

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

На правах рукопису

УДК 547.491.3 + 547.491 + 547.415.3

ВОВК

МИХАЙЛО ВОЛОДИМИРОВИЧ

1-ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ АЛКІЛГЕТЕРОКУМУЛЕНИ  
(ІЗОЦІАНАТИ ТА КАРБОДІІМІДИ)

02.00.03 - органічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук

Київ - 1994



ДВ 37.44

Дисертація є рукопис  
Робота виконана в Інституті органічної хімії  
Національної Академії Наук України

Офіційні опоненти : Доктор хімічних наук, професор  
Швайка О. П. (Інститут фізичної  
та органічної вуглехімії НАН  
України, м. Донецьк)  
Доктор хімічних наук Синиця А. Д.  
(Інститут органічної хімії НАН  
України, м. Київ)  
Доктор хімічних наук Шевченко В. В.  
(Інститут хімії високомолекулярних  
сполук НАН України, м. Київ)

Провідна організація : Інститут біоорганічної хімії та  
нафтохімії НАН України, м. Київ.

Захист дисертації відбудеться "29" згрудня 1994 р.  
о 14<sup>00</sup> на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д-016.05.01  
при Інституті органічної хімії НАН України (253660, Київ-94,  
вул. Мурманська, 5).

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці  
Інституту органічної хімії НАН України.

Автореферат розісланий "22" листопада 1994 р.

Вчений секретар Спеціалізованої вченої ради  
доктор хімічних наук, професор *Амз* Гільченко А. Я.

AB - 57.470

### ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

#### Актуальність і ступінь дослідженості тематики.

Ізоціанати та карбодіміди є найважливішими представниками класу гетерокумуленів. Їх роль та значення в органічній хімії загальновідомі. За останні 25-30 років в хімії названих типів гетерокумуленів сформувалась тенденція домінуючого розвитку їх функціоналізованих представників. Серед них найбільш синтетично значимими є 1-функціоналізовані алкілгетерокумулени, зокрема, 1-хлоралкілізоціанати. Методи їх синтезу добре відпрацьовані, а самі вони виявляють високу реакційну здатність та схильність до таутомерних перетворень. Проте детальний аналіз їх властивостей свідчить, що в багатьох перетвореннях електрофільні центри цих сполук є конкуруючими, що приводить до неоднозначного протікання реакцій навіть з найпростішими нуклеофільними реагентами. Їх взаємоперетворення із складними протонівмісними системами майже не вивчалися, а спроби використання як електрофільних синтонів були обмеженими. Крім цього, відомі 1-функціоналізовані алкілгетерокумулени виявились малопридатними об'єктами для з'ясування закономірностей взаємодії функціонального замісника та гетерокумуленового фрагменту.

Поставлені проблеми могли бути вирішені на прикладах нових типів 1-функціоналізованих алкілгетерокумуленів формули  $R-\overset{Z}{\underset{||}{C}}-\overset{I}{Y}-\overset{I}{C}-N=C=X$  ( $X = O, NR$ ;  $Y, Z = O, N, S$ ), які повинні володіти набагато ширшим комплексом синтетичних перетворень, а також виявляти нові специфічні властивості (перегрупування, таутомерія).

Тому пошук методів синтезу вказаних типів сполук та дослідження їх властивостей є актуальним і перспективним напрям-

ком хімії гетерокумуленів.

Мета роботи - розроблення методів синтезу та дослідження будови, реакційної здатності і властивостей алкілгетерокумуленів, функціоналізованих в положенні 1 електронозбагаченими структурними фрагментами. Досягнення поставленої мети включає розв'язання таких проблемних завдань :

- створення загального підходу до отримання нових типів алкілзіоціанатів та карбодіімідів, що містять функціональні замісники виду  $R-C(=Z)-Y-$  ( $x, y=O, N, S$ );
- систематичне дослідження фізико-хімічних властивостей і хімічної поведінки 1-функціоналізованих алкілгетерокумуленів, які визначаються природою реакційних центрів цих сполук та їх взаємовпливом;
- спрямований синтез на основі 1-функціоналізованих алкілгетерокумуленів нових або маловивчених типів хімічних сполук, насамперед, гетероциклічної будови, в тому числі і таких, що володіють комплексом потенційних біологічних властивостей.

