, предложенной в работе [69], можно считать принципиально возможной перегруппировку промежуточного комплекса в мочевину:



Термодинамические данные, представленные в работе [70], допускают возможность образования четырехцентрового активированного промежуточного комплекса:



## 2. Взаимодействие аминов и алкилгалогенидов с цианатами щелочных металлов

Циановая кислота и цианаты щелочных металлов довольно часто используются для получения замещенных мочевин [71—75]. Вюрц в 1851 г. впервые предложил получать алкилзамещенные мочевины, выпаривая досуха раствор сернокислой соли соответствующего амина с циановокислым калием [71].

В дальнейшем цианатный метод получения замещенных мочевин нашел свое отражение в работах [72—75]. В частности, было получено большое количество арилмочевин [72, 73] взаимодействием солянокислого ариламина с цианатом натрия при температуре 30° С в среде ледяной уксусной кислоты с последующим отделением их в виде нерастворимого в воде осадка.

Разновидностью цианатного метода синтеза замещенных мочевин является реакция алкилгалогенидов с цианатом в водном диметилформамиде (ДМФА), впервые описанная в работе [76]. Авторами было установлено, что состав продуктов реакции определяется главным образом наличием воды в реакционной смеси. Так, при использовании высушенных реагентов из бутил-бромида образуется лишь трибутилизоцианурат с выходом 84%, а в случае добавки воды (0,56 молей на моль бутилбромида) выход трибутилизоцианурата составил 7%, выход симметричной дигидробутилмочевины — 75% [76].

Изучено влияние строения исходного алкилгалогенида на выход замещенных мочевин [77]. Установлено, что лучшие выходы целевого продукта достигаются при использовании первичных алкилгалогенидов с прямой цепью; третичные алкилгалогениды не вступают в реакцию. Так, например, неразветвленные алкилбромиды и алкилхлориды с цианатом калия при температуре 100—130° С в ДМФА в присутствии эквимолекулярного количества воды образуют N,N-диалкилмочевины с выходом 90—96%.

Авторы работы [78], действуя на алкилхлорид цианатом калия в ДМФА, содержащем 5% воды, при температуре 100° С получили помимо N,N-дизамещенных также и монозамещенные мочевины. При этом в качестве побочного продукта образуется 1,5-дизамещенный биурет и не наблюдается образование 1,3,5-тризамещенного изоцианурата.

### 3. Взаимодействие первичных и вторичных аминов с фосгеном

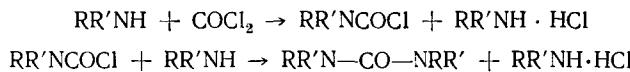
Симметричные диалкил-, диарил- и алкиларилмочевины получают при фосгенировании соответствующих аминов. Известно несколько обзоров, посвященных изучению химии фосгена, в частности его взаимодействию с аминами [44, 67, 79—84].

Впервые Гофманом при пропускании фосгена через насыщенный водный раствор анилина была получена дифенилмочевина [85].



Реакция фосгена с анилином изучалась японскими исследователями [86], которые установили, что наряду с дифенилмочевиной образуются хлористоводородная соль анилина и хлорангидрид фенилкарбаминовой кислоты.

С 1875 г. публикуются работы Михлера [87—92] по фосгенированию первичных и вторичных аминов. Так, фосгенируя в лигроине дифениламин при слабом нагревании, он получил дифенилкарбаминоилхлорид ( $\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$ , который легко вступает в реакцию с исходным амином с образованием замещенной мочевины. Таким образом было установлено, что реакция амина с фосгеном протекает в две стадии, при этом выделяющийся хлористый водород связывается амином с образованием хлористоводородной соли амина:



Действие бензольного раствора фосгена на водные растворы аминов в присутствии щелочи привело к диметил-, диэтил- и дифурфурилмочевинам с количественными выходами [93]. В последующих работах было показано [94, 95], что реакция с успехом протекает не только в водных растворах, но и в органических растворителях.

В ряде случаев с целью увеличения выхода замещенных мочевин предлагается выделяющийся при синтезе хлористый водород поглощать с помощью специальных добавок-акцепторов [93, 96—101]. В водной среде в качестве акцепторов хлористого водорода служат щелочи, карбонаты натрия и кальция, ацетат натрия, окиси магния и цинка [94,

96–98], а в среде органических растворителей — триэтиламин, диметиланилин [99–101] и другие третичные амины.

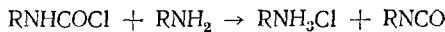
Приведенные в литературе [84, 102–107] данные свидетельствуют о том, что скорость взаимодействия аминов с фосгеном весьма велика и возрастает с увеличением основности исходного амина.

Кутепов и Розанова впервые исследовали механизм фосгенирования аминов [108, 109]. По их мнению, на первой стадии реакции нуклеофильный агент — амин присоединяется к сильному электрофильтру — фосгену с образованием комплекса состава 1 : 1 или 2 : 1 в зависимости от соотношения реагентов. Комплексное соединение, являясь непрочным, распадается, образуя N-замещенный карбаминоилхлорид или ди-N-замещенную симметричную мочевину. Карбаминоилхлорид, образующийся из аддукта 1 : 1, может отщеплять хлористый водород с образованием изоцианата. Одновременно с этим карбаминоилхлорид, а также изоцианат, образовавшийся из него, взаимодействуют с амином, образуя ди-N-замещенную симметричную мочевину.

Японские исследователи [110] показали, что при взаимодействии фосгена (в 10%-ном избытке) с ароматическими аминами (анилином, *n*-толуидином, *n*-нитроанилином) и их хлористоводородными солями даже при –15°C с высокой скоростью образуются N-арилкарбаминоилхлорид и хлористоводородная соль амина. Лишь при температурах выше 0°C появляются значительные количества диарилмочевины.

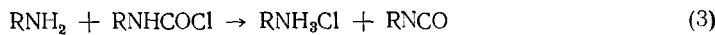
Фосгенированию аминов и их хлористоводородных солей посвящены также работы [111–115]. Наиболее обстоятельные исследования по фосгенированию первичных, вторичных и третичных аминов выполнены в работах [67, 116], где исследованы кинетические закономерности взаимодействия аминов с фосгеном и установлено, что оно является сложным химическим процессом, состоящим из нескольких параллельно-последовательных реакций.

В отличие от Кутепова и Розановой авторы считают, что амины не ацилируются непосредственно при действии карбаминоилхлоридов, а превращают их в изоцианаты:

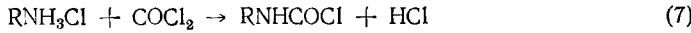


Свободный изоцианат затем реагирует с избыточным амином, образуя дизамещенную мочевину.

Образование мочевин при фосгенировании аминов протекает по схеме:



Хлористоводородные соли аминов и дизамещенные симметричные мочевины также реагируют с фосгеном, образуя соответствующие карбаминоилхлориды:



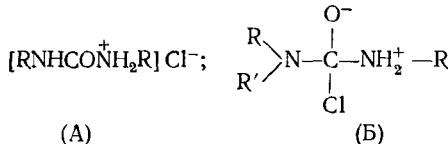
Кроме того, может иметь место полимеризация изоцианатов (9) и в некоторых случаях замена группы NCO на хлор.



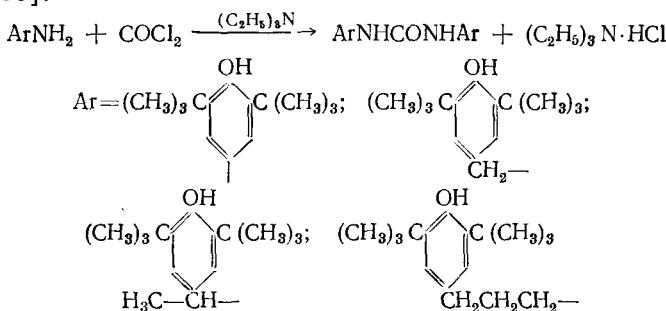
В случае избытка фосгена замещенные мочевины в реакционной смеси отсутствуют, что свидетельствует об относительно медленном протекании реакций (5) и (6) сравнительно с реакциями (1) и (2). Следовательно, с целью повышения выхода замещенных мочевин сле-

дует применять избыток амина, а для увеличения скорости реакции использовать акцептор хлористого водорода.

Таким образом, замещенные мочевины получаются при фосгенировании за счет взаимодействия аминов с промежуточными продуктами — изоцианатами и карбаминоилхлоридами. Мнения относительно механизма последней реакции противоречивы. В качестве промежуточных соединений предлагались аммонидные соли (А) [109] или биполярные ионы (Б) [117, 118]:

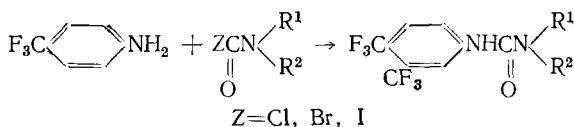


Симметрично дизамещенные мочевины могут быть получены фосгенированием пространственно-затрудненных аминофенолов в бензольном растворе в присутствии триэтиламина в качестве акцептора хлористого водорода [56]:



Выход замещенных мочевин уменьшается с 85 до 66% при переходе от 4-аминофенола к 4-оксифенилпропиламину. Наряду с замещенными мочевинами были выделены карбаминоилхлориды  $\text{ArNHCOCl}$ ; реакция идет через промежуточное образование этих соединений.

Некоторые авторы предлагают получать замещенные мочевины взаимодействием аминов с карбаминоилхлоридами [45, 87, 92, 119]. Так, N,N-дифенил-N'-алкилмочевины с выходом 90—98% были получены из дифенилкарбаминоилхлорида и водного раствора алкиламинов ( $\text{C}_2$ — $\text{C}_4$ ) в ацетоне или толуоле, с использованием акцепторов хлористого водорода — третичного амина или неорганических оснований [119]. Взаимодействием 3,4-бис(трифторметил)-анилина с диалкилкарбаминоилгалогенидами синтезированы соответствующие мочевины [45]:



$\text{R}^1 = \text{H}$ , низший алкил, алкенил или алcoxил;  $\text{R}^2$  — низший алкил или алкенил.

