

УДК 547.196.6:541.6

## N-ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННЫЕ КАРБОДИИМИДЫ

© 1992 г.

Вовк М.В., Самарай Л.И.

В обзоре систематизированы и обобщены данные по синтезу, физическим и химическим свойствам N-ацил-, N-сульфонил-, N-фосфорил- и N-алкенилкарбодиимидов.

Библиография — 90 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение .....	548
II. Синтез N-функциональнозамещенных карбодиимидов .....	548
III. Физические и химические свойства .....	556

## I. ВВЕДЕНИЕ

Органические карбодиимиды — один из наиболее важных типов ненасыщенных соединений с кумулированной системой связи. Будучи высокореакционноспособными соединениями, они являются базовыми объектами органического синтеза; кроме того, обладают целым рядом практически полезных свойств. Интенсивное развитие химии карбодиимидов со времени открытия Вейтом [1] в 1874 г. первых представителей этого класса соединений достаточно полно систематизировано и отражено в ряде обзоров [2—5], в которых главное внимание уделено алкил- и арилкарбодиимидам. Наряду с этим можно выделить типы карбодиимидов, которые содержат в молекуле функциональные заместители (например,  $RC(O)$ ,  $RSO_2$ ,  $R_2P(O)$ ,  $R_2C=CR$ ,  $R_3Si$  и др.) и по этой причине обладают комплексом специфических свойств, не характерных для незамещенных аналогов. Большинство работ, посвященных исследованию таких типов соединений появились в последние 20—25 лет и их результаты, за исключением N-силилированных карбодиимидов [6], не обобщены.

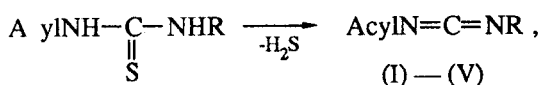
В ряду N-замещенных карбодиимидов наиболее распространенными и изученными к настоящему времени являются N-ацил-, N-сульфонил-, N-фосфорил-, N-алкенилкарбодиимиды.

В настоящем обзоре систематически рассмотрены синтез и свойства вышеназванных типов N-функциональнозамещенных карбодиимидов.

## II. СИНТЕЗ N-ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННЫХ КАРБОДИИМИДОВ

## 1. N-Ацил(тиоацил, имидоил)карбодиимиды

Большинство соединений данного типа получено методами, которые применялись для синтеза незамещенных алкил- и арилкарбодиимидов [4]. Из них прежде всего следует отметить способ дегидросульфирования соответствующих тиомочевин [7—13].



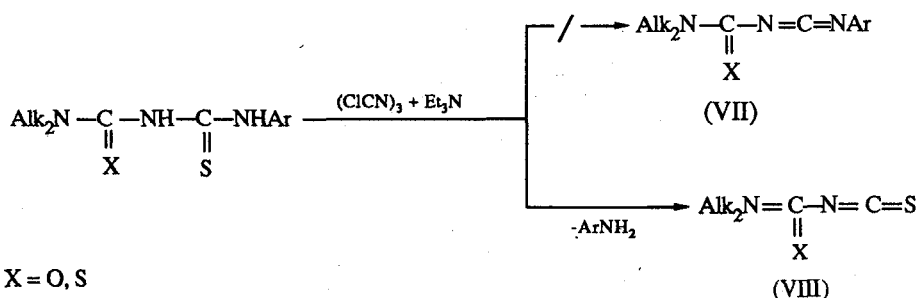
R = Alk, Ar.

N-Ацил(тиоацил, имидоил)карбодиимиды,  $\text{AcylN}=\text{C}=\text{NR}$  (I)—(V)

Соединения	Acyl	Дегидросульфидирующий агент	Выход, %	Ссылки
(I)	$\text{AlkC(O)}$	$\text{HgO}$ $\text{NaClO}$	60—90 см*	[7] [7]
(II)	$\text{AlkOC(O)}$	$\text{HgO}$ $\text{COCl}_2 + \text{Et}_3\text{N}$	37—45 см*	[8] [8]
(III)	$\text{Alk}_2\text{NC(O)}$	$(\text{ClCN})_3 + \text{Et}_3\text{N}$	53—91	[9]
(IV)	$\text{Ar}_2\text{NC(S)}$	$(\text{ClCN})_3 + \text{Et}_3\text{N}$	72—88	[10]
(V)	$\text{ArC(=NAr)}$	$(\text{ClCN})_3 + \text{Et}_3\text{N}$ $\text{Ph}_3\text{P} + \text{Et}_3\text{N} + \text{I}_2$	72—82 86—95	[11, 12] [13]

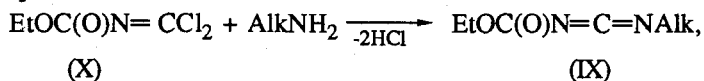
\*Литературные данные о выходах отсутствуют.

Выходы карбодиимидов (I)—(V) (таблица) в зависимости от природы тиомочевины, дегидросульфидирующего агента и условий реакции колеблются в широких пределах. При использовании желтого оксида ртути, оксида свинца (II) или гипохлорита натрия реакцию проводят в кипящих растворах бензола, ацетона или хлористого метилена. Такие условия, однако, оказались непригодными для получения склонных к димеризации при повышенных температурах карбамоил-, тиокарбамоил- и имидоилкарбодиимидов типа (III)—(V). Для их синтеза предпочтительным оказалось использование в качестве дегидросульфидирующего агента цианурхлорида в присутствии триэтиламина, поскольку реакция осуществляется с заметной скоростью при  $0^\circ\text{C}$  и побочные продукты не мешают выделению целевых соединений. Однако получить данным способом N-(тио)карбамоил-N'-арилкарбодиимиды (VI) не удастся, поскольку в случае (тио)биуретов (VII) происходит отщепление амина и образование изотиоцианатов (VIII) [9].



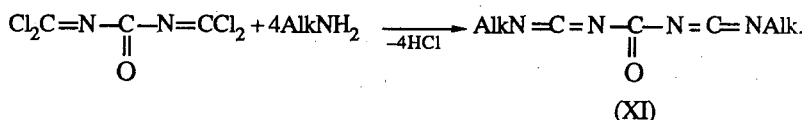
К другим мягким дегидросульфидирующим агентам, которые применяются для получения ацилкарбодиимидов, следует отнести бензамид ртути, а также системы диэтилазодикарбоксилат—трифенилфосфин и азодибензоил—трифенилфосфин [14].

Для синтеза ряда N-этоксикарбонил-N'-алкилкарбодиимидов (IX), являющихся гетероаналогами широко применяемого в химии гетероциклических соединений этоксикарбонилизотиоцианата [15], предложен простой метод, основанный на реакции этоксикарбонилиминофосгена (X) со стерически затрудненными первичными аминами [16].

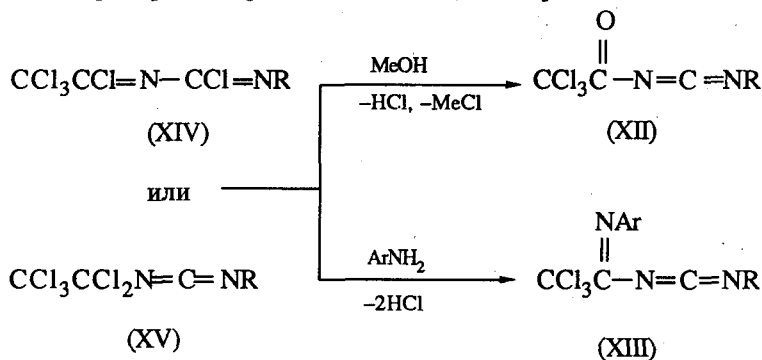


$\text{Alk}$  = *изо*-Pr, *изо*-Bu; *трет*-Bu, цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ .

Описано также и применение подобной реакции для получения гетероаналогов карбонилдиизоцианата — карбонилдикарбодиимидов (XI) [17].