Теоретична і практична цінність дослідження та його наукова новизна. Розроблений загальний метод синтезу 1-функціоналізованих алкілгетерокумуленів формули  $R-C(=Z)-Y-\overset{|}{C}-N=Cx$  ( $x=O, NR; y, z=O, N, S$ ), що базується на реакції 1-хлоралкілгетерокумуленів з амбідентними похідними карбонових, тіокарбонових, карбамінових і тіокарбамінових кислот. Встановлення взаємозв'язок між будовою реагентів, їх реакційною здатністю та характером продуктів, які утворюються.

Знайдена раніше невідома в хімії гетерокумуленів реакція - збереження кумуленового фрагменту при взаємодії 1-хлор- та 1-(ацилоксі)алкілгетерокумуленів з карбоновими кислотами.

Виявлено вплив структурних та електронних факторів на

стабільність 1-функціоналізованих алкілгетерокумуленів і знайдені умови протікання нових оригінальних реакцій за участю функціонального замісника та гетерокумуленового фрагменту: термічне декарбоксилування 1-(ацилокси)алкілізоціанатів до N-ацилімінів; термічна циклоконденсація деяких 1-функціоналізованих алкілкарбодіімідів до похідних 1,3,5-триазинів; ацилокси-ацильне перегрупування 1-(ацилокси)алкілкарбодіімідів до N-алкіліден-N'-ацилсечовин; ізомеризація 1-[(імідоїлтіо)карбонато]алкілкарбодіімідів до похідних 2,4-діаза-1,3-дієнів. Встановлено, що 1-(імідоїлтіо)алкілгетерокумулени є зручними моделями для реалізації нових таутомерних перетворень за участю функціональних замісників.

Показана набагато вища, порівняно з 1-хлоралкілгетерокумуленами, регіоселективність взаємодія 1-функціоналізованих алкілгетерокумуленів з протонівмісними реагентами. Знайдено, що ізомерні до 1-(імідоїлокси)алкілізоціанатів та 1-(ацилокси)алкілкарбодіімідів N-алкіліден-N'-ацилсечовин є новими синтонами ацилімінного типу. На основі їх взаємодія з протонодовірними реагентами розроблений загальний метод синтезу різноманітних типів 1-функціональнозаміщених алкілізоціанатів.

Виявлені нові внутрішньомолекулярні циклізації 1-(імідоїлтіо)алкілгетерокумуленів, які стали основою для створення методів синтезу раніше невідомих типів 6-алкіліден- або 6-імінофункціоналізованих 1,3,5-тіадіазинів, мезоіонних 1,3,5-тіадіазин-5-іо-4-олатів, перхлоратів 1,3,5-тіадіазиніа-[2,3-b]-бензосазолінів, а також першого представника N,S-вмісних чотиричлених гетерилізоціанатів - 2-ізоціанато-2-трихлорметил-3-(1-адамантил)-1,3-тіазетидину.

Визначений новий аспект синтетичного застосування 1-функціоналізованих алкілгетерокумуленів. Показана принципова можливість отримання на основі їх реакцій з 1.1-, 1.2-, 1.4- та 1.8-біфункціональними реагентами нових або маловивчених типів звичайних (5-7-членних), середніх (9-членних) та макро- (13-членних) гетероциклічних сполук, функціоналізованих в положенні 4 оксо- або іміноугрупованнями. Спростовані літературні дані щодо будови продуктів циклоконденсації 1-хлоралкілізоціанатів з 2-аміноазолами та 2-аміноазинами. Синтетичними та фізико-хімічними методами встановлено, що вони мають структуру конденсованих 4-оксо-1,3,5-тіадіазинів. Створений оригінальний підхід до синтезу нових типів п'яти- та семичленних гетероциклів з екзоциклічною гетерокумуленовою групою - 2-ізоціанато-1,3-бенздитіо(оксотіо)ланів та 2-ізоціанато-1,3-бенздитієпінів, що ґрунтується на раніше невідомому принципі внутрішньомолекулярного звуження семи- та дев'ятичленних гетероциклів, внаслідок зсуву меркапто- або оксигруп в азаалільному фрагменті гетероциклічної системи.