Замещенные мочевины, содержащие при одном из атомов азота гидроксил, с хорошими выходами получаются при взаимодействии арилгидроксиламинов с диалкилкарбаминоилхлоридами [9].

#### 4. Взаимодействие аминов с мочевиной и нитромочевиной

Сплавлением мочевины с хлористоводородными солями аминов при температуре около 180° С или кипячением в водном растворе получены замещенные мочевины с выходом 50—80% [120—123]. Установлено, что мочевина диссоциирует на аммиак и изоциановую кислоту, которая при взаимодействии с первичным амином дает монозамещенную мочевину;

последняя, отщепляя аммиак, превращается в изоцианат, который снова реагирует с амином, образуя дизамещенную мочевину:



Отмечается [124], что варьируя соотношения амин: мочевина можно получать преимущественно монозамещенные мочевины.

Нагреванием 1 части мочевины с 3 частями анилина при 150–170° С получена дифенилмочевина [125].

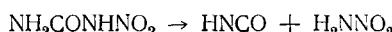
Изучение различных методов синтеза N,N'-диметилмочевины показало, что наибольший выход (80–90%) последней получается при взаимодействии метиламина с мочевиной [126].

Метод, разработанный в работах [120–122], в дальнейшем нашел широкое применение для синтеза N-алкил(арил)- и N,N'-диалкил(диарил)мочевин [127–130]. Некоторые авторы с целью увеличения выхода замещенных мочевин рекомендуют проводить реакцию между мочевиной и аминами в высококипящих растворителях — циклогексаноле, феноле, декалине [131–133] или осуществлять взаимодействие исходной мочевины с водными растворами сернокислых или фосфорнокислых солей аминов [134]. Иногда [135] для получения N,N-диалкилмочевин высокой чистоты реакцию между мочевиной и диметил- или диэтиламином проводят в водной среде при температуре 120–140° С под давлением.

Несимметричные мочевины получают переаминированием, например, при взаимодействии диарилмочевины с диметиламином [136].

Удобным методом синтеза замещенных мочевин является реакция аминов с нитромочевиной [137–140].

Нитромочевина, так же как и мочевина, при нагревании расщепляется с образованием изоциановой кислоты и нитрамида [137]:

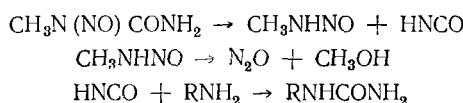


Поскольку нитрогруппа обладает электроноакцепторным характером, нитромочевина разлагается быстрее, чем мочевина. Взаимодействием первичных и вторичных аминов с нитромочевиной получены соответствующие замещенные мочевины с выходом 80–90% [137], что на 10–30% выше, чем в случае применения мочевины. Следует отметить, что нитрамид, разлагаясь в условиях синтеза на воду и закись азота, способствует сдвигу равновесия в сторону образования изоциановой кислоты, и в конечном итоге, в сторону образования замещенных мочевин. Взаимодействием эквимолекулярных количеств нитромочевины сmono-алкил-, диалкил- и алкилариламинами в воде получены различные замещенные мочевины с выходами 75–95% [138].

Если реакцию аминов с нитромочевиной проводить не в воде, а в 95%-ном этаноле, то выходы замещенных мочевин повышаются на 20–40%. Метод особенно эффективен при ограниченной растворимости исходных аминов в воде [139].

По методу [137] получены N-замещенные мочевины общей формулы C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ZCH<sub>2</sub>NHCONH<sub>2</sub> (Z — циклопропилен, циклогексилен, циклопентилен) с выходом 30–50% [140]. Взаимодействием пространственно-затрудненных аминофенолов с нитромочевиной получено большое количество замещенных мочевин [141].

Аналогично мочевине и нитромочевине взаимодействует с аминами и нитрозометилмочевина [142]. С ее помощью получен ряд N-алкилмочевин с выходами 70–90% [142]:



## 5. Взаимодействие мочевины с различными соединениями

Представляют интерес методы получения N-алкил- и N,N-диалкилмочевин взаимодействием альдегидов и кетонов с мочевиной под давлением водорода на никелевом и кобальтовом катализаторах [143–145]. Реакция осуществляется при температуре 60–150° С, причем при 60–100° С образуется преимущественно N-алкилмочевина, а при 100–150° С – N,N-диалкилмочевина. Так, из стеаринового альдегида была получена 4-октадецилмочевина с выходом 75% [143], а из метилэтилкетона – втор-бутилмочевина с выходом 77% [145].

Моно- и диалкилмочевины с алкильным заместителем изостроения могут быть получены прямым алкилированием мочевины спиртами или олефинами [146–151]. Так, в патенте [146] предлагаются алкилировать мочевину третичными спиртами при мольном соотношении мочевина : спирт : серная кислота (концентрация 94% и выше), равном 1 : 2 : 2. В другом патенте [147] исходную мочевину алкилировали олефинами, содержащими двойную связь при третичном углеродном атоме, при температуре 0° С и мольном отношении олефин : мочевина : серная кислота (90–100%-ная), равном 1 : 4–5 : 2–2,5.

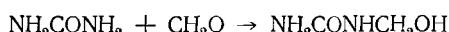
Различные трет-алкилпроизводные мочевины были получены непосредственным алкилированием мочевины олефинами в присутствии концентрированной серной кислоты как катализатора [148, 149, 152]. Изучение условий реакции показало, что наилучший выход продуктов алкилирования получается при температуре от 0 до –5° С, концентрации серной кислоты 96%, молярном соотношении мочевины, серной кислоты и олефина 1 : 2 : 4 и времени реакции 4–5 ч.

Авторы предполагают, что алкилирование мочевины олефинами в присутствии серной кислоты протекает в две стадии: на первой стадии образуется алкилсерная кислота, которая далее алкилирует мочевину с регенерацией серной кислоты.

С целью уменьшения количества серной кислоты, необходимого для осуществления реакции, предлагается [150] заменить часть ее на  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

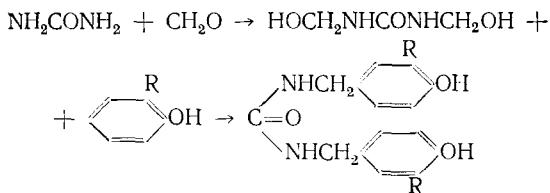
Применение в качестве катализатора смеси концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и метилсульфата позволило получить при алкилировании мочевины изобутиленом N,N'-ди(трет-бутил) мочевину с выходом 76,7% или N-трет-бутилмочевину с выходом 29,6% в расчете на исходную мочевину [151].

Некоторые симметричные дифенилмочевины получают конденсацией фенолов с мочевиной и формальдегидом в присутствии кислотных катализаторов [152, 155]. На первой стадии реакции предполагается конденсация мочевины с формальдегидом с образованием монометилмочевины [155]:



Дальнейшая конденсация с фенолом в присутствии муравьиной кислоты приводит к получению N,N'-ди(4-оксибензил)мочевины [155]. При этом в качестве побочного продукта образуется ди(4-оксифенил)метан. Авторы отмечают, что ни в одном из опытов не было обнаружено N-4-оксибензилмочевины [155]. При повышении температуры синтеза или при использовании в качестве катализатора более сильной кислоты, чем муравьиная, например соляная, наблюдалось образование полимерных продуктов, плохо растворимых в органических растворителях [155].

Конденсацию алкилфенолов с мочевиной и формальдегидом [153–155] проводили в деароматизированном бензине при температуре 96–98° С, используя в качестве катализатора концентрированную соляную кислоту в количестве 0,01%. Этим методом удалось синтезировать большое количество различных N,N'-дифенилмочевин с высокими выходами:



Аналогичная реакция проведена с 2,6-ди(*трет*-бутил)фенолом (ДТБФ) [56]. При этом побочно образуется ди[3,5-ди(*трет*-бутил)-4-оксифенил]метан и продукты поликонденсации диметилолмочевины. Варьированием условий реакции — температуры (50–100° С), мольного соотношения диметилолмочевина:ДТБФ (1 : 2,5—10), катализатора (HCOOH), КУ-2, HCl, сульфополифенилкетон) выход замещенной мочевины удалось повысить лишь до 24 %. Замена в этой реакции диметилолмочевины на ее диметиловый эфир (для предотвращения поликонденсации) привела лишь к небольшому увеличению выхода целевого продукта — до 31 %.

## 6. Карбонилирование аминов до замещенных мочевин

### а) Каталитическое карбонилирование аминов

Замещенные мочевины могут быть получены на основе реакции каталитического карбонилирования аминов [156–162]. В качестве катализаторов применяются переходные металлы, их соли и карбонили (табл. 2). Реакцию проводят при температурах 150–280° С и давлении оксида углерода 100–300 ат. Продуктами этой реакции являются N-формилипроизводные и замещенные мочевины. Этот метод имеет существенные преимущества перед осуществляемым в настоящее время в промышленности методом фосгенирования аминов, так как он позволяет избавиться от ядовитого компонента — фосгена и, кроме того, при карбонилировании аминов наряду с целевыми продуктами образуется не соляная кислота, как при фосгенировании, а водород [156] и вода [159–161]. Каталитическое карбонилирование аминов позволяет получить замещенные мочевины в одну стадию в мягких условиях [163].

Большой набор различных по своей природе химических веществ, испытанных в качестве катализаторов, свидетельствует о чисто эмпирическом подходе. Это связано с недостаточной изученностью процесса карбонилирования аминов.

Предложено большое число механизмов этой реакции, как правило, противоречивых и не подтвержденных кинетическими данными. Так, авторами [166–168] показано, что амины образуют с соединениями переходных металлов комплексы с переносом заряда, которые при нагревании или при воздействии окислителей способны к депротонированию и гомолитическому распаду с образованием аминильного радикала и с изменением степени окисления комплексообразователя. Предложен цепной механизм реакции, в котором соли металлов в момент восстановления являются источниками радикалов [166]. Авторы [169] полагают, что в присутствии I<sub>2</sub> и KMnO<sub>4</sub> реакция протекает по аналогичному механизму.