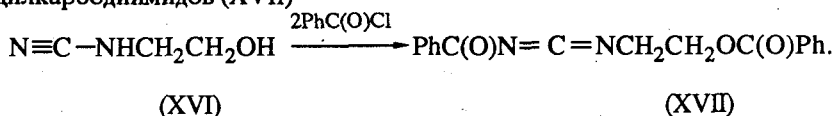


Недавно [18] показано, что удобным методом синтеза ацилкарбодиимидов (XII) и имидоилкарбодиимидов (XIII) является реакция дихлордиазиленов (XIV) или изомерных им перхлорэтилкарбодиимидов (XV) со спиртами и аминами.

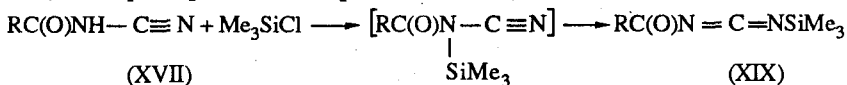


R = *изо*-Pr, Ph, 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.

Для получения ряда N-ацилкарбодиимидов нашла распространение реакция ацилирования монозамещенных цианамидов. Так, Фромм с соавт. в 1922 г. [19] при обработке цианамид (XVI) хлористым бензоилом получил первый представитель N-ацилкарбодиимидов (XVII)

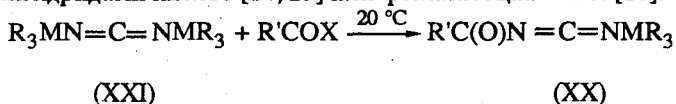


Позже приведенная реакция получила свое развитие в работах [20, 21]. Предполагается, что в превращениях такого рода имеет место первоначальное образование ацилцианамидов с их последующей изомеризацией в карбодиимиды. Такое предположение подтверждается на примере реакции силилирования ацилцианамидов (XVIII), которая приводит к карбодиимидам (XIX) [22, 23].



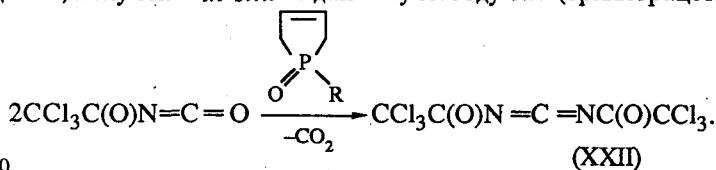
R = MeO, EtO.

N-Ацил-N'-силил(станил)карбодиимиды (XX) образуются с хорошим выходом при ацилировании элементоорганических карбодиимидов (XXI) ангидридами и галогенангидридами кислот [24, 25] или фенилизоцианатом [26].

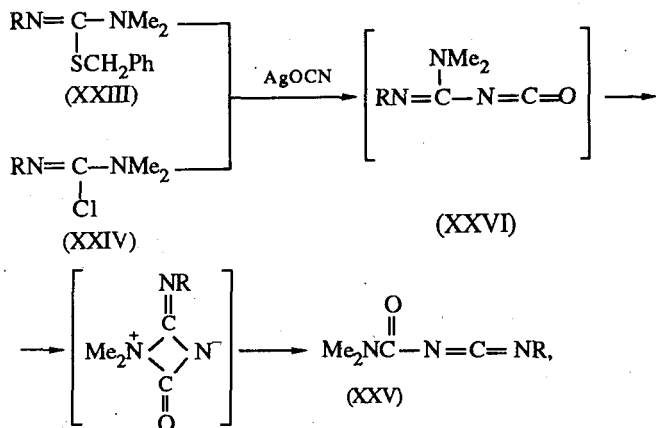


R<sub>3</sub>M = Me<sub>3</sub>Si, Bu<sub>3</sub>Sn; R' = Me, CF<sub>3</sub>, Ph; X = Cl, MeC(O)O.

Низкая термическая стабильность N-ацилкарбодиимидов не позволяет использовать для их получения широко применяемый в синтезе диарилкарбодиимидов метод каталитического декарбоксилирования изоцианатов [27]. Авторами работы [28] описано, однако, получение *in situ* по данному методу бис-(трихлорацетил)карбодиимид (XXII).

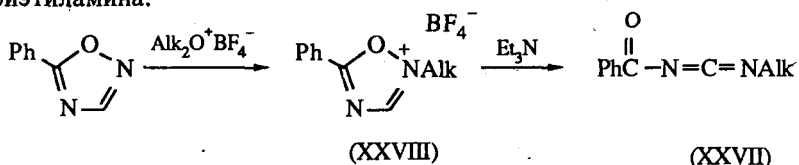


При взаимодействии эфира изотиомочевинины (XXIII) или хлорформамидина (XXIV) с цианатом серебра образуется N-карбамоилкарбодиимид (XXV) [9]. При этом изомеризация изоцианатоформамидина (XXVI) происходит по четырехцентровому механизму. Подобный процесс ранее [29] наблюдался при обратной изомеризации в системе ацилизотиоцианат—тиоацилизотиоцианат.

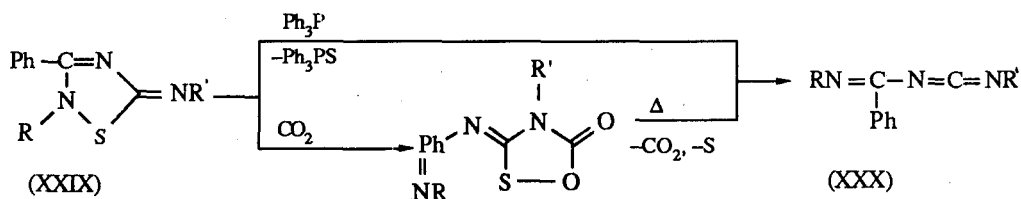


R = *m*pe<sub>m</sub>-Bu.

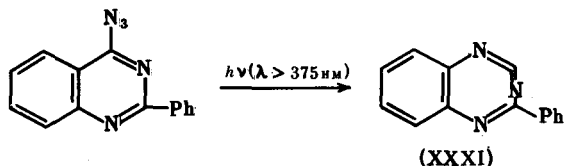
Циммерман и Олофсон [30] предложили оригинальный метод синтеза карбодиимидов (XXVII) разложением оксадиазолиниевых солей (XXVIII) под действием триэтиламина.



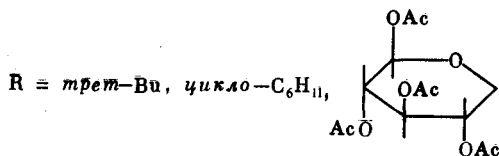
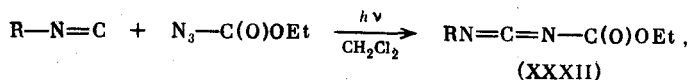
Другие пятичленные гетероциклы, например, тиадиазолины (XXIX) могут превращаться в имидоилкарбодиимиды (XXX) под действием трифенилфосфина [13] или диоксида углерода [31].



Циклический имидоилкарбодиимид (XXXI) удалось зафиксировать только спектроскопически как продукт фотохимического разложения азидохинолина в аргонной матрице при 10 K [32]

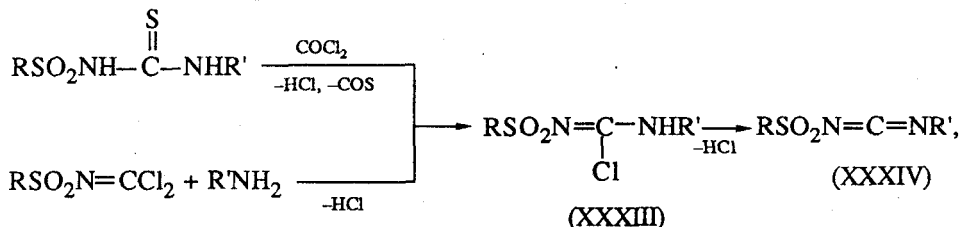


В свою очередь, проведение процесса фотохимического разложения этилового эфира азидоугольной кислоты в присутствии изонитрилов приводит с высокими выходами к ацилкарбодиимидам (XXXII) [33].