Систематичне дослідження властивостей синтезованих сполук дозволило виявити декілька типів речовин із значною біологічною активністю.

Рівень реалізації, впровадження наукових розробок. Синтезовані алкілгетерокумулени можуть знайти застосування в фізичній органічній хімії як модельні об'єкти для вивчення процесів таутомерії, а також як нові електрофільні сянтони для отримання сполук із потенційною біологічною дією.

Матеріали дисертаційної роботи можуть бути включені в програму курсу кандидатського екзамену "Хімія ненасичених сполук з кумльованими системами подвійних зв'язків".

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідались на XV Республіканській конференції з органічної хімії ( Ужгород, 1986 ), V Всесоюзному симпозіумі з органічного синтезу ( Москва, 1988 ), Всесоюзній нараді "Виробництво та застосування ізоціанатів" ( Дзержинськ, 1989 ), Всесоюзному семінарі " Хімія фізіологічно активних речовин " ( Чорногородка, 1989 ), V Всесоюзній конференції з хімії азотовмісних гетероциклічних сполук ( Чорногородка, 1991 ), XVI Українській конференції з органічної хімії ( Тернопіль, 1992 ).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 2 оглядові та 46 оригінальних статей в наукових журналах, отримано 1 авторське свідоцтво на винахід.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, літературного огляду ( 1 розділ ), в якому здійснена типологічна класифікація і-функціоналізованих алкілгетерокумуленів та з'ясовані закономірності їх хімічної поведінки, обговорення результатів досліджень автора ( 2-5 розділи ), експериментальної частини ( 6 розділ ), додатку, в якому приведені результати біологічних випробовувань синтезованих сполук, висновків та бібліографії. Матеріал дисертації викладений на 350 сторінках і вміщує 53 таблиці, 2 малюнки та список цитованої літератури із 432 найменувань.

Конкретний особистий внесок дисертанта у розробку наукових результатів. Вибір теми і постановка задач дослідження, обговорення та узагальнення отриманих результатів, формулювання наукових положень та висновків, а також значна частина експериментальної роботи здійснені безпосередньо дисертантом.

Методологія, методи дослідження. Дисертаційна робота ви-

конана із застосуванням основних синтетичних та сучасних фізико-хімічних методів органічної хімії: ІЧ, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  спектроскопії, мас-спектрометрії та рентгеноструктурного аналізу.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

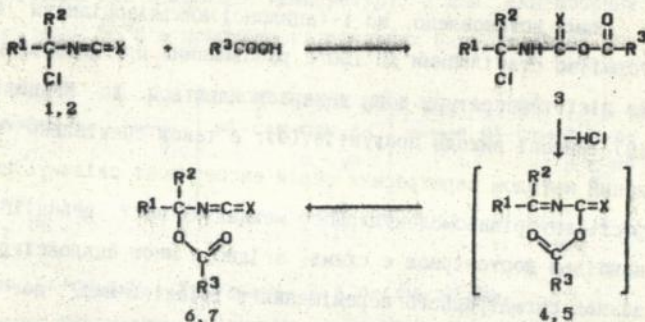
### 1. 1-(АЦИЛОКСІ)АЛКІЛГЕТЕРОКУМУЛЕНИ

1-(Ацилокси)алкілгетерокумулени (ізоціанати та карбодіміди) є новим типом 1-функціоналізованих алкілгетерокумуленів. Більшість загальновідомих методів, які використовуються для отримання 1-заміщених алкілгетерокумуленів непридатні для їх синтезу.

Аналіз літературних даних свідчить, що достатньо відпрацьованими є методи синтезу 1-хлоралкілгетерокумуленів. В зв'язку з цим ці сполуки використані нами для синтезу інших типів функціоналізованих алкілгетерокумуленів. Зокрема, спрямована функціоналізація 1-хлоралкілгетерокумуленів карбоновими кислотами була застосована для створення методу синтезу невідомих раніше 1-(ацилокси)алкілгетерокумуленів. Нетривіальність запропонованого підходу полягає в тому, що в його основі лежать взаємодії, які, згідно загальноприйнятих положень, повинні руйнувати гетерокумуленову систему зв'язків.