Другой механизм карбонилирования обсуждается в работе [170]. Авторы считают, что Fe(CO)<sub>5</sub> образует с амином карбамоильный комплекс, который является ключевым в каталитическом процессе. Аналогично, по-видимому, протекает реакция с Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> [162] и с некоторыми другими соединениями переходных металлов, которые в условиях реакции (100–200° С, 100 ат CO) восстанавливаются до металла и способны образовывать карбонили. В результате реакции образуются либо формамиды, либо при использовании в качестве катализаторов Ni<sub>2</sub>, Co или Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> смесь формамидов с замещенными мочевинами; последнее преимущественно образуются в присутствии Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>.

Состав получаемых продуктов существенно зависит от природы амина. Так, показано [156], что при карбонилировании низших алифати-

ТАБЛИЦА 2

## Синтез замещенных мочевин катализитическим карбонилированием аминов [164]

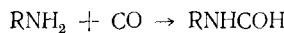
Амин	Катализатор	<i>T</i> , °C	Выход, %
Диэтиламин	NiI <sub>2</sub>	280	72
Бутиламин	NiI <sub>2</sub>	200	40—45
То же	Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	180—200	47
Циклогексиламин	Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	180—200	58
Гексаметиленамин	Co	200	—
Анилин	Co	200	75
То же	Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	190	6
»	NiI <sub>2</sub>	160	26
» *	Pd, Pd/C, PdCl <sub>2</sub>	180	—
» **	Te	140	—

\* См. [156].

\*\* См. [165].

ческих аминов наряду с формамидаами образуется лишь небольшое количество мочевин, а из ароматических аминов образуются только мочевины.

Авторы [171, 172] предполагают, что образование мочевин происходит в две стадии через промежуточный формамид:

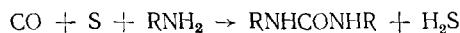


Анализ представленных в литературе точек зрения на механизм реакции карбонилирования аминов показывает, что они нуждаются в тщательной проверке и изучении. Так, в работах [158, 166] для жестких и мягких условий предложен, по существу, один и тот же механизм, хотя продукты реакции совершенно различны. Высокая селективность реакции в отношении образования формамидов в жестких условиях и мочевины в мягких условиях несовместима с радикальным механизмом.

## б) Окислительное карбонилирование аминов

В рассмотренных выше реакциях карбонилирования аминов катализатор либо не меняет своей валентности, либо восстанавливается с переходом одного электрона. Интересным методом синтеза замещенных мочевин является окислительное карбонилирование аминов, которое протекает при восстановлении комплекса металла (переход двух электронов) или катализически в присутствии дополнительного окислителя. Кроме комплексов металлов, реакция катализируется элементарными серой и селеном. Окислительное карбонилирование аминов осуществляется в мягких условиях, что представляет практический интерес.

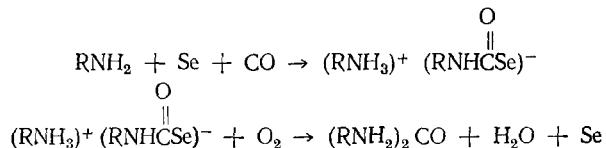
Замещенные мочевины были получены с высоким выходом по реакции [173—175]:



Реакция ароматических аминов протекает в мягких условиях (100—160° C, 20—40 ат), алифатических — в более жестких условиях. Выход мочевин увеличивается при повышении температуры и при использовании растворителя — этилового спирта.

При использовании селена вместо серы условия реакции значительно смягчаются (20° C, 1 ат CO) [176]. Выход замещенных мочевин из первичных аминов составляет 95—99%, из вторичных — значительно ниже. В качестве промежуточного продукта выделены селенокарбаматы. Показано, что активным карбонилирующим агентом является карбонил селена [177, 178]. Избыток кислорода в смеси CO+O<sub>2</sub> приводит к осаждению элементарного селена и прекращению катализитической ре-

акции. Авторы [176] считают, что реакция идет по крайней мере в две стадии:

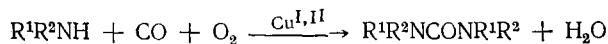


При карбонилировании первичных аминов в присутствии ацетата серебра в мягких условиях ( $0\text{--}25^\circ\text{C}$ ,  $55\text{--}100$  ат) почти с количественными выходами были получены  $\text{N},\text{N}$ -диалкилмочевины [157]. Ацетаты меди, цинка, кадмия, кобальта, никеля неактивны, а  $\text{Pd}(\text{Ac})_2$  слабоактивен.

В присутствии  $\text{CuCl}_2$  замещенные мочевины получаются при комнатной температуре и атмосферном давлении  $\text{CO}$  [179, 180]:



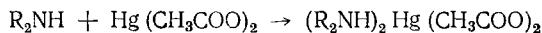
Так как комплексы одновалентной меди легко повторно окисляются кислородом, суммарная реакция имеет следующий вид:



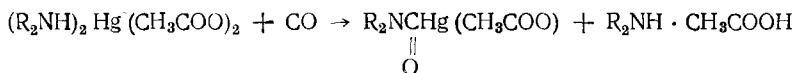
Реакция может быть проведена во многих растворителях и без них. Самую высокую активность проявляют пиперидин и морфолин; диэтиламин, пирролидин, циклогексиламин, бутиламин менее активны.

Авторы работы [158] нашли, что в интервале температур  $25\text{--}110^\circ\text{C}$  при атмосферном давлении карбонилирование некоторых первичных и вторичных аминов в присутствии  $\text{PdCl}_2$  и  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  — стехиометрическая окислительно-восстановительная реакция, протекающая в четыре стадии:

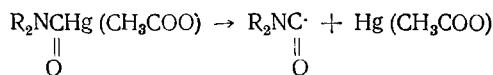
1) Образование из амина и соли металла соединения, имеющего характер комплекса с переносом заряда:



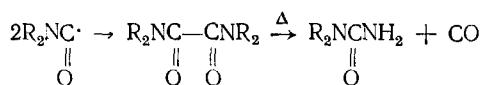
2) Взаимодействие образовавшегося комплекса с  $\text{CO}$ , сопровождающееся внедрением  $\text{CO}$  по связи металл — азот:



3) Редокс-распад карбамоильного комплекса с образованием активных радикальных частиц и восстановлением иона металла:



4) Рекомбинация активных частиц в продукты реакции:



В сложной системе, состоящей из органических фосфинов, четвертичных аммониевых оснований и тетраэтиламмонийхлорида, комплексы палладия при  $90^\circ\text{C}$  и 1 ат  $\text{CO}$  осуществляют каталитическое карбонилирование аминов в  $\text{N},\text{N}'$ -замещенные мочевины в присутствии окислителей — нитросоединений [181].

Изучено получение замещенных мочевин окислительным карбонилированием  $\alpha$ -бутиламина и пиперидина в присутствии комплексов палладия(II), комплексов меди(I, II) или высокоактивной каталитической системы, включающей как комплексы меди(II), так и комплексы палладия(II) [163]. Эта каталитическая система сохраняет свою активность при реакциях с различными аминами в ряде растворителей (диоксан,

этанол, пиридин, ацетонитрил). Установлено [163], что в присутствии комплексов палладия реакция идет через образование карбонильного комплекса, затем в результате нуклеофильной атаки амина на координированную окись углерода он превращается в карбамоильный интермедиат, редокс-распад которого является лимитирующей стадией процесса. Аминные комплексы меди(II) значительно ускоряют этот распад. При использовании смеси комплексов двухвалентных палладия и меди наблюдается эффект синергизма.

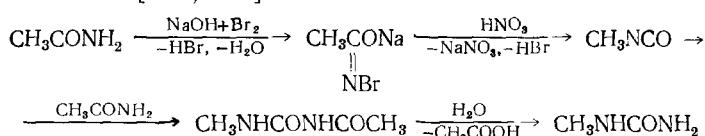
наследуется эффект синергизма.

Таким образом, окислительное карбонилирование аминов является эффективным и перспективным методом синтеза замещенных мочевин. Однако эта реакция еще недостаточно исследована. Выполненные работы имеют в основном препаративный характер, а механизм реакции практически не изучен.

Симметрические диалкил- или диарилмочевины получены с выходами 50—90% при конденсации соответствующего амина с двуокисью углерода при температуре 100—300°С и давлении 100—300 ат [182—187].

## 7. Синтез замещенных мочевин из амидов кислот (перегруппировка Гофмана)

Гофман в 1881 г. нашел, что при взаимодействии амидов с бромом в присутствии щелочи получаются 1,3-алкилацилмочевины, которые при последующей обработке азотной кислотой превращаются в алкилзамещенные мочевины [188, 189]:



Из амидов ароматических кислот и вторичных аминов в присутствии гипохлорита калия получены соответствующие N,N-диалкил-N'-арилмочевины с выходом 20—60% [190].

### III. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ МОЧЕВИН

Замещенные мочевины, являясь одним из наиболее важных классов химических соединений, нашли широкое применение в сельском хозяйстве в качестве регуляторов роста растений и пестицидов, особенно гербицидных препаратов. Этот вопрос достаточно широко освещен в литературе. Данные об эффективности мочевин как регуляторов роста растений и гербицидов обобщены и систематизированы в обзоре [191], где установлены и некоторые закономерности гербицидного действия замещенных мочевин в зависимости от их строения. Издан рекомендательный библиографический указатель по пестицидам и регуляторам роста растений [192], который охватывает литературу по 1979 г.; большое место в ней отведено замещенным мочевинам.

Исследования в этой области интенсивно развиваются; систематически появляются новые сообщения об эффективности использования замещенных мочевин в качестве гербицидов [12—14, 17—19, 36, 38, 41, 42, 193—210] и стимуляторов роста растений [38, 211—213], а также фунгицидов [17, 19, 22, 205, 213—215], инсектицидов [23, 24, 37, 39, 216—218], бактерицидов [60, 213, 219] и других пестицидов [16, 34, 220], перспективных для практического использования.

Еще одна область, в которой широко используются замещенные мочевины — производство физиологически активных веществ [34, 221—225] и лекарственных препаратов в основном успокаивающего и противосудорожного действия [226—231]. Различные N-алкил-N'-аминофениоксипроизводные мочевины используются в лечении астмы и других заболеваний дыхательных путей [59, 232], замещенные мочевины применяют в качестве компонентов лекарственных препаратов при лечении сердечных заболеваний [233].