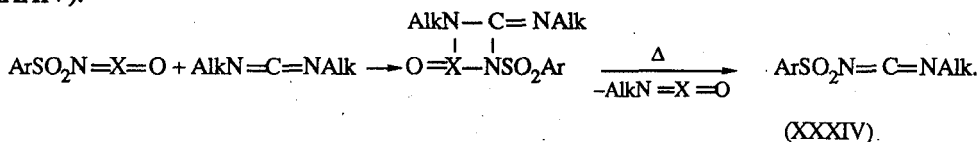
## 2. N-Сульфонилкарбодиимиды

Первые представители названных соединений были получены Ульрихом и соавт. [34—39] при фосгенировании N-сульфонилтиомочевин в кипящих растворах толуола или хлорбензола. Реакция протекает через промежуточное образование хлорформамидинов (XXXIII), дегидрохлорирование которых приводит к карбодиимидам (XXXIV) [40—42]. Хлорформамидины (XXXIV) являются также промежуточными продуктами взаимодействия N-сульфонилиминофосгенов с первичными аминами [43—47].



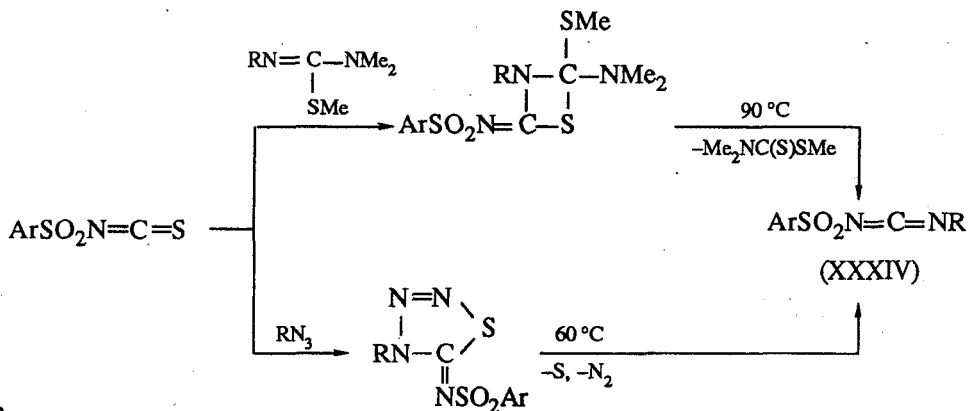
R, R' = Alk, Ar.

Заслуживает внимания и синтез сульфонилкарбодиимидов, основанный на перегетерокумулировании других типов сульфонилгетерокумуленов. Как правило, в процессах такого рода имеет место первоначальное образование продуктов циклоприсоединения с их последующим распадом при повышенных температурах. Например, при взаимодействии арилсульфонилизоцианатов [48—50] или N-сульфинилсульфамидов [51] с N,N'-диалкилкарбодиимидами с высоким выходом образуются карбодиимиды (XXXIV).

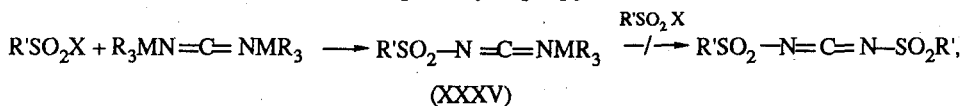


X = C, S

Для подобного превращения сульфонилизотиоцианатов использованы их реакции с эфирами изотиомочевин [52] или азидами [53, 54].

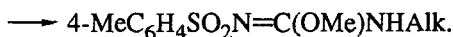
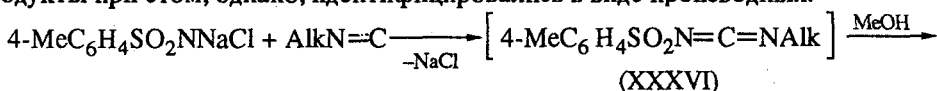


Для синтеза сульфонилкарбодиимидов типа (XXXV) разработан метод сульфонилирования элементоорганических карбодиимидов сульфонилхлоридами [55, 56]. Получить симметричные бис-(N-сульфонил) карбодиимиды действием второго моля  $\text{RSO}_2\text{X}$  не удастся, что, по-видимому, обусловлено дезактивацией связи  $\text{M}-\text{N}$  в соединениях (XXXV) сильноакцепторной сульфогруппой.



$\text{X} = \text{Cl}, \text{NCO}; \text{R}_3\text{M} = \text{Me}_3\text{Si}, \text{Bu}_3\text{Sn}, \text{Et}_3\text{Ge}$

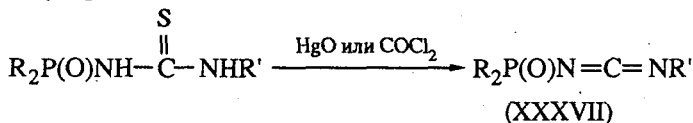
В работе [58] показана возможность синтеза N-сульфонилкарбодиимидов (XXXVI) по схеме  $\text{N} + \text{CN} \rightarrow \text{NCN}$ , например, из хлорамина Т и алкилизонитрилов. Целевые продукты при этом, однако, идентифицировались в виде производных.



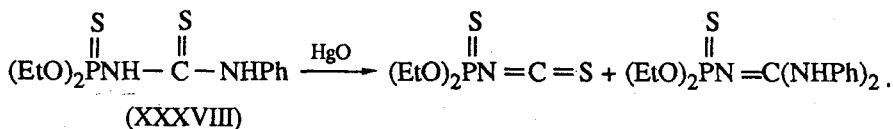
### 3. N-Фосфорилкарбодиимиды

По сравнению с N-ацил- и N-сульфонилкарбодиимидами данный тип соединений обладает меньшей устойчивостью, что связано с их склонностью к диспропорционированию и самопроизвольной полимеризации.

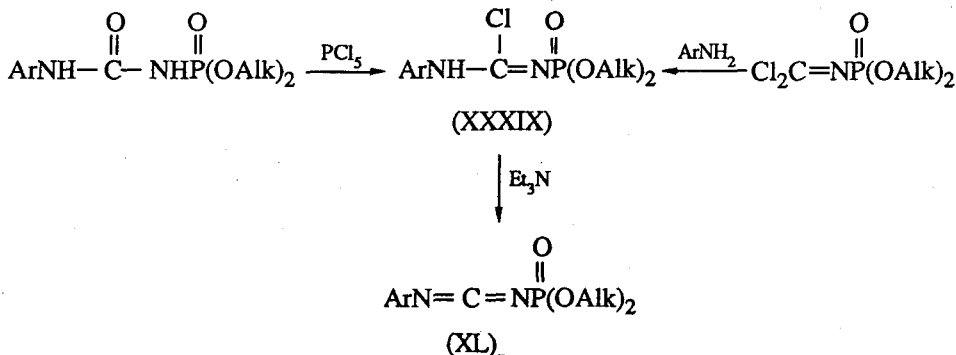
Описан [59] синтез ряда N-фосфорилированных карбодиимидов (XXXVII) элиминированием сероводорода из тиомочевин оксидом ртути или фосгеном в присутствии молекулярных сит.



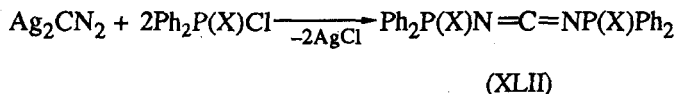
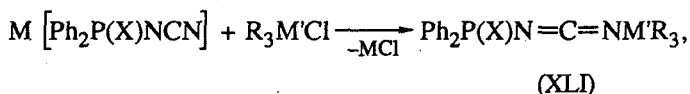
В случае тиофосфорилтиомочевины (XXXVIII) реакция протекает сложнее и сопровождается образованием тиофосфорилизотиоцианата и тиофосфорилуанидина [60].