Нами вперше виявлений факт формального збереження гетерокумуленової структури при реакції 1-хлоралкілізоціанатів (1) та 1-хлоралкілкарбодімідів (2) з карбоновими кислотами, яка з високим виходом (55-85%) приводить до 1-(ацилокси)-алкілізоціанатів (6) та 1-(ацилокси)алкілкарбодімідів (7). Детальне дослідження методами ІЧ та ЯМР  $^{19}\text{F}$  спектроскопії дозволило встановити, що взаємодія протікає через стадії

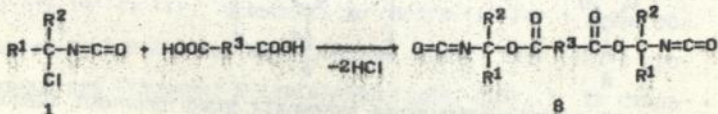
первинних продуктів приєднання до гетерокумуленового фрагменту (3). Їх дегідрохлорування органічною основою супроводжується утворенням нестійких змішаних ангідридів (4,5), які зразу ж ізомеризуються до гетерокумуленів (6,7). Найбільш ймовірно, що така ізомеризація є результатом внутрішньомолекулярного [3,3]-сигматропного зсуву ацилоксигрупи в азаалільній тріаді сполук типу (4,5)



1, 4, 6, X=O; 2, 5, 7 X=NR; R<sup>1</sup>=CCl<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, трет.-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;

R<sup>2</sup>=H, Ar; R<sup>3</sup>=Alk, Ar;

Знайдена реакція носить досить загальний характер і при використанні дикарбонових кислот приводить до отримання діізоціанатів (8)

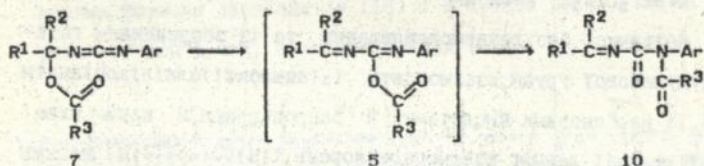


R<sup>3</sup>=C(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, 1, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;

Схильність ацилоксигрупи інтермедіатів (4,5) до взаємодії з азаалільним фрагментом молекули, яка супроводжується утворенням продуктів кумуленової структури (6,7), свідчить

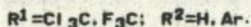
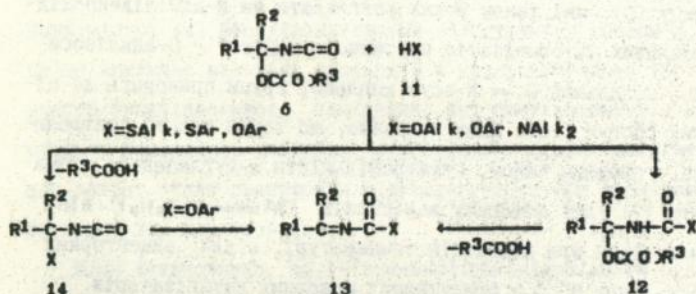


тріаді карбодіімідів (7) з утворенням структур діазадієново-го типу (5), які також можна розглядати як N-алкіденпохідні важливих інтермедіатів пептидного синтезу - O-ацилізосечовини. Подальший O → N зсув ацильної групи приводить до цілових сполук (10). Нами показано, що такий процес контролюється, головним чином, електрофільністю α-вуглецевого атома сполук (7). Для донорних замісників ( $R^1 = \text{трет.}-C_4H_9$ ) він здійснюється при кімнатній температурі, а для акцепторних ( $R^1 = CF_3$ ) - при 80°C в присутності основних каталізаторів.

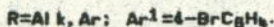
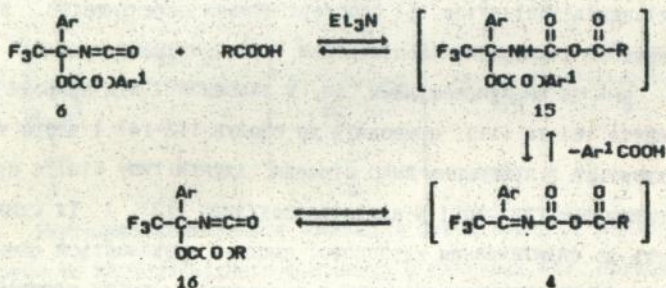


Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.