Некоторые нитропроизводные замещенных мочевин обладают противораковыми и противолейкозными свойствами [54, 234—242], гетарилкарбонилзамещенные мочевины растворяют желчные камни [243], а индолилзамещенные мочевины, амидиномочевины, N-арил-N'-имида-золиденмочевины, аминоэтилмочевины и пипериденилмочевины обладают гипотензивными свойствами [58, 244—248].

Сульфонилмочевины и 1-амидино-3-фенилмочевины проявляют дерматологические свойства [249, 250]; последние могут использоваться также для снижения кровяного давления [245] и для лечения повышенной кислотности и язвы желудка [251, 252]; для лечения желудочно-кишечных заболеваний могут использоваться также N-алкил-N'-диалкиламиноэтилмочевины [253] и пиразинилмочевины [254]; некоторые замещенные мочевины используются как средства для защиты кожи от ожогов [255].

Некоторые фенилмочевины способны ингибировать деструкцию соединительных тканей у теплокровных животных и у человека [256]. Мочевины с азотсодержащими гетероциклами могут применяться в качестве регуляторов иммунных реакций [28], антигельминтных препаратов [26, 257], гипогликемических веществ [258, 259].

В литературе приводятся сведения об использовании замещенных мочевин для окраски волос, целлюлозных и кератиновых волокон [260, 261]; наиболее эффективной является 3-окси-2,4-диметилфенилмочевина [103, 262]. Замещенные мочевины обладают способностью образовывать комплексные соединения с ионами некоторых металлов, поэтому их используют в аналитической химии в качестве комплексообразователей [263, 268].

Некоторые производные мочевины (например, симметричная диэтилфенилмочевина под названием центрамит) — стабилизаторы бездымных порохов [152]; 1,3-диалкилмочевины используются при синтезе подслащающих агентов и как заменители сахара [269].

Тетраметилмочевина используется в качестве растворителя в полярографии [270]. Производные мочевины могут применяться также в качестве растворителей для хиона или гидрохиона при производстве перекиси водорода [271], в качестве растворителей и катализаторов хлорирования [164].

Замещенные мочевины могут служить исходными веществами для получения полимерных соединений [61, 221, 222, 272—276], а также поверхностно-активных веществ [277].

Особое значение в последнее время приобретают замещенные мочевины как эффективные присадки к углеводородным топливам и маслам, полимерным материалам. Замещенные мочевины были подробно исследованы как антиоксиданты автомобильных бензинов [32, 33, 278—280]. Так, изучение различных производных *n*-оксифенилмочевины показало [278—280], что замещение водорода у атома азота на различные алифатические и ароматические радикалы приводит к появлению значительного антиокислительного эффекта, тогда как сама *n*-оксифенилмочевина практически не тормозит окислительные процессы в бензинах. Наибольшей эффективностью обладают N-алкил-N'-(*n*-оксифенил)мочевины, N-фенил-N'-(3-метил-4-оксифенил)мочевина, N-фенил-N-бутил-N'-(*n*-оксифенил)мочевина, применяемые в концентрации 0,06%.

Изучено влияние N-амил-N'-(*n*-оксифенил)мочевины и N,N'-диамилмочевины на термоокислительную стабильность реактивных топлив ТС-1 и Т-2 [281]. В отличие от действия на бензины [55] в реактивных топливах исследуемые соединения оказались малоэффективными; в их присутствии снижение осадкообразования составило лишь 20—30% (концентрация присадки 0,05 масс. %).

Исследование влияния различных алкил- и алкиларилмочевин на термоокислительную стабильность прямогонных реактивных топлив типа Т-1 показало, что N-алкил- и N,N'-диалкилмочевины наиболее эффективны и снижают осадкообразование в топливе на 80—90% [141, 282]. Было установлено, что замещенные мочевины, эффективно снижая образова-

ние осадков в топливе, практически не влияют на процесс поглощения кислорода; это свидетельствует, по-видимому, о том, что антиосадкообразующая функция исследованных соединений связана не с антиокислительным, а с диспергирующим характером их действия. Эффективными стабилизаторами для реактивных топлив являются соединения, сочетающие в одной молекуле фрагмент мочевины, обладающей диспергирующим действием, и фрагмент типичного антиоксиданта — 2,6-ди(*трет*-бутил)фенола [156, 283—285]. Высокой эффективностью при стабилизации реактивных топлив, полученных гидрогенизационными процессами, обладают также некоторые N'-ациламиноацилпроизводные N-замещенных мочевин [286].

Кулиев с соавт. [152—154] предложил в качестве антиокислительных присадок к энергетическим маслам N,N'-ди(алкилбензил)мочевины. Так, например, присадка, полученная конденсацией смеси алкилфенолов (C<sub>8</sub>—C<sub>12</sub>) с мочевиной и формальдегидом (АЗНИИ-11), не уступает по антиокислительным свойствам в маслах таким антиоксидантам, как ионол и *n*-оксидафениламин.

Помимо антиокислительных свойств некоторые из замещенных мочевин при добавке к топливам и маслам проявляют себя как ингибиторы коррозии [287, 288]. Так, в качестве эффективных ингибиторов коррозии легких дистиллятных топлив были предложены N-алкил-N,N'-ди(карбоксиметил)мочевины, содержащие 15—45 атомов углерода, предпочтительно с неразветвленной углеводородной цепью, например N-октадецил-N',N'-ди(карбоксиметилмочевина) C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>NHCON(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub> [287].

Алкенилсукидинимид на основе мочевины (СИМ), получаемый аминированием алкенилянтарного ангидрида мочевиной, применяется в качестве ингибитора коррозии для моторных консервационных масел различного назначения [288, 289]. Использование его обеспечивает высокую защитную способность и хорошие эксплуатационные свойства масел.

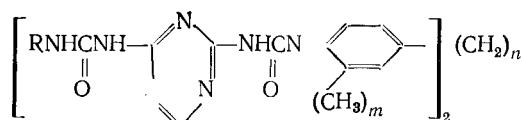
В ряде случаев замещенные мочевины применяются как моющие и антингарные присадки [290, 291]. Монозамещенные мочевины с общим числом углеродных атомов от 5 до 25 служат для удаления нагаров, лаков и других отложений, образующихся во всасывающей системе двигателя внутреннего сгорания. Наибольшей эффективностью обладают октадецил-, додецил- и 9-октадецилмочевины (рекомендуемая область применения — углеводородные топлива с пределом кипения 38—400° С).

Уменьшение отложений в карбюраторе двигателя внутреннего сгорания достигается добавлением в бензин присадки, представляющей собой продукт взаимодействия окисленного воздухом парафинового масла и замещенной мочевины общей формулы RNH(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>NHCONH(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>·NHR', где x=2—4, R и R' — насыщенные вторичные алифатические радикалы C<sub>10</sub>—C<sub>15</sub> [291].

Некоторыми исследователями была успешно решена задача снижения температуры застывания дизельных топлив с помощью замещенных мочевин [292, 293]. Соединения общей формулы  $\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{NH} \\ || \\ \text{R}^2 \end{array} \text{NCONH}_2$  (R<sup>1</sup> — алкильные радикалы C<sub>8</sub>—C<sub>20</sub>, R<sup>2</sup> — фенил), особенно N-фенил-N-пропилмочевина, показали неплохой результат [292]. Более эффективными депрессорами дизельных топлив проявили себя алкилизомочевины RNHCOR, где R — алкильный радикал C<sub>16</sub>—C<sub>20</sub> [293].



Соединения мочевины и триазина общей формулы



где R — алифатический радикал C<sub>16</sub>—C<sub>22</sub>, m и n=0 или 1 предложены в качестве загустителей к высокотемпературным пластичным смазкам

[40], галогенарилзамещенные мочевины являются эффективными отвердителями эпоксидных смол [294—296].

В качестве антиоксидантов для некоторых полимеров предложено использовать бензилмочевины [297]. Установлено, что наибольшей эффективностью при испытаниях в полипропилене обладает 1-фенил-3-алкилбензилмочевина в концентрации 0,1%.

Важной проблемой, которую удалось успешно решить с помощью замещенных мочевин, является предотвращение растрескивания каучуков под действием озона [298—300]. Были предложены замещенные мочевины общей формулы  $\text{ArNHCONHAr}'$  ( $\text{Ar}$  и  $\text{Ar}'$ — различные ароматические группы), например  $\text{N-n-толил-N'-нафтилмочевина}$  [298], и общей формулы  $\text{R}^1\text{R}^2\text{NCONR}^3\text{R}^4$  ( $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ —  $\text{H}$  или углеводородные радикалы, два из которых алициклические) [209]. Например,  $\text{N,N-дициклогексил-N'-фенилмочевина}$  в концентрации 1,5% образует с бутадиенстирольным каучуком вулканизат, который практически не растрескивается под действием озона. Замещенные мочевины указанного выше строения не окрашивают и не обесцвечивают сырье, в которое они добавляются.

Производные мочевины предложены в качестве противостарителей [301] и термостабилизаторов [302] синтетических каучуков. Дифенилмочевина предотвращает сшивание синтетических каучуков с высокой степенью ненасыщенности [303]. Указывается также, что производные мочевины с ароматическими и алифатическими ацильными группами могут быть термостабилизаторами не только для каучуков, но также для пластмасс и масел [304], а диоксиалкилзамещенные мочевины можно использовать в качестве модификаторов (удлинителей цепи) уретановых термоэластопластов [305].

Производные, содержащие мочевинные остатки, патентуются как стабилизаторы, предотвращающие изменение механических свойств и окраски полиуретановых смол, пенопластов, волокон, синтетической кожи, эластомеров под действием солнечного света, УФ-облучения или нагревания [306].

Замещенные мочевины предложено использовать как стабилизаторы перекисей низших кетонов (вулканизирующих агентов для полиэфирных смол) [307] и стабилизаторы образования шлама углеводородов, смазочных материалов, топлив [308].

Замещенные мочевины используются для отбеливания [309] и гидрофобизации [310] тканей, для импрегнирования [311] и улучшения формирования синтетических волокон [312].