Дегидрохлорирование фосфорилированных формамидинов (XXXIX), полученных из фосфорилированных мочевины или действием первичных аминов на иминофосгены, приводит с высоким выходом к N-фосфорил-N'-арилкарбодиимидам (XL) [61].



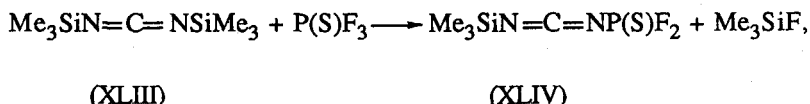
Удобным методом синтеза N-фосфорилкарбодиимидов (XLI) и (XLII) является реакция органометаллирования солей фосфорилированных цианамидов [62] или же фосфорилирование солей цианамидов хлорангидридами кислот фосфора [63—65].



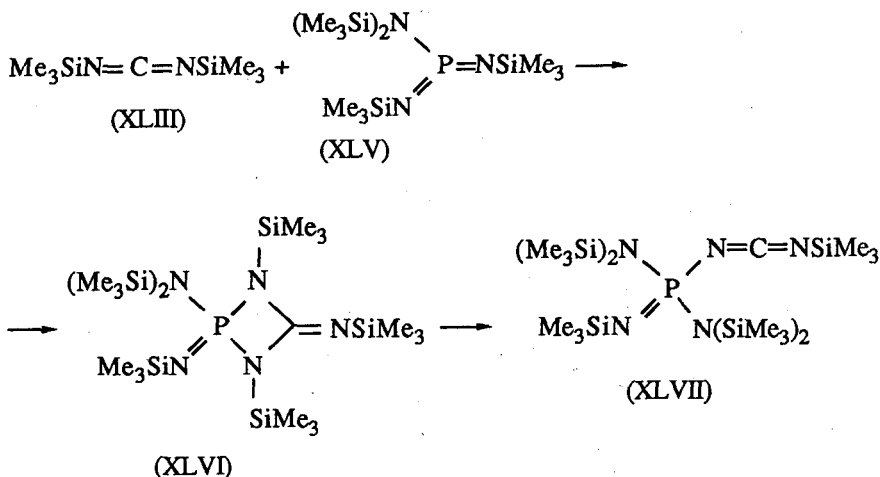
$M = Na, Ag$ ;  $X = O, S$ ;  $R_3M' = Ph_3Si, Ph_3Sn, Ph_3Pb, Me_3Sn$ .

При использовании в данной реакции дифенилгалогенфосфинов [63] целевые карбодиимиды выделяются в виде аддуктов строения  $Ph_2P-N=C=N-PPh_2 \cdot AgHal \cdot$  растворитель.

Замена триметилсилильной группировки в карбодиимиде (XLIII) на фосфорильную, тиофосфорильную или иминофосфорильную группы реализуется только в жестких условиях [66—68]. Например, дифтортиофосфорилтриметилсилкарбодиимид (XLIV) получается с выходом 35% при длительном (50 ч) нагревании реагентов при 140—150°C [66].

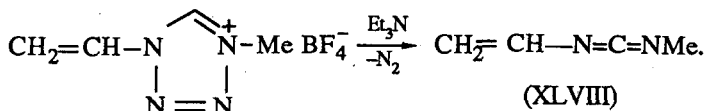


В свою очередь, присоединение карбодиимида (XLIII) к аминодииминофосфору (XLV) протекает сравнительно легко и приводит к [2 + 2]-циклоаддукту (XLVI), который при длительном стоянии превращается в карбодиимид (XLVII) [69].

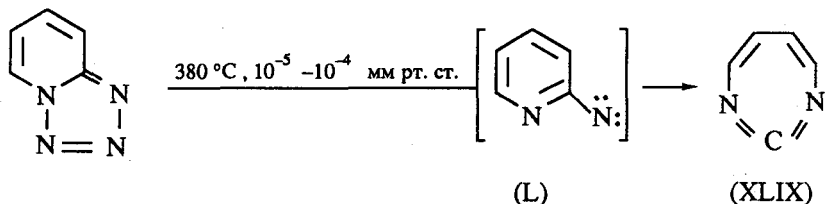


#### 4. N-Алкенилкарбодиимиды

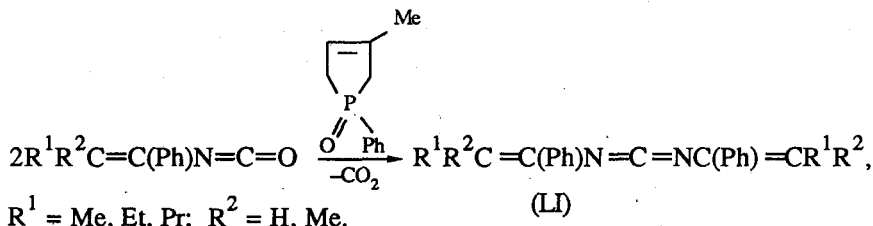
Высокорреакционноспособные сопряженные винилкарбодиимиды до 1970 г. были неизвестны. Их первый представитель — нестабильный N-винил-N'-метилкарбодиимид (XLVIII) был получен при фрагментации соли тетразолия триэтиламином в сульфурани [30].



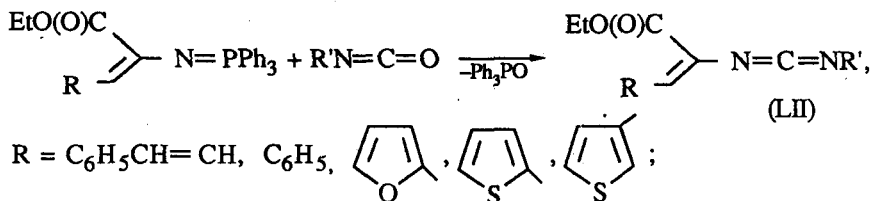
В сообщении [70] приведены спектральные данные, подтверждающие образование относительно стабильного циклического дивинилкарбодиимида (XLIX) при термической перегруппировке нитрена (L). Последний, в свою очередь, является продуктом высокотемпературного термолитического разложения тетразоло[1,5-а]пиридина.



Стабильность N-алкенилкарбодиимидов в значительной степени повышается при введении заместителей в алкенильный фрагмент молекулы. К примеру, устойчивые N,N'-бис-(1-алкенил)карбодиимиды (LI) получены при каталитическом декарбоксилировании алкенилизоцианатов [71].

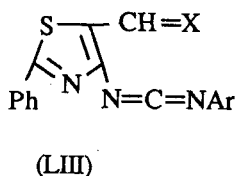


Наиболее общим и перспективным для синтеза карбодиимидов типа (LII), содержащих 1,2-алкенильную группировку, оказалась реакция аза-Виттига соответствующих N-алкенилиминофосфоранов [72—77], например:

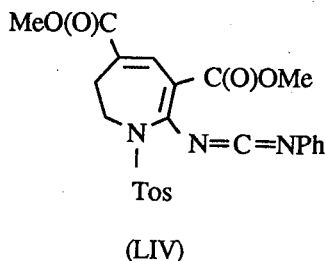


$\text{R}' = \text{Alk, Ar.}$

При использовании иминофосфоранов, содержащих кратную C=C-связь в составе пиррольного [78], пиразольного [79, 80], а также пиримидинового [81, 82] фрагментов карбодиимиды образуются только в качестве интермедиатов. В случае же тиазольного [79] и азепинового [83] фрагментов были выделены устойчивые карбодиимиды (LIII) и (LIV).