Вплив функціональної групи в сполуках (6,7) істотно позначається на їх взаємодії в типових для гетерокумуленів реакціях з протонодонорними реагентами. Зокрема, для 1-(ацилокси)алкідізіанатів (6) спостерігається селективніше, порівняно з 1-хлоралкідізіанатами (1), протікання реакцій з OH-, NH- та SH-нуклеофілами, що, в залежності від природи реагентів (6) та (11), приводить до сполук (12-14) і добре узгоджується з принципом ЖМКО Пірсона. Адукти типу (12) є проміжними при утворенні N-алкіденпохідних (13), і їх схильність до елімінування карбонової кислоти визначається електрофільністю вуглецевого атома в положенні 1, тобто ефектом замісників R<sup>1</sup> та R<sup>2</sup>. В разі найбільш електрофільних замісників (R<sup>1</sup> = CCl<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H) подібна реакція адуктів (12) не протікає.

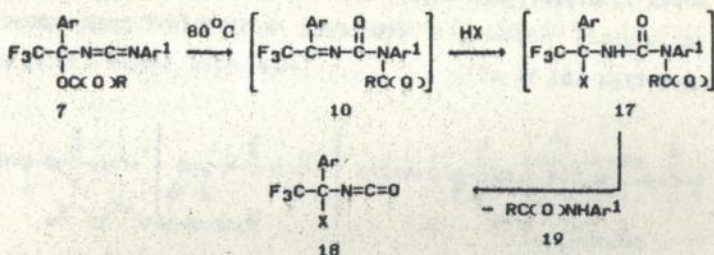


Незвично, без декарбоксилування та із збереженням гетерокумуленової групи, взаємодіють 1-(ацилокси)алкілізоціанати (6) із карбоновими кислотами. В запропонованій нами схемі цієї реакції ланцюг взаємоперетворень (15)  $\rightleftharpoons$  (4)  $\rightleftharpoons$  (16) носить оборотний характер, проте використання 1-(4-бромбензоїл)алкілізоціанатів (6) дозволяє змістити рівновагу в сторону новоутворених ізоціанатів (16) за рахунок виведення із сфери реакції малорозчинної в бензолі 4-бромбензойної кислоти.



Невідомий в хімії гетерокумуленів напрямок взаємодії виявлений при дослідженні реакції 1-(ацилокси)алкілкарбодіімідів (7) з протонвмісними реагентами як нуклеофільної, так і електрофільної природи. Його суть зводиться до перетворен-

ня карбодіімідів (7) в 1-функціональнозаміщені алкілізоціанати (18) та N-заміщені аміди (19). Незалежно від природи реагента реакція протікає при тривалому нагріванні в бензолі в присутності каталітичних кількостей третинних амінів. Тому, з врахуванням термічних особливостей карбодіімідів (7), нами було припущено, що спочатку відбувається їх ізомеризація в N-алкіліден-N'-ацилсечовини (10), які, завдяки наявності активованого C=N зв'язку, легко приєднують вказані реагенти нх. Адукти (17), які при цьому утворюються, є свого роду блокованими формами ізоціанатів (18) і в умовах реакції легко перетворюються в них, елімінувши амід (19).



X = OAlk, OAr, SAlk, SAR, N=CR<sup>2</sup>, OCO<sub>2</sub>R, SP(SXOR)<sub>2</sub>.

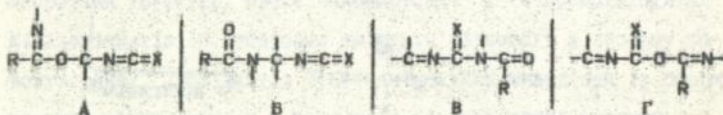
Зазначимо, що деякі із знайдених перетворень є особливо важливими в аспекті генетичного взаємозв'язку однотипних функціоналізованих алкілгетерокумуленів. Якщо за допомогою реакції Штаудінгера 1-(ацилокси)алкілізоціанати (6) можна перетворити в 1-(ацилокси)алкілкарбодіімиди (7), то при взаємодії останніх з карбоновими кислотами вдається здійснити зворотний процес.