В последнее время в литературе [313] появились сведения о возможности применения замещенных мочевин как добавок, придающих синтетическим волокнам огнестойкость. С этой целью, например, полиамидные волокна пропитывали раствором, содержащим мочевину или некоторые ее производные, такие, как  $\text{N,N-дифенилмочевину}$ ,  $\text{N-}\alpha\text{-нафтилмочевину}$  и  $\text{N,N-диметил-N'-фенилмочевину}$  [313].  $\text{N}$ -Замещенные производные этиленмочевины могут использоваться в качестве стабилизаторов чернил [314]. Чернила, содержащие замещенные мочевины, имеют высокую стабильность при использовании и хранении, хорошие физические свойства.

\* \* \*

\*

Анализ литературных данных по методам синтеза замещенных мочевин свидетельствует об их разнообразии, однако многим из них присущи те или иные недостатки, ограничивающие их применение. Так, амидный метод характеризуется низкими выходами, использование для синтеза изоцианатов наталкивается на их труднодоступность, конденсация метилолмочевины с фенолами сопровождается образованием большого числа побочных продуктов, фосгенирование аминов позволяет получать замещенные мочевины с высоким выходом, но высокая токсичность фосгена весьма затрудняет работу с ним. С точки зрения доступности сырья и простоты выполнения удобным методом синтеза замещенных мочевин является взаимодействие мочевины или нитромо-

чевины с аминами, но и этот метод имеет известные ограничения, поскольку в зависимости от использованного амина дает моно- или N,N-дизамещенные мочевины. Все эти недостатки и ограничения необходимо учитывать при выборе метода для получения тех или иных производных мочевины.

Появившиеся в последние времена литературные данные показывают, что наряду с традиционными областями применения замещенных мочевин (пестициды, лекарственные препараты, красители) эти соединения проявляют высокую эффективность в качестве модификаторов и стабилизаторов различных органических материалов. Одна из задач обзора — привлечь внимание исследователей, работающих в области улучшения качества полимеров и нефтепродуктов с помощью присадок, к этому перспективному классу соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кучерявыи В. И., Лебедев В. В. Синтез и применение карбамида. Л.: Химия, 1970, с. 448.
2. Кутепов Д. Ф. Успехи химии, 1962, т. 31, с. 1348.
3. Афанаасьев В. А., Джаманбаев Ж. А., Заиков Г. Е. Там же, 1982, т. 51, с. 661.
4. Würtz A. Compt. rend., 1848, B, 27, S. 241.
5. Würtz A. Ann. Chem., 1849, B, 71, S. 326.
6. Boehmer I. W. Rec. trav. chim., 1936, v. 55, p. 379.
7. Pelley R. Z. Пат. США 2757184 (1956); С. А., 1956, v. 51, 470.
8. Gebhardt W. Ber., 1884, B, 17, S. 2088.
9. Мельников Н. Н. Химия и технология пестицидов. М.: Химия, 1974, с. 766.
10. Баскаков Ю. А. В кн.: Механизм действия гербицидов. София: Изд-во Болг. АН, 1975, с. 75.
11. Kühle E. Заявка ФРГ 2234586 (1974); РЖХим, 1974, 23H666.
12. Такемото И. Р., Камосимо К., Сумида С. Яп. заявка 55-76855 (1981); РЖХим, 1982, 3O458.
13. Levitt G. Пат. США 4257802 (1981); РЖХим, 1982, 2O421.
14. Lantzsch R., Marbold A., Eue L., Schinidt R. Заявка ФРГ 2848531 (1980); РЖХим, 1981, 5O407.
15. Шерер Х. Р., Шнайдер Г. Авт. свид. СССР 284733 (1970); Бюл. изобр., 1970, № 32.
16. Нуруджанян К. А., Нестерова Л. М., Буланова Н. П. Авт. свид. СССР 192797 (1967); Бюл. изобр., 1967, № 6.
17. Yoshida R., Takemoto I., Sumida S., Katoshita K. Пат. США 4260411 (1981); РЖХим, 1981, 24O490.
18. Socha J. Авт. свид. ЧССР 183855 (1980); РЖХим, 1981, 22O402.
19. Иосида Т., Такемото К., Сумида С., Катосита К. Яп. заявка 55-62058 (1980); РЖХим, 1981, 19O342.
20. Такемото К., Катосимо К., Иосида Р., Сумида С. Яп. заявка 55-31051 (1980); РЖХим, 1981, 8O298.
21. Heitmann M., Zimmer G. Chem. Ztg., 1980, B, 104, S. 239.
22. Williams J. W., Becker F. C. Пат. США 4237166 (1980); РЖХим, 1981, 19O306.
23. Becher M., Sehring R., Wirts W., Prokic-Immel R. Заявка ФРГ 2927123 (1981); РЖХим, 1981, 22O349.
24. Nishigama R., Fujikawa K., Nasu R., Toki T. Пат. Великобритании 1589259 (1981); РЖХим, 1982, 2O354.
25. Arndt O., Tronich W. Заявка ФРГ 2855884 (1980); РЖХим, 1981, 8H129.
26. Intiaz H. M., Misra S. N. J. Indian Chem. Soc., 1980, v. 57, p. 451.
27. Kirkpatrick J. L. Пат. США 4217459 (1980); РЖХим, 1981, 7O391.
28. Paget Ch. J., Sands J. L. Пат. США 4208419 (1980); РЖХим, 1981, 5O129.
29. Degner O., Pechman H. Ber., 1897, B, 30, S. 646.
30. Petersen S. Ann. Chem., 1949, B, 162, S. 205.
31. Eli Z. Пат. Великобритании 543033 (1942); С. А., 1942, v. 36, 4289.
32. Hill E. F., DePree D. Пат. США 2683083 (1954); С. А., 1954, v. 48, 11772.
33. Hill E. F., DePree D. Пат. США 2663730 (1953); С. А., 1954, v. 48, 12797.
34. Азэрбаев И. Н., Айтходжаева М. Ж., Цой Л. А. Авт. свид. СССР 281454 (1970); Бюл. изобр., 1970, № 29.
35. Gerjovich H. J. Пат. США 2795610 (1957); С. А., 1958, v. 52, 2906.
36. Pilgram K. H. Пат. США 4257805 (1981); РЖХим, 1982, 3O459.
37. Franke H., Joppien H. Заявка ФРГ 2928410 (1980); РЖХим., 1981, 23O365.
38. Окимото Т., Исотаки Х., Иото К., Токажи С. Яп. заявка 55-62066 (1980); РЖХим, 1981, 200393.
39. Нисияма Р., Хога Т., Насу Р., Доки Т. Яп. заявка 55-38357 (1980); РЖХим, 1981, 5O357; Яп. заявка 55-38356 (1980); РЖХим, 1981, 5O356.
40. Wulfers T. Пат. США 4026890 (1977); РЖХим, 1978, 4П269.
41. Василев Г. Н., Димчева З. П., Барт А. Авт. свид. БНР 24291 (1981); РЖХим., 1982, 5O459.
42. Vassilev G. N., Nicolov N. Докл. Болг. АН, 1980, т. 33, с. 1127.