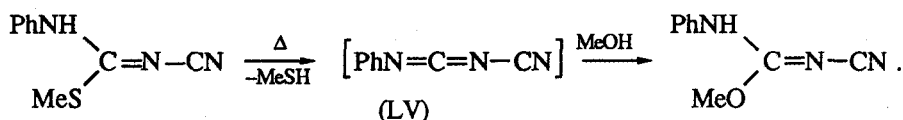
$\text{X} = \text{O, NAr.}$



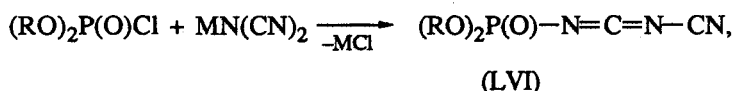


## 5. Другие типы N-функциональнозамещенных карбодиимидов

К ним следует отнести N-циано- и N-аминоалкилкарбодиимиды, которые обладают низкой стабильностью и, как правило, идентифицируются в виде производных. Так, N-фенил-N'-цианоккарбодиимид (LV) образуется при термическом элиминировании метилмеркаптана N-фенил-N'-циано-S-метилизотиомочевинной [84],



Введение в молекулу N-цианоккарбодиимидов фосфорильной группировки значительно повышает их устойчивость и позволяет выделить стабильные соединения (LVI) [64, 65].



M = Na, K, Ag.

N-Аминоалкилкарбодиимиды типа  $\text{Alk}_2\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{NR}$  крайне неустойчивы и легко димеризуются уже в момент образования. Немногочисленные представители этого типа соединений рассмотрены в обзорной статье [85].

## III. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

### 1. Физические свойства

N-функциональнозамещенные карбодиимиды в большинстве своем перегоняющиеся в глубоком вакууме жидкости или кристаллические вещества. Подобно незамещенным карбодиимидам они хорошо растворяются в органических растворителях, однако менее устойчивы при длительном хранении, даже без доступа влаги воздуха.

ИК-Спектры данных соединений характеризуются наличием интенсивной полосы поглощения группы  $\text{N}=\text{C}=\text{N}$  в области  $2130-2170 \text{ см}^{-1}$ . Природа функционального заместителя не оказывает значительного влияния на изменение положения этой полосы. Однако в случае некоторых N-ацилкарбодиимидов [17, 21] и N-сульфонилкарбодиимидов [35] наблюдается ее сдвиг в область  $2185-2200 \text{ см}^{-1}$ .

Изучены спектры ПМР и ЯМР  $^{13}\text{C}$  N-ацилкарбодиимидов [17, 18, 30], ЯМР  $^{31}\text{P}$  N-фосфорилкарбодиимидов [62, 64], ПМР N-алкенилкарбодиимидов [35, 71, 74, 75, 83].

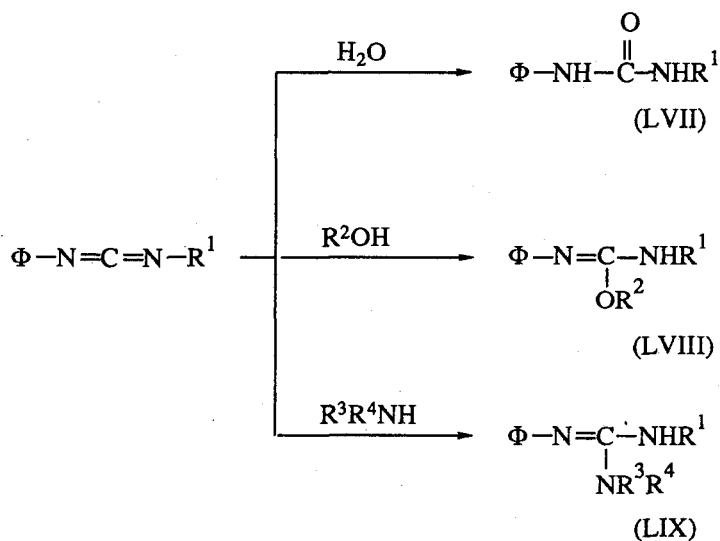
Исследованию геометрии и процессов изомеризационных превращений гипотетического дифторкарбодиимида  $[\text{F}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{F}]$  посвящена теоретическая работа [86].

### 2. Химические свойства

#### а) Реакции с нуклеофильными реагентами

Химическое поведение N-функциональнозамещенных карбодиимидов в значительной мере определяется наличием в их молекулах наряду с гетерокумуленовой функциональной группировки. Электроноакцепторные ацильные, сульфонильные и фосфорильные группы значительно повышают электрофильность гетерокумуленового фрагмента и облегчают их реакции с нуклеофильными реагентами.

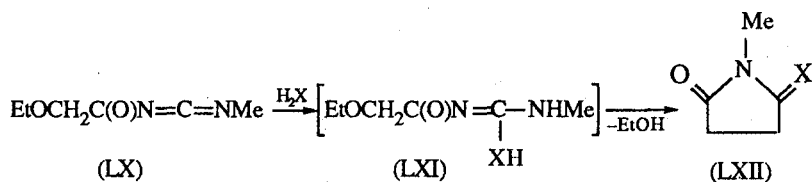
Продуктами реакций N-функциональнозамещенных карбодиимидов с водой, спиртами (фенолами) и аминами, которые протекают при комнатной температуре в отсутствии катализатора, являются соответственно замещенные мочевины (LVII) [9, 18, 40, 45, 46, 52, 53, 60, 62], эфиры изомочевин (LVIII) [10, 12, 40, 58] и гуанидины (LIX) [12, 40, 42, 58]



$\Phi = \text{Alk}_2\text{NC}(\text{S}), \text{ArN}(\text{C}=\text{Ar}), \text{ArSO}_2, \text{AlkSO}_2, \text{Alk}_2\text{P}, (\text{AlkO})_2\text{P}(\text{O});$

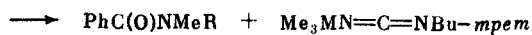
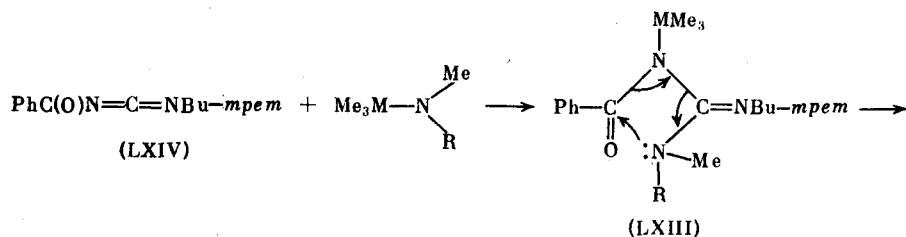
$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk}, \text{Ar}; \text{R}^3 = \text{H}, \text{Alk}; \text{R}^4 = \text{Alk}, \text{Ar}.$

В случае карбодиимида (LX) реакция с аминами и гидразинами не останавливается на стадии образования продуктов присоединения (LXI), а сопровождается последующей циклизацией в производные гидантоина (LXII) [30] с участием функционального заместителя.



$\text{X} = \text{NAlk}, \text{N} - \text{NHAlk}$

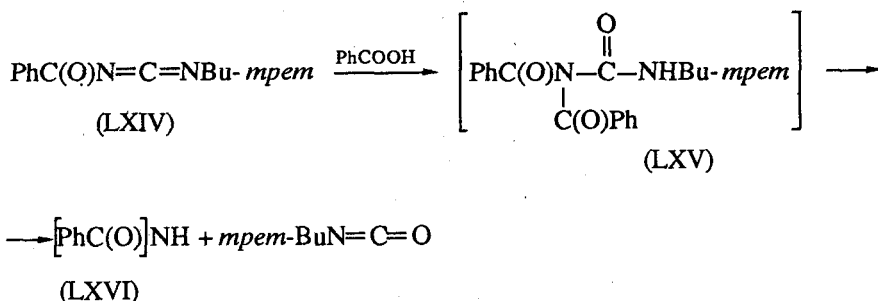
Подобным образом в процессе фрагментации гуанидина (LXIII), полученного из карбодиимида (LXIV), принимает участие бензоильная группировка [87].