Розглянутий комплекс хімічних перетворень 1-(ацилокси)-алкілгетерокумуленів (6,7) істотно відрізняє їх не тільки від незаміщених сполук, а й від найближчих аналогів -

1-хлоралкілгетерокумуленів. Запропонований нами підхід до отримання гетерокумуленів (Б, Г) носить більш загальний характер і може бути застосований для синтезу 1-(імідоїлоксі)алкілгетерокумуленів.

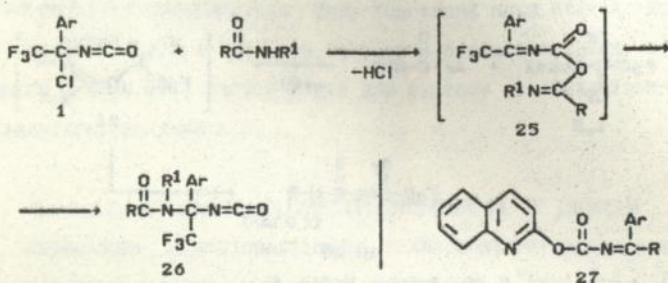
## 2. 1-(ІМІДОІЛОКСІ)АЛКІЛГЕТЕРОКУМУЛЕНИ ТА ЇХ ІЗОМЕРИ

Спрямована функціоналізація 1-хлоралкілгетерокумуленів N-замішеними амідами, як метод одержання 1-(імідоїлоксі)- або ізомерних їм 1-(ациламіно)алкілгетерокумуленів, в деякій мірі ускладнювалась амбідентним характером амідів, оскільки поряд із структурами гетерокумуленового типу (А) та (Б) не виключалась можливість утворення продуктів азометинової структури (В) та (Г).



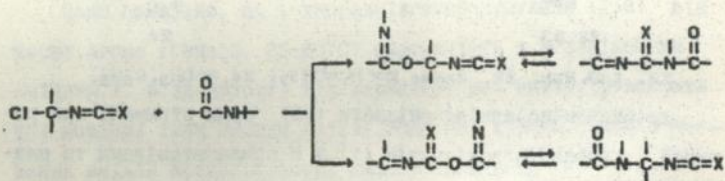
Нами показано, що 1-хлоралкілгетерокумулени (1.2) відносно легко (бензол, 25-60°C) взаємодіють з N-замішеними амідами і, в залежності від характеру реагентів, утворюють усі можливі типи сполук (А-Г). Зокрема, використання N-замішених амідів аренкарбонових кислот приводить до N-алкіліден-N'-ацилсечовин (1С) та N-алкіліден-N'-ацилгуанідинів (20). Не відкидаючи простого N-ацилювання амідів 1-хлоралкілгетерокумуленами, ми допускаємо, що реакція протікає складніше, з первинним утворенням продуктів O-алкілювання (21), які, за рахунок внутрішньомолекулярного переміщення імідоїлоксігрупи в азаалільній системі зв'язків, перетворюються в N-алкіліденпохідні (10) або (20).





26, R=CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=Ar; RR<sup>1</sup>=-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>; 27, R=CF<sub>3</sub>, трет.-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

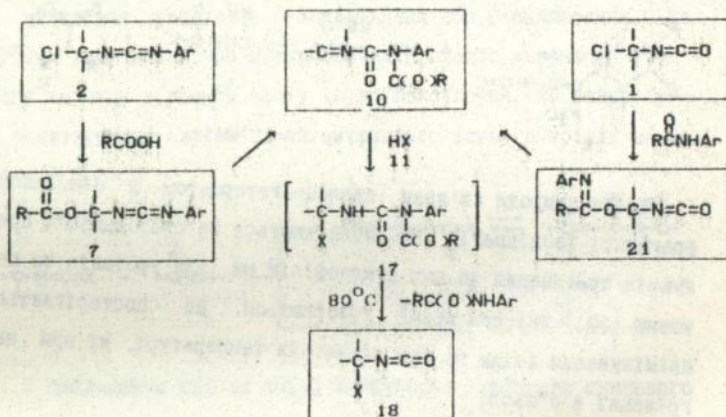
Синтетична різноманітність розглянутих реакцій, з врахуванням літературних даних, вкладається в запропоновану нами узагальнюючу схему. Її перша стадія є, очевидно, кінетично контрольованою і зводиться, в залежності від природи адендів, до утворення продуктів O-алкілювання або O-ацилювання. На другій, термодинамічно контрольованій стадії має місце утворення зв'язку з атомом азоту імідоїлоксигрупи, що найпростіше реалізується шляхом її сигматропного зсуву в тріаді с-N=C.