43. Adrian M., Train M. Пат. ССР 48811 (1967); С. А., 1968, в. 69, 35682.
44. Благонравова А. А., Левкович Г. А. Успехи химии, 1955, т. 24, с. 93.
45. Алексеев Н. Ф. Авт. свид. СССР 193492 (1967); Бюл. изобр., 1967, № 7.
46. Петров К. А., Ракина М. А., Царева А. Х. Авт. свид. СССР 189836 (1965); Бюл. изобр., 1966, № 1.
47. Weis C., Rumpf J. Пат. ЧССР 146796 (1972); РЖХим, 1975, 21О398.
48. Такэмасу Т. Пат. СССР 352433 (1973); РЖХим, 1975, 17О396II.
49. Fisher A., Kiefer H., Schuster L., Steinbrunn G. Пат. ФРГ 138939 (1973); РЖХим, 1975, 12О515.
50. Fischer A. Пат. ФРГ 1221841 (1967); РЖХим, 1975, 9О457.
51. Giba Geigy A. Пат. ПНР 682292 (1973); РЖХим, 1974, 22Н663.
52. Chupp J. Пат. США 3761241 (1973); РЖХим, 1974, 22Н664.
53. André P., Borrod G., Trink S. Франц. заявка 2435464 (1980); РЖХим, 1981, 7О383.
54. Цудзихара И., Осэки М., Анаи Й. Яп. заявка 55-35067 (1980); РЖХим, 1981, 4О25.
55. Hill E. F., DePree D. Пат. США 2683082 (1954); С. А., 1954, в. 48, 11772.
56. Гутникова Л. П., Голубева И. А., Вишнякова Т. Н., Табасаранская Т. З. Нефтехимия, 1984, т. 24, с. 246.
57. Козюков В. П., Музовская Е. В., Миронов В. Ф. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 1425.
58. Tilley J. W., Levitan P., Vierszemd R. W., Cohen M. J. Med. Chem., 1980, в. 23, р. 1387.
59. Sulkowski Th. S., Bergey J. L., Mascitti A. A. США 4224242 (1980); РЖХим, 1981, 8О63.
60. Fest Ch., Kraus P., Sheinپlug H. Заявка ФРГ 2849558 (1980); РЖХим, 1981, 6О313.
61. Стрепихеев Ю. А. Дис. на соискание уч. степ. докт. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972, с. 2179.
62. Саундерс Д. Х., Фриши К. К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968, с. 470.
63. Энтелис С. Г., Нестеров О. В. Успехи химии, 1966, т. 35, с. 2179.
64. Reegen S. L., Frisch K. G. Advances in Urethane Science and Technology, 1974, в. 1, ч. I, р. 1.
65. Jackson M. B., Solomon D. N. J. Macromol. Sci. Chem., 1972, Ab(4), р. 671.
66. Williams A., Jencks W. P. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1979, р. 1753.
67. Стрепихеев Ю. А. Дис. на соискание уч. степ. докт. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972, с. 278.
68. Baker J. W., Bailey D. N. J. Chem. Soc., 1957, р. 4649.
69. Zahradník R. Coll. Czech. Chem. Commun., 1959, в. 24, р. 3422.
70. Воробьев Н. К., Читова Е. А., Титова Г. Ф., Шебанова О. К. Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол., 1972, т. 15, с. 700.
71. Würtz A. Compt. rend., 1851, в. 32, р. 414.
72. Kurzer F. Org. Synth., 1951, в. 31, р. 8.
73. Kurzer F. J. Chem. Soc., 1949, р. 2292.
74. Пат. Франции 843080 (1939); С. А., 1940, в. 34, 6301.
75. Dushinsky R., Fells E. Пат. США 2612522 (1952); С. А., 1953, в. 47, 8775.
76. Fukui H., Tanimoto F., Kitano H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1965, в. 38, р. 1586.
77. Gerhardt G. W. J. prakt. Chem., 1968, B. 38, S. 77.
78. Argabright P. A., Philips B. L., Sinkey V. I. J. Org. Chem., 1967, в. 32, р. 3261.
79. Bayer O. Angew. Chem., 1947, B. 59, S. 257.
80. Saunders J. H., Stokombe R. J. Chem. Rev., 1948, в. 42, р. 203.
81. Silken W. Lieb. Ann. Chem., 1949, B. 562, S. 75.
82. Arnold R. G., Nelson J. A., Verbanc J. J. Chem. Rev., 1957, в. 57, р. 47.
83. Saunders J. H. Rubber Chem. Techn., 1959, в. 32, р. 337.
84. Babad H., Zeiler A. G. Chem. Rev., 1973, в. 73, р. 75.
85. Hoffman A. W. Ann. Chem., 1849, B. 70, S. 129.
86. Nishimura S. H., Takegami V. J. Org. Syn. Chem. (Japan), 1957, в. 15, р. 140.
87. Michler W. Ber., 1875, B. 8, S. 1665.
88. Michler W. Ibid., 1876, B. 9, S. 400.
89. Michler W. Ibid., 1876, B. 9, S. 716.
90. Michler W., Grodmann A. Ibid., 1876, B. 9, S. 1912.
91. Michler W., Zimmermann R. Ibid., 1879, B. 12, S. 1162.
92. Michler W., Zimmermann R. Ibid., 1879, B. 12, S. 1165.
93. Marchwald W. Ibid., 1890, B. 23, S. 3207.
94. Mahl A. Bull. Soc. chim. Fr., 1934, р. 244.
95. Gardner I. A., Mitchel L., Purves C. B. Canad. J. Res., 1948, в. 26B, р. 668.
96. Albert T. I. Пат. США 1393597 (1922); С. А., 1922, в. 16, 424.
97. Vaganay I., Wevert S. Пат. Франции 1058486 (1954); С. А., 1958, 52, 16290.
98. Emeny I. M., Vaganay I. Пат. Франции 1236611 (1959); С. А., 1962, в. 56, 5886.
99. Tanberg A. P. Пат. США 1437027 (1923); С. А., 1923, в. 17, 772.
100. Coffey S., Schofield. Пат. США 2093265 (1937); С. А., 1937, в. 31, 7890.
101. Розанцев Э. Г., Скрипко Л. А., Тараненко А. С. Авт. свид. СССР 205008 (1967); Бюл. изобр., 1967, № 23.
102. Кутепов Д. Ф., Розанова Н. С. Ж. общ. химии, 1957, т. 27, с. 2532.
103. Kalopissis G., Bugant A. Пат. ФРГ 2458668 (1975); С. А., 1975, в. 83, 116977.
104. Kalopissis G., Bugand A. Пат. ФРГ 2429926 (1975); С. А., 1975, 83, 12211.
105. Kalopissis G., Budant A. Пат. ФРГ 2507566 (1975); С. А., 1975, в. 83, 181114.
106. Кретов А. Е. Ж. практ. химии, 1929, т. 2, с. 483.
107. Стрепихеев А. А., Артемьев А. А., Шмидт Я. А. Исследования в области высокомолекулярных соединений. М.: Изв. АН СССР, 1949, с. 126.

108. Кутепов Д. Ф., Розанова Н. С. Ж. общ. химии, 1956, т. 26, с. 1737.
109. Кутепов Д. Ф. Там же, 1960, т. 30, с. 2024.
110. Сингу Х., Нисимура Т., Такагами Е. J. Org. Syn. Chem. (Japan), 1957, v. 15, p. 145.
111. Петрунин В. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1963, с. 156.
112. Перлова Г. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969, с. 111.
113. Гончаров Г. К. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1971, с. 103.
114. Албул И. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1978, с. 148.
115. Csuros Z., Soos R., Bitter J., Czegehy L., Petrehazy J. Acta Chim. Acad. Sci. Ung., 1969, v. 61, p. 197.
116. Стрепихеев Ю. А., Чимишкан А. Л., Гончаров Г. К. Ж. орг. химии, 1970, т. 6, с. 2290.
117. Савченко А. С., Галушко Л. Я. К кинетике взаимодействия замещенных N-метил-фенилкарбаминоилхлоридов с ариламинаами. Донецк: Донецк. ун-т, 1975. Деп. ВИНИТИ № 1702-75; РЖХим, 1975, 23Б1077.
118. Савченко А. С., Галушко Л. Я., Червонцева Н. Н. Влияние мостикового гетероатома на реакционную способность ацилирующего агента в реакциях амидообразования. Донецк: Донецк. ун-т, 1974. Деп. ВИНИТИ № 648-75; РЖХим, 1975, 14Б1070.
119. Швандерман Г. С., Юхтин Н. Н., Свирская П. И. Авт. свид. СССР 191 533 (1967); Бюл. изобр., 1967, № 4.
120. Davis T. L., Underwood H. W. J. Amer. Chem. Soc., 1922, v. 44, p. 2595.
121. Davis T. L., Blanchard H. C. Ibid., 1923, v. 45, p. 1813.
122. Davis T. L. Proc. Natl. Acad. Sci., 1925, p. 68.
123. Werner E. A. J. Chem. Soc., 1913, v. 103, p. 1010.
124. Erickson I. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 3977.
125. Bayer A. Ann. Chem., 1864, S. 131, S. 251.
126. Гринберг Ф. Л. Пром. орг. хим., 1939, т. 1, с. 31.
127. Olin I. E. Пат. США 2253528 (1941); С. А., 1941, v. 35, 7978.
128. Tezo I., Babor K., Voticky Z. Chem. Zvesti, 1952, t. 6, S. 273.
129. Homori S., Kawiehara J., Oisuky K., Ito S. Kogyo Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc.), 1961, v. 64, p. 1592.
130. Müller E. Пат. ФРГ 1111612 (1959); С. А., 1962, v. 59, p. 9977.
131. Jones R. L. Пат. США 2768971 (1956); С. А., 1957, v. 51, 7411.
132. Herooka S. Яп. пат. 60163 (1960); С. А., 1960, v. 54, 19498.
133. Герчук М. П. Авт. свид. СССР 624444 (1943); Бюл. изобр., 1943, № 2.
134. Алексеев Н. Ф., Медынина Е. Й., Шумихина Г. Е. Авт. свид. СССР 173747 (1965); Бюл. изобр., 1965, № 16.
135. Osami S. Яп. пат. 73.37248 (1973); С. А., 1974, v. 80, 12035.
136. Gilbert E., Sorma G. Пат. США 2729677 (1956); РЖХим, 1957, 17082.
137. Davis T. L., Blanchard H. C. J. Amer. Chem. Soc., 1929, v. 51, p. 1790.
138. Sah P. T. Sci. Rep. Natl. Tsing. Univ., 1934, v. A2, p. 227.
139. Buch I. S., Ferry C. W. J. Amer. Chem. Soc., 1936, v. 58, p. 854.
140. Краснов В. А., Печенин А. Г., Горшкова В. К. Хим. и хим. технол. Томск, ГУ, 1973, с. 298.
141. Глебова Е. В., Вицинская Т. П. Нефтехимия, 1976, т. 16, с. 614.
142. Boivin I. L., Boivin P. A. Canad. J. Chem., 1951, v. 29, p. 478.
143. Ratz H., Reuschubach L., Elsner H. Пат. ФРГ 946984 (1956); С. А., 1959, v. 53, 7023.
144. Simons I. K. Пат. США 2673859 (1954); С. А., 1955, v. 49, 4015.
145. Schlatter R. Пат. США 3161677 (1964); С. А., 1965, v. 62, 7649.
146. Harvey M. T., Caplan S. Пат. США 2247495 (1941); С. А., 1941, v. 35, 6267.
147. Brown H. C. Пат. США 2548585 (1951); С. А., 1951, v. 45, 8037.
148. Кулиев А. М., Абдинова А. Б. Уч. записки Азерб. ун-та, 1958, т. 5, с. 47.
149. Ambelang I. C., Massie G. Пат. США 2849488 (1958); С. А., 1959, v. 53, 3069.
150. Massie G. M. Пат. США 2848485 (1958); С. А., 1959, v. 53, 3069.
151. Albert H. E. Пат. США 2822390 (1958); С. А., 1958, v. 52, 10164.
152. Абдинова А. Б. Дис. на соискание уч. степ. канд. хим. наук. Баку: Азерб. ГУ, 1958, с. 160.
153. Кулиев А. М., Зейналова Г. А., Абдинова А. Б. Азерб. хим. ж., 1959, т. 2, с. 29.
154. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. М.: Химия, 1972, с. 360.
155. Pochwalski I., Zowall H. Roczn. chem., 1959, t. 33, S. 661.
156. Tsuji J., Iwamoto N. Chem. Commun., 1966, p. 380.
157. Tsuda T., Isegawa Y., Saegusa T. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 2670.
158. Нефедов Б. К., Сергеева Н. С., Эйдус Я. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 349.
159. Noboru S., Kiyeshi K. Chem. Scz., 1975, v. 8, p. 109.
160. Цуцуми С., Сонота Н. Яп. пат. 15-9734 (1976); РЖХим, 1977, 13Н135.
161. Цуцуми С., Сонота Н. Яп. пат. 50-6455 (1975); РЖХим, 1976, 2Н75.
162. Calderazzo F. Пат. США 3316297 (1967); РЖХим, 1968, 14Н110.
163. Шелудяков Ю. Л. Дис. на соискание уч. степ. канд. хим. наук. Алма-Ата: Алм. ГУ, 1980, с. 157.