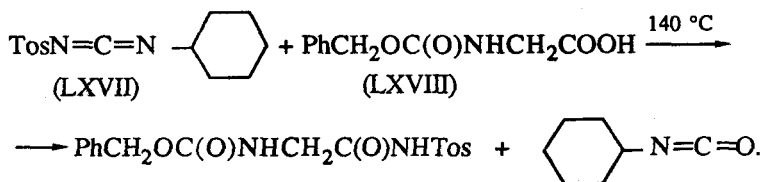
$\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}; \text{R} = \text{Me}, \text{Me}_3\text{Si}.$

## б) Реакции с электрофильными реагентами

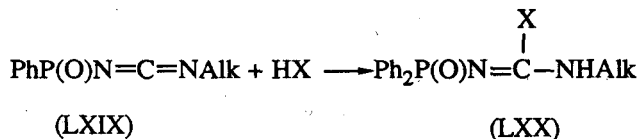
N-Бензоилкарбодиимид (XIV) реагирует с бензойной кислотой по общей схеме [4] с образованием N,N'-дibenзоилмочевины (LXV), которая подвергается дальнейшему распаду до имида (LXVI) и *mpem*-бутилизотиоцианата [14]



Аналогично протекает реакция тозилкарбодиимида (LXVII) с N-карбобензилокси-глицином (LXVIII) [38].

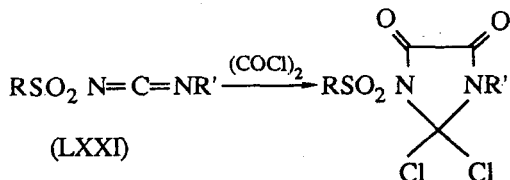


N-Фосфорилированные карбодиимиды (LXIX) реагируют с неорганическими кислотами с образованием продуктов присоединения по кратной C=N-связи [88].

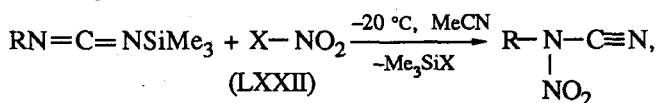


X = Cl, CN

N-Сульфонилкарбодиимиды (LXXI) медленно ацилируются хлористым оксалилом и не реагируют с фосгеном вследствие пониженной основности атомов азота карбодиимидной группы [35, 53]



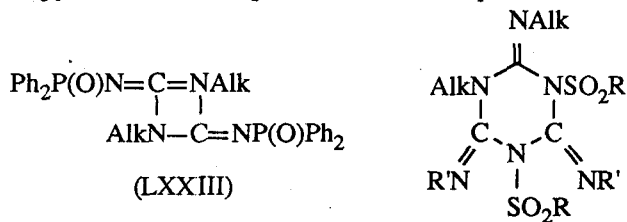
Реакции N-ацил(сульфонил)карбодиимидов с неокислительными нитрующими агентами (LXXII) протекают не по карбодиимидному фрагменту, а по связи Si—N [22].



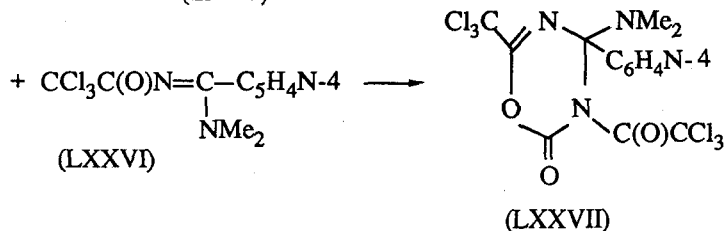
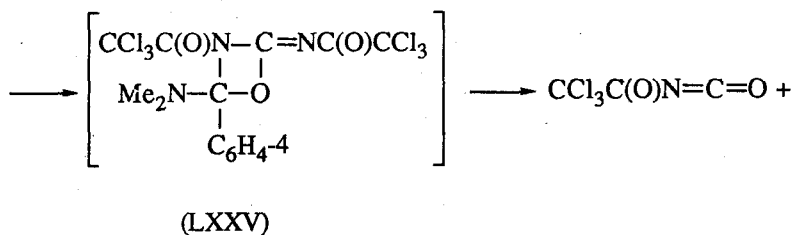
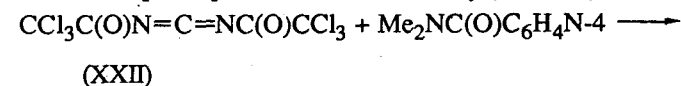
R = MeOC(O); X-NO<sub>2</sub> = NO<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>; R = MeSO<sub>2</sub>; X-NO<sub>2</sub> = (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.

# в) Реакции циклоприсоединения

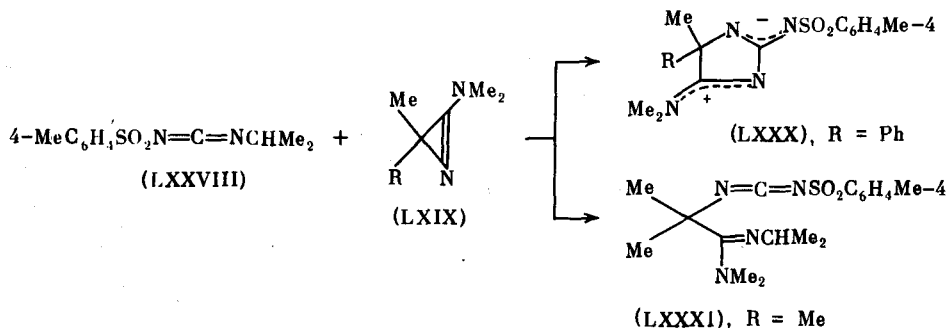
N-Фосфорилированные карбодиимиды легко димеризуются по типу [2+2]-циклоприсоединения и дают диазетидины (LXXIII) [88]. N-Сульфонилкарбодиимиды реагируют с диалкилкарбодиимидами с образованием циклоаддуктов (LXXIV) [49].



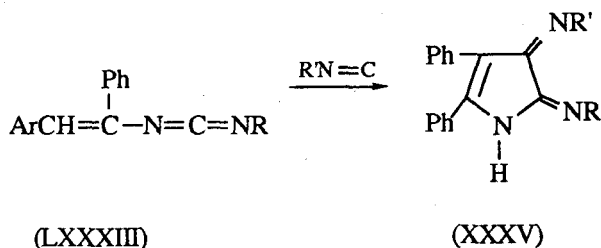
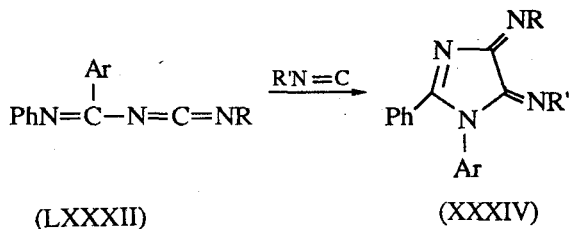
При реакции бис-(трихлорацетил)карбодиимида (XXII) с N,N-диметилизониотинамидом первично образующийся циклический интермедиат (LXXV) подвергается фрагментации до трихлорацетилизоцианата и амидина (LXXVI), последующее взаимодействие которых приводит к оксадиазину (LXXVII) [28].



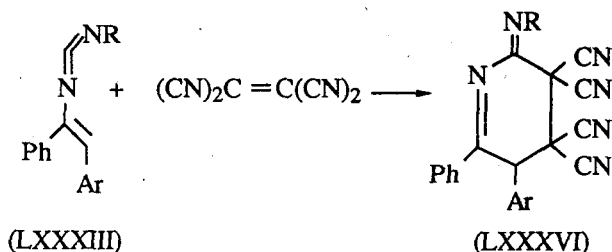
Реакция N-сульфонилкарбодиимида (LXXVIII) с азиринами (LXXIX) протекает как первоначальное [2+2]-циклоприсоединение и в зависимости от природы заместителя R в азирине приводит к образованию цвиттер-ионного имидазолина (LXXX) или карбодиимида (LXXXI) [89].