164. Розенталь И., Вендер И. В кн.: Органические синтезы через карбонилы металлов, т. 1. М.: Мир, 1970, с. 348.
165. Kambé N., Kondo K., Ishii H., Murai Sh., Sonoda N. *Angew. Chem.*, 1979, в. 91, S. 582.
166. Нефедов Б. К., Петухов В. А., Эйдус Я. Т. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1973, с. 2705.
167. Слинкин А. А., Нефедов Б. К., Кучеров А. В. *Там же*, 1973, с. 2163.
168. Нефедов Б. К., Слинкин А. А., Кучеров А. В. *Там же*, 1974, с. 2044.
169. Хиротоми О., Ямада М., Марцу Я. Яп. пат. 51-30209 (1976); РЖХим, 1977, 13Н66.
170. Dombek B. D., Angelici R. J. *J. Catal.*, 1977, в. 48, р. 433.
171. Galderazzo F. *Inorg. Chem.*, 1965, в. 4, р. 293.
172. Алиев Я. Ю., Романова И. Б., Фрейдлин Л. Х. Узб. хим. ж., 1961, с. 54.
173. Franz R. A., Applegath F. *J. Org. Chem.*, 1961, в. 26, р. 3304.
174. Franz R. A., Applegath F., Morris F. V., Biaocci F. *Ibid.*, 1961, в. 26, р. 3306.
175. Franz R. A., Applegath F., Morris F. V., Biaocci F. *Ibid.*, 1961, в. 26, р. 3309.
176. Sonoda N., Yasuhara T., Kondo K., Ieda T., Tsutsumi S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, в. 93, р. 6344.
177. Kondo K., Yokoyama S., Miuoshi N., Murai S., Sonoda N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1979, в. 18, р. 672.
178. Kondo K., Yokoyama S., Miyoshi N., Murai Sh., Sonoda N. *Ibid.*, 1979, в. 18, р. 692.
179. Brackman W. *Disc. Farad. Soc.*, 1968, в. 46, р. 122.
180. Bruce M. *J. Organomet. Chem.*, 1972, в. 44, р. 209.
181. Dieck H. A., Laine R. M., Heck R. F. *J. Org. Chem.*, 1975, в. 40, р. 2819.
182. Olin I. F., Ide G. Пат. США 2276696 (1942); С. А., 1949, в. 36, 4519.
183. Buckley G. P., Ray N. H. Пат. Великобритании 622295 (1949); С. А., 1950, в. 44, 3524.
184. Пат. Великобритании 750549 (1956); С. А., 1957, в. 51, 2855.
185. Hagashi T., Kigama M. *Nat. Sci. Rept. Oehanomizu Univ. (Tokyo)*, 1951, в. 2, р. 79; С. А., 1954, в. 48, 1274.
186. Noboru Y., Fukuij H., Tadao I. *Tetrahedron Letters*, 1974, р. 1191.
187. Ямадзаки Н., Хичиси Ф. Яп. заявка 51-86420 (1976); РЖХим, 1977, 23Н150.
188. Hoftman A. W. *Ber.*, 1881, в. 14, S. 2725.
189. Hoftman A. W. *Ibid.*, 1882, в. 15, S. 752.
190. Мельников Н. Н., Швецова-Шиловская Н. Д., Лебедева Э. И. Ж. общ. химии, 1962, т. 32, с. 3957.
191. Мельников Н. Н. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1473.
192. Пестициды и регуляторы роста растений. Рекомендательный библиографический указатель. Рига: гос. библиотека Латв. ССР им. Виляса Дациса, 1980, с. 28.
193. Fujita F., Kishida H., Itaya N., Takemoto K. (1981); РЖХим, 1982, 204171.
194. Singer M. S. Пат. США 4273572 (1982); РЖХим, 1982, 50456П.
195. Albrecht K., Frensch H. Заявка ФРГ 2924403 (1980); РЖХим, 1981, 240506.
196. Andriska V., Ivanov J. Пат. ВНР 172277 (1979); РЖХим, 1981, 80331.
197. Scholten A. H. T., de Vos B. J., Lawrence J. F., Brinkman U. A. Th., Emi R. W. *Anal. Letters*, 1980, в. A13, р. 1235.
198. Hamim Ph. C., Olin J. F. Пат. США 4242122 (1980); РЖХим, 1981, 150333.
199. Thieme H., Kurzlin D. U. *Pharmazie*, 1981, в. 36, S. 304.
200. Такэмацу Т., Икэсида И., Курихара Т. Яп. заявка 55-115806 (1980); РЖХим, 1981, 220415.
201. Курихара Т., Такэтоми Г., Омаэ Х. Яп. заявка 55-118404 (1980); РЖХим, 1981, 22O416.
202. Курихара Т., Такэтоми Г., Омаэ Х. Яп. заявка 55-118405 (1980); РЖХим, 1981, 22O43.
203. Кисида Х., Фудзита Ф., Итая Н., Такэмото К. Яп. заявка 55-94340 (1980); РЖХим, 1981, 21O3558.
204. Schmidt R. R., Förster H. Заявка ФРГ 29045636 (1980); РЖХим, 1981, 14O337.
205. Уэмуро Д., Хамамото Т., Курода Н., Халис С. Яп. заявка 55-53239 (1980); РЖХим, 1981, 20O389.
206. Ohnata H., Takada S., Watanabe Y., Tamura J., Iwao T. Пат. США 4255183 (1981); РЖХим, 1981, 22O403.
207. Никифоров К. В., Гурылев Э. А., Латыков З. Я., Антохина Л. А. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 710.
208. Schwer J. F., Eaton B. J. Пат. Великобритании 1584430 (1981); РЖХим, 1981, 17O346.
209. Gross B. Пат. США 4046797 (1977); С. А., 1977, в. 87, 167779.
210. Varkonda St., Konecny V., Holicova O., Ganer St. Авт. свид. ЧССР 184102 (1980); РЖХим, 1981, 18O390.
211. Давлатян В. В., Аванян А. Г., Амбарцумян Э. Н., Оганесян А. Г., Гюльбудагян Л. Л. Авт. свид. СССР 743996 (1980); РЖХим, 1981, 11O353.
212. Siemer S. R. Пат. США 4239526 (1980); РЖХим, 1981, 15O343.
213. Velsicol Chem. Corp. Ирл. пат. 42185 (1980); РЖХим, 1981, 15O339.
214. Tenne F. D. Пат. США 4221816 (1980); РЖХим, 1981, 10O338.
215. Tenne R. R. Пат. США 4221817 (1980); РЖХим, 1981, 10O339.
216. Ison R. R. Пат. Великобритании 1575386 (1980); РЖХим, 1981, 9Н185.
217. Tailor J. L. Пат. США 4243680 (1981); РЖХим, 1981, 15O285.
218. Ramrakhyani A. K., Khukla R. S. *J. Indian Chem. Soc.*, 1980, в. 57, р. 856.
219. Върбанова С. И., Иванов И. Х. Авт. свид. НРБ 22908 (1979); РЖХим, 1981, 15O80.
220. Медовар А. М., Моложанова Е. Г., Сова Р. Е. Пестициды и окружающая среда.

Методические указания в помощь лекторам. М.: ЦНИИСП Минздрав СССР, 1982, с. 47.

221. Кретов А. Е., Бородавко Н. Д. Авт. свид. СССР 180183 (1966); Бюл. изобр., 1966, № 7.
222. Кретов А. Е., Бородавко Н. Д. Авт. свид. СССР 180185 (1966); Бюл. изобр., 1966, № 7.
223. Румянцева Л. Т., Давидян Г. Г., Несинов Е. П. Физиологически активные вещества, 1976, т. 8, с. 72.
224. Фурсенко И. В., Илларионов В. В., Соболева Д. А., Комолкина Н. Ю., Герасимович Л. Л. Авт. свид. СССР 739402 (1980); Бюл. изобр., 1981, № 4.
225. Conrow R. B., Bernstein S. Пат. США 4229584 (1980); РЖХим, 1981, 17O53.
226. Buck J. S., Jort A. M., De Beer E. J., Ferry C. W. J. Pharmacol., 1937, v. 60, p. 369.
227. Lazarova M. B. Inst. Fiziol. Bulg. Akad. Nauk, 1973, t. 15, c. 193; С. А., 1974, v. 81, 145726Y.
228. Kiwada H., Takami K., Kato Y. Chem. and Pharm. Bull., 1980, v. 28, p. 1351.
229. Roeda D., Westera G. J. Labelled Compounds and Radiopharm., 1981, v. 18, p. 11.
230. Horowski R., Kehr W., Sauer G., Eder U. Заявка ФРГ 2924102 (1980); РЖХим, 1981, 21O163.
231. Печенкин А. Г., Бугаева Л. И., Горшкова В. К. Синтез и исследование N,N'-замещенных мочевин. Материалы IV научной конф. Томского отд. ВХО им. Д. И. Менделеева. Томск: ГУ, 1973, с. 203.
232. Smith L. H. Пат. ФРГ 2229242 (1973); С. А., 1973, v. 78, 71716.
233. Verbuta A., Filipovici C., Herduc D., Fululica L. Пат. CPP 72360 (1980); РЖХим, 1981, 14O179.
234. Цудзирава К., Одзэки М., Араи Й. Яп. заявка 55-100397 (1980); РЖХим, 1981, 23O10.
235. Логидзе Д. Р., Кердикошили Э. И., Турикян Н. Г. О синтезе некоторых новых аралкилнитромочевин. Тезисы IV Всесоюзн. симп. Канцерогенные N-нитрозосоединения и их предшественники — образование и определение в окружающей среде. Таллин: Таллин. ГУ, 1981, с. 44.
236. Цудзихара К., Осэки М., Араи Й. Яп. заявка 55-31031 (1980); РЖХим, 1981, 9O5.
237. Suami T. Пат. США 4220643 (1980); РЖХим, 1981, 7O11.
238. Осэки М., Аром И. Яп. заявка 55-105184 (1980); РЖХим, 1981, 7O12.
239. Lown J. W., Chauhan Sh. M. S. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 401.
240. Crider A. M., Lamey R., Floss H. G., Cassady J. M., Brander W. J. J. Med. Chem., 1980, v. 23, p. 848.
241. Lown J. W., Joshua A. V., McLaughlin L. W. Ibid., 1980, v. 23, p. 798.
242. Lown J. W., Joshua A. K., McLaughlin L. W. Ibid., 1980, v. 23, p. 798.
243. Holland G. F. Пат. США 4252957 (1980); РЖХим, 1981, 23O118.
244. Ward T. J., Archibald J. L. Пат. Великобритании 1586817 (1980); РЖХим, 1981, 23O118.
245. Diamond J., Zalips J. Пат. США 4216230 (1980); РЖХим, 1981, 5O68.
246. Ward T. J. Пат. Великобритании 15730066 (1980); РЖХим, 1981, 6O83.
247. Rasmussen Ch. R. Пат. США 4229462 (1980); РЖХим, 1981, 14O79.
248. Douglas G. H. Пат. США 42206558 (1980); РЖХим, 1981, 8O64.
249. Weib B., Dürr H., Haas H. J. Angew. Chem., 1980, B. 92, S. 647.
250. Кисима С., Ямада К., Инаси Ю., Тасима Т., Като Й., Номура К. Яп. заявка 55-20713 (1980); РЖХим, 1981, 4O6.
251. Diamond J., Zalipsky J. Пат. США 4216229 (1980); РЖХим, 1981, 5O69.
252. Diamond J., Doiglas G. Пат. США 4204000 (1980); РЖХим, 1981, 4O59.
253. Bothoer W. A. Пат. США 4241072 (1980); РЖХим, 1981, 15O77.
254. Bothoer W. A. Пат. США 425121 (1980); РЖХим, 1981, 14O97.
255. Hoppe U. Шведский пат. 353533 (1973); РЖХим, 1974, 1P521.
256. Bernstein S. Пат. США 4216164 (1980); РЖХим, 1981, 4O57.
257. Ramrakhyani A. K., Kumar P. J. Indian Chem. Soc., 1980, v. 57, p. 449.
258. Muth K., Aumüller W., Weber H., Weyer R., Schmitt F. H. Авт. свид. ЧССР 161703-161705 (1975); РЖХим, 1977, 15O61-15O63.
259. Initiaz H. M., Nasir M. Indian J. Pharm., 1977, v. 39, p. 47.
260. Horalek M., Sladký G., Kamis J. Авт. свид. ЧССР 184359 (1980); РЖХим, 1981, 16H224.
261. Сирадзаки Т., Иидзука Ю., Ямада Я. Яп. заявка 55-99966 (1980); РЖХим, 1981, 22H214.
262. Calopassis G., Bugant A., Estradier F. Пат. США 3953508 (1976); С. А., 1976, v. 85, 79697.
263. Rickard C. E. F., Woppard D. Austral. J. Chem., 1980, v. 33, p. 1161; РЖХим, 1981, 4B446.
264. Juhrs D. G., Inoue K. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1980, v. 42, p. 1376; РЖХим, 1981, 5B30.
265. Oclare J., Dupont L., Didebergo J. Indian J. Chem., 1979, v. A17, p. 476; РЖХим, 1981, 5B651.
266. Paul R. C., Mohini C., Gupta P. K., Chadha S. L. Ibid., 1979, A17, p. 476; РЖХим, 1981, 4B101.
267. Pandey B. D., Rupainwar O. C. Curr. Sci. India, 1980, v. 49, p. 336; РЖХим, 1981, 4B108.
268. Abate L., Castelli F., Siracusa G. Thermochem. Acta, 1980, v. 41, p. 87; РЖХим, 1981, 4B102.

269. Woezz O., Block U., Fisher R., Rotermund G. W. Пат. ФРГ 2844962 (1980); РЖХим, 1981, 6Н73.
270. Rechberger P. Z. Phys. Chem. (BRD), 1980, v. 122, p. 15.
271. Giesselman G., Schreyer G., Weigert W. Заявка ФРГ 2065155 (1975); РЖХим, 1976, 3Л61.
272. Küster E., Dahmen K., Barthell E. Заявка ФРГ 2856384 (1980); РЖХим, 1981, 8Н58.
273. Christensen G. Progr. Org. Coat., 1980, v. 8, p. 211.
274. Küster E., Dahmen K., Barthell E. Заявка ФРГ 2857432 (1980); РЖХим, 1981, 11C309.
275. Борисов Г., Тагиев Е., Алиминова Х. Тез. докл. VIII Междунар. микросимп. по поликонденсации. Алма-Ата, 1981. Алма-Ата ГУ, 1981, с. 157.
276. Мельников Н. Н., Баскаков Ю. А. Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М.: Госхимиздат, 1962, с. 723.
277. Saburo K., Josho K., Katsutoshi O., Shinji A. Kogyo Kagaku Zasshi, 1961, v. 64, p. 1592; С. А., 1961, v. 57, 2072.
278. Hill E. F., De Pree D. O. Пат. США 2683083 (1954); С. А., 1954, v. 48, 12797.
279. Hill E. F., De Pree D. O. Пат. США 2683172 (1954); С. А., 1955, ц. 49, 9034.
280. Hill E. F., De Pree D. O. Пат. США 2785965 (1957); С. А., 1957, v. 51, 13381.
281. Эксплуатационные свойства реактивных топлив при повышенных температурах. Сб. статей. М.: ГОСИНТИ, 1959. 109 с.
282. Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Глебова Е. В. Авт. свид. СССР 522684 (1976); Бюл. изобр., 1977, № 33.
283. Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Глебова Е. В. Авт. свид. СССР 534449 (1976); Бюл. изобр., 1976, № 41.
284. Глебова Е. В., Сергиенко О. Д., Вишнякова Т. П. Нефтепереработка и нефтехимия, 1978, № 12, с. 11.
285. Вишнякова Т. П., Терехин С. Н. Там же, 1980, № 2, с. 24.
286. Гутников Л. П., Вишнякова Т. П. Химия и технология топлив и масел, 1981, т. 9, с. 23.
287. Breith A. E., Fields E. K. Пат. США 2772148 (1956); С. А., 1957, v. 51, 3986.
288. Бебих Г. Ф., Чуршуков Ю. Н., Сакодынская Т. П., Чайрохина Ю. Н., Шехтер Ю. Н. XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Реф. докл. М.: Наука, 1974, т. 2, с. 375.
289. Бугай Б. И., Шехтер Ю. Н. Нефтепереработка и нефтехимия, 1981, № 1, с. 16.
290. Coran A. I., Vinegard B. D. Пат. США 3677726 (1972); РЖХим, 1973, 50215.
291. Newman S. R., Yamamoto R. I., Von Allen R. W. Пат. США 3762889 (1973); С. А., 1974, v. 80, 17290.
292. Braithwaite C. H., Martin G. A., Sulton R. E. Пат. США 2657984 (1953); С. А., 1954, v. 48, 2361.
293. Юречко В. В., Лебедев В. Н., Вишнякова Т. П. Авт. свид. СССР 541845 (1977); Бюл. изобр., 1977, № 1.
294. Искава С., Вада М. Яп. заявка 55-160022 (1981); РЖХим, 1982, 2Т622.
295. Сорокин М. Ф., Гершанова Э. Л., Трубникова Н. А., Горюнова Т. А. Использование замещенных мочевин в качестве отвердителей эпоксидных олигомеров. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1981, Деп. ВИНИТИ № 5440-81; РЖХим, 1982, 4Т600.
296. Тобукоро К., Кониси С. Яп. заявка 55-71718 (1980); РЖХим, 1981, 22Т136.
297. Buse H. W. Ind. Eng. Chem., 1967, v. 4, p. 243.
298. Downey P. M. Пат. США 2781330 (1957); С. А., 1957, v. 51, 7754.
299. Beaver D. I., Stoffel P. J. Пат. США 2766219 (1956); С. А., 1957, v. 51, 4042.
300. Hindco D. Яп. пат. 74-3480 (1973); С. А., 1975, v. 82, 59819.
301. Ито М., Мицдзава Я., Утида Т., Мори С., Матоями К. Яп. пат. 47-29575 (1972); РЖХим, 1974, 1С411.
302. Жевронайте Б. П., Угинченс Р. П. Авт. свид. СССР 685672 (1979); Бюл. изобр., 1979, № 34.
303. Cojocaru C., Balaceanu A., Lozan S. Пат. CPP 63827 (1978); РЖХим, 1979, 22Т714.
304. Яп. заявка 75-121175 (1975); С. А., 1976, v. 84, 45307.
305. Кулешов В. П., Архиреев В. П., Тейтельбаум Б. Я. Высокомол. соед., 1978, т. 20, Б, с. 747.
306. Иман Ц., Сисядо И., Сирода К. Яп. заявка 53-29351 (1978); РЖХим, 1979, 19Т166.
307. Хиротоми О., Ямада М., Маруц Я. Яп. пат. 51-39203 (1976); РЖХим, 1977, 13Н66.
308. Brewster P. W. Пат. США 3897456 (1975); РЖХим, 1976, 11Н83.
309. Varghese J., Pasad D. M., Malaviya S. R. Colourage, 1981, v. 28, p. 3.
310. Deiner H., Hoffstetter H., Bernheim W. Пат. ФРГ 2127766 (1976); РЖХим, 1977, 14Т912.
311. Marcinski M., Kowalska E. Prz. wlók, 1980, t. 34, s. 547; РЖХим, 1981, 7Т63.
312. Исидаэки М., Ямамото К., Иваса Х. Яп. заявка 55-80522 (1981); РЖХим, 1982, 2Т691.
313. Shigeokatsu I., Kogi K., Minaru M. Яп. пат. 72-29973 (1972); С. А., 1972, v. 78, 17486.
314. Яко Я., Мацуфудзи Х., Харута М., Санэда Т., Ота Н. Яп. заявка 55-71768 (1980); РЖХим, 1981, 22Т640.

Московский институт  
нефтехимической и газовой промышленности  
им. И. М. Губкина