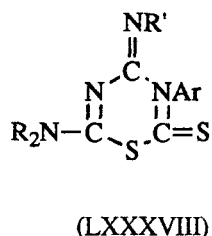
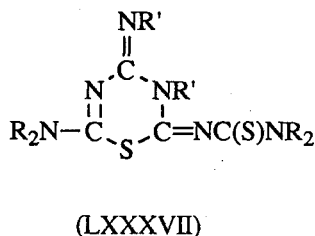
В ряду N-функционализированных карбодиимидов реакции циклоприсоединения оказались наиболее характерными для N-ацилкарбодиимидов и их аналогов и N-алкенилкарбодиимидов, обладающих выраженной способностью к поляризации по типу 1,4-диполей. Они успешно могут быть использованы в синтезе самых разнообразных типов гетероциклических соединений. Например, имидоилкарбодиимиды (LXXXII) и винилкарбодиимиды (LXXXIII) присоединяют изонитрилы с образованием соответственно 4,5-дииминоимидазолов (LXXXIV) и 2,5-дииминопирролов (LXXXV) [74].



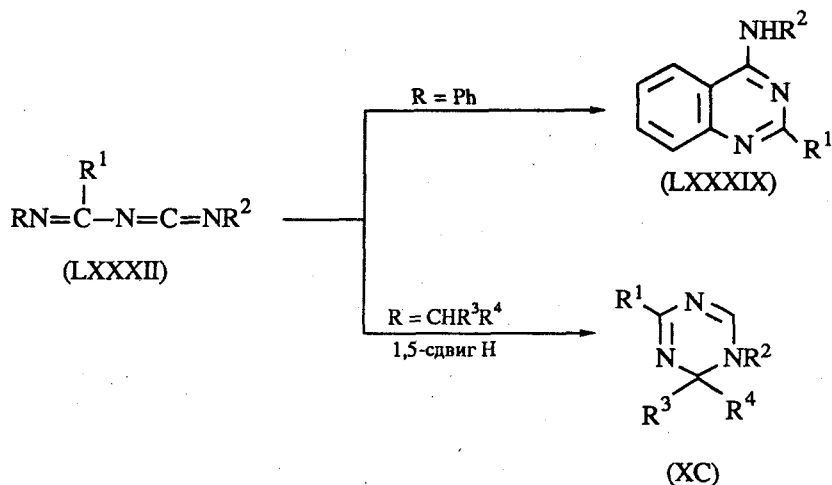
Взаимодействие карбодиимидов (LXXXIII) с тетрацианоэтиленом протекает как [4+2]-циклоприсоединение и приводит к тетрагидропиридинам LXXXVI [72].



По аналогичной схеме димеризация N-тиокарбамоилкарбодиимидов или их реакция с изотиоцианатами приводит соответственно к тиадiazинам (LXXXVII) и (LXXXVIII) [10].

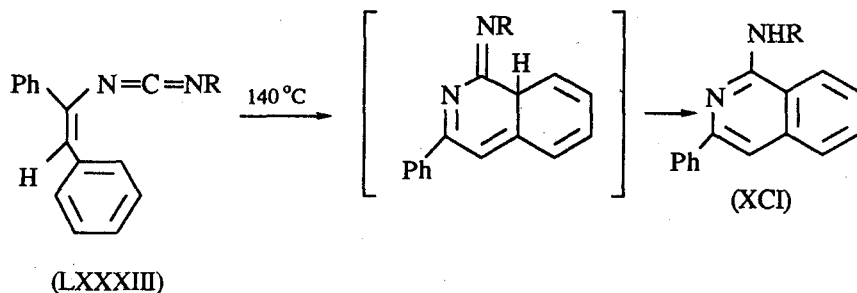


Недавно [31] обнаружена интересная самопроизвольная внутримолекулярная гетероциклизация имидоилкарбодиимидов (LXXXII) протекающая с участием фенильного или алкильного заместителя у атома азота иминогруппы и приводящая к аминохиназолинам (LXXXIX) или дигидротриазинам (XC).



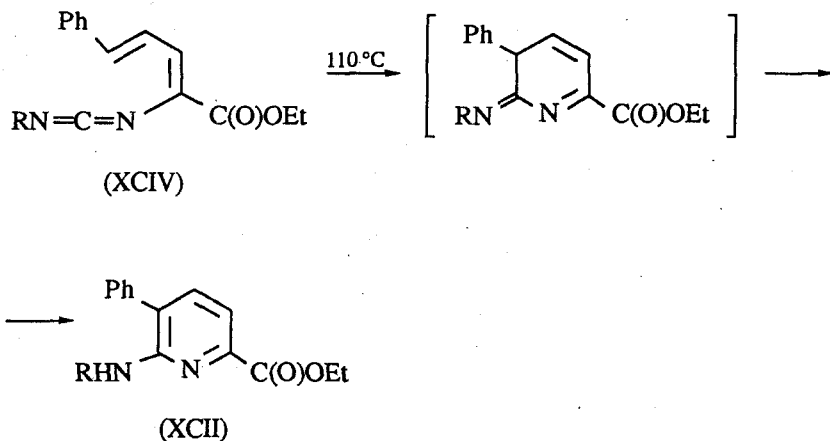
$\text{R}^1 = \text{Ar}$ ;  $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{Alk}, \text{Ar}$ .

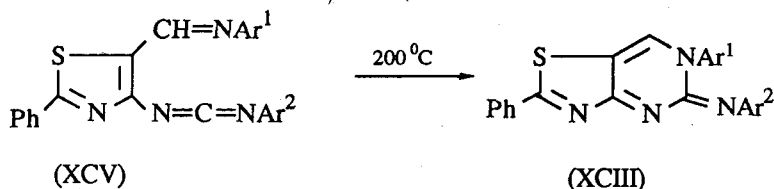
N-Алкенилкарбодиимиды LXXXIII подвергаются аналогичной циклизации с образованием замещенных хинолинов (XCI) только при кипячении в ксилоле [72].



$\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}$ .

В работах [77, 79, 82] реализован новый подход к синтезу пиридиновых (XCII) и пиримидиновых (XCIII) систем, основанный на электроциклическом закрытии кольца карбодиимидов (XCIV) и (XCV).





Примеры подобного типа гетероциклизаций на основе промежуточно образующихся N-гетарилзамещенных карбодиимидов, содержащих алкенильную группу в гетероциклическом фрагменте, рассмотрены в недавно опубликованном обзоре [90].

Рассмотренный материал свидетельствует о наличии в ряду N-функциональнозамещенных карбодиимидов качественно новых свойств, не характерных для незамещенных карбодиимидов. Это открывает широкую перспективу для разработки на их основе новых синтетических подходов к разнообразным типам ациклических и гетероциклических соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Weit W. // Chem. Ber. 1874. В. 7. S. 10.
2. Бочаров Б.В. // Успехи химии. 1965. Т. 34. С. 488.
3. Kurzer F., Douraghi-Zadeh K. // Chem. Revs. 1967. V. 67. P. 107.
4. Mikolajczyk M., Kielbasinski P. // Tetrahedron. 1981. V. 37. P. 233.
5. Williams A., Ibrahim I.T. // Chem. Revs. 1981. V. 81. P. 589.
6. Гордеев А.С., Козюков В.П., Востоков И.А. и др. // Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 848.
7. Пат. 12405195 ФРГ // С.А. 1967. V. 67, 73181.
8. Neidlein R., Heukelbach E. // Tetrahedron Lett. 1965. P. 149.
9. Goerdeler J., Raddatz S. // Chem. Ber. 1980. B. 113. S. 1095.
10. Goerdeler J., Losch R. // Ibid. 1980. B. 113. S. 79.
11. Goerdeler J., Lohmann H., Losch R., Raddatz S. // Tetrahedron Lett. 1971. P. 2765.
12. Goerdeler J., Lohmann H. // Chem. Ber. 1977. B. 110. S. 2996.
13. Goerdeler J., Haag J., Lindner C., Losch R. // Ibid. 1974. B. 107. S. 502.
14. Mitsunobu O., Tomari M., Morimoto H. et al. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 45. P. 3607.
15. George B., Papadopoulos E.P. // J. Heterocyclic Chem. 1983. V. 20. P. 1127.
16. Вовк М.В. // Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. С. 2023.
17. Bunnenberg R., Jochims J.C., Haerle H. // Chem. Ber. 1982. B. 115. S. 3587.
18. Горбатенко В.И., Матвеев Ю.И., Самарай Л.И. // Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. С. 2385.
19. Fromm E., Honold E. // Chem. Ber. 1922. B. 55. S. 902.
20. Пат. 6610608 Нидерланды // С.А. 1967. V. 67, 90554.
21. Пат. 1167127 Англия // С.А. 1970. V. 72, 31480.
22. Чураков А.М., Хасанов Б.Н., Иоффе С.Л., Тартаковский И.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 650.
23. Горбатенко В.И., Мельниченко Н.В., Горцюк М.Н., Самарай Л.И. // Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. С. 2103.
24. Lidy W., Sundermeyer W. // Chem. Ber. 1976. B. 109. S. 1491.
25. Гереза В.Ф., Мушкин Ю.И., Бауков Ю.И., Дергунов Ю.И. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. С. 1146.
26. Козюков В.П., Шелудякова С.В., Никитин В.С. и др. // Там же. 1978. Т. 48. С. 1429.
27. Campbell T.W., Monagle J.J., Foldi V.S. // J. Am. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 3673.
28. Арбузов Б.А., Зобова Н.Н., Софронова О.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 476.
29. Goerdeler J., Schenk H. // Chem. Ber. 1965. B. 98. S. 2954.
30. Zimmerman D.M., Olofson R.A. // Tetrahedron Lett. 1970. P. 3453.
31. Goerdeler J., Eggers W. // Chem. Ber. 1986. B. 119. S. 3737.
32. Wentrup C., Thetaz C., Tagliaferri E. et al. // Angew. Chem. 1980. B. 92. S. 559.
33. Kozłowska-Grams E., Descotes G. // Tetrahedron Lett. 1982. P. 1585.
34. Ulrich H., Sayigh A.A.R. // Angew. Chem. 1964. B. 76. S. 781.
35. Ulrich H., Tucker B., Sayigh A.A.R. // Tetrahedron. 1966. V. 22. P. 1565.
36. Пат. 3358159 США // С.А. 1968. V. 69, 35780.
37. Пат. 3422201 США // С.А. 1969. V. 70, 77584.
38. Gupta R.K., Stammer C.H. // J. Org. Chem. 1968. V. 33. P. 4368.
39. Пат. 3384643 США // С.А. 1968. V. 69, 59235.
40. Kodama T., Uehara K., Hisada K., Shiohara S. // Yuki Godei Kadaku Kyokai Shi. 1967. V. 25. P. 493; С.А. 1968. V. 68, 12620.
41. Пат. 6902702 Япония // С.А. 1969. V. 71, 30227.

42. Севастьянов В.Н., Абражанова Е.А. // Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. С. 91.
43. Neidlein R., Haussmann W. // Chem. Ber. 1966. B. 99. S. 1252.
44. Пат. 1022040 Англия // С.А. 1966. V. 64. 15801.
45. Пат. 6413827 Нидерланды // С.А. 1966. V. 64. 19506.
46. Anders B., Kuhle E. // Angew. Chem. 1965. B. 77. S. 430.
47. Neidlein R., Heukelbach E. // Tetrahedron Lett. 1965. P. 2667.
48. Ulrich H., Tucker B., Sayigh A.A.R. // J. Amer. Chem. Soc. V. 90. P. 528.
49. Ulrich H., Tucker B., Snuber F.A., Sayigh A.A.R. // J. Org. Chem. 1969. V. 34. P. 2250.
50. Пат. 3527800 США // С.А. V. 73. 98995.
51. Minami T., Fucuda M., Abe M., Agawa T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1973. V. 46. P. 2156.
52. Schaumann E., Kausch E. // J. Liebigs Ann. Chem. 1978. S. 1560.
53. L'abbe G., Van Loock E., Albert R. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 3973.
54. L'abbe G., Verhelst G., Yu C.-C., Toppet S. // J. Org. Chem. 1975. V. 40. P. 1728.
55. Дергунов Ю.И., Герега В.Ф., Иванов М.Г., Бауков Ю.И. // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. С. 1071.
56. Bub W., Krannich H.-I., Sundermeyer W. // Chem. Ber. 1976. B. 109. S. 1486.
57. Дергунов Ю.И., Гордецов А.С., Востоков И.А., Гальперин В.А. // Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. С. 2234.
58. Aumuller W. // Angew. Chem. 1963. B. 75. S. 857.
59. Tomaschewski G., Breifeld B., Zanke D. // Tetrahedron Lett. 1969. P. 3191.
60. Гранов А.Ф., Зонтова В.Н., Мельников Н.Н. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 251. С. 882.
61. Деркач Г.И., Линтуга Н.Н. // Журн. общ. химии. 1966. Т. 36. С. 461.
62. Jacer L., Koehler H., Brusilovec A.J., Scopenko V.V. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1988. B. 564. S. 85.
63. Weiz A., Utvary K. // Monatsh. Chem. 1968. B. 99. S. 2498.
64. Koehler H., Jaeger L. // Z. Chem. 1984. B. 24. S. 379.
65. Koehler H., Kretschmann M., Skirl R. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1988. B. 577. S. 165.
66. Glemzer O., Niecke E. // Z. Naturforsch. 1968. B. 23. S. 741.
67. Resky H.W., Grimm L.E. // Chem. Ber. 1970. B. 103. S. 1664.
68. Niecke E., Stenzel J. // Z. Naturforsch. 1967. B. 22. S. 785.
69. Appel R., Holstenberg M. // J. Organomet. Chem. 1976. V. 116. P. 13.
70. Wentrup G., Winter H.-W. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. S. 6159.
71. Феттохин В.Н., Корбжицкий В.В., Самарай Л.И. // Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. С. 2452.
72. Saito T., Makame M., Endo M., Yamashita H. // Chem. Lett. 1986. P. 135.
73. Capuano L., Dahm B., Volker P. et al. // Chem. Ber. 1988. B. 121. S. 271.
74. Burluenda J., Ferrero M., Palacios F. // Tetrahedron Lett. 1988. P. 4863.
75. Motoki S., Saito T., Makame M. // Heterocycles. 1984. V. 21. P. 665.
76. Molina P., Fresneda P.N., Hurtabo F. // Synthesis. 1987. P. 45.
77. Molina P., Fresneda P.N., Alarcon P. // Tetrahedron Lett. 1988. P. 379.
78. Wamhoff H., Wintersohl H., Stolben S. et al. // J. Liebigs Ann. Chem. 1990. S. 901.
79. Molina P., Arques A., Vinader M.V. // J. Org. Chem. 1988. V. 53. P. 4654.
80. Molina P., Arques A., Vinader M.V. // Synthesis. 1990. P. 469.
81. Wamhoff H., Muhr J. // Ibid. 1988. P. 919.
82. Molina P., Vilaplaha M.J. // Ibid. 1990. P. 474.
83. Wamhoff H., Hendriks G. // Chem. Ber. 1985. B. 118. S. 863.
84. Mc Carty C.C., Parkinson J.E., Wieland D.M. // J. Org. Chem. 1970. V. 35. P. 2067.
85. Reichen W. // Chem. Rews. 1978. P. 569.
86. Cordon M.S., Fischer H. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 2471.
87. Matsuda I., Kenji I., Ishii Y. // J. Organomet. Chem. 1974. V. 69. P. 353.
88. Tomaschewski G., Zanke D. // Z. Chem. 1974. B. 14. S. 234.
89. Schaumann E., Grabby S. // J. Liebigs Ann. Chem. 1981. S. 290.
90. Гусарь Н.И. // Успехи химии. 1991. Т. 60. С. 285.

Институт органической химии АН УССР, Киев

## N-FUNCTIONAL SUBSTITUTED CARBODIIMIDES

Vovk M.V., Samaraj L. I.

The review has generalized and systematized literature data on synthesis, physical and chemical properties of N-acyl, N-sulphonyl, N-phosphoryl and N-alkenyl carbodiimides.

The bibliography includes 90 references.