З приведеною схемою добре узгоджується реакція схильного до таутомерії дифенілхлорметилізоціанату з імідами дикарбонових кислот, яка приводить до суміші ізомерних продуктів (28) та (29).



N-Алкіліден-N'-ацилсечовини (10) є термодинамічно стабільними продуктами ізомеризації 1-(ацилокси)алкілкарбодіімідів (7) і, ймовірно, 1-(імідоокси)алкілізоціанатів (21). Нами показано, що їх реакція з протонвмісними реагентами має принципове значення для хімії гетерокумуленів, оскільки є новим загальним підходом до синтезу різноманітних типів 1-функціоналізованих алкілізоціанатів (18). Вона підтверджує справедливність запропонованої вище схеми взаємодії карбодіімідів (7) з реагентами типу  $\text{HX}$  і дає змогу селективно перетворювати 1-хлоралкілізоціанати (1) в 1-заміщені ізоціанати (18) шляхом додаткової синтетичної операції - їх модифікуванням N-заміщеними амідами з наступною дією реагентів  $\text{HX}$ .

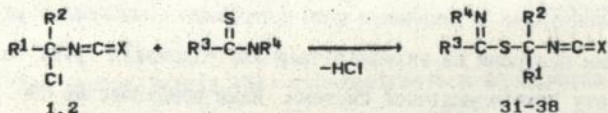


$\text{X}=\text{OAlk}$ ,  $\text{DAr}$ ,  $\text{SAIk}$ ,  $\text{SAr}$ ,  $\text{N}=\text{CR}_2$ ,  $\text{OC}(\text{OR})_2$ ,  $\text{SP}(\text{SxOR})_2$ .

Нами знайдено, що м'який терморозклад адуктів (17) носить більш загальний характер і є важливим як для синтезу органічних ізоціанатів взагалі, так і для прямого амідування карбонових кислот карбодіімідами.

## 3. 1-(ІМІДОІЛТІО)АЛКІЛГЕТЕРОКУМУЛЕНИ

Для синтезу невідомих раніше 1-(імідоілтїо)алкілгетерокумуленів (31-38) була використана регіоселективна реакція 1-хлоралкілгетерокумуленів (1,2) з амідами тіокарбонових, тіовугільної, тіо(дитіо)карбамінових кислот та їх циклічними аналогами.



$R^1 = F_3C, Cl_3C, \text{ трет. } -C_6H_9; R^2 = H, C_6H_5, 4-ClC_6H_4, 4-CH_3C_6H_4$

31,  $R^3 = Ar, R^4 = Al k, Ar: X=O, NAr$ ; 32,  $R^3 = Al k, R^4 = Al k, Ar: X=O, NAr$ ;

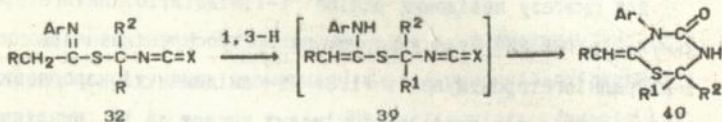
33,  $R^3 = Al k O, R^4 = Al k, Ar: X=O$ ; 34,  $R^3 = Al k O, R^4 = Al k, Ar: X=NAr$ ;

35,  $R^3 = Al k S, R^4 = Al k, Ar: X=O$ ; 36,  $R^3 = Al k NH, ArNH, R^4 = Al k, Ar, X=O$ ;

37,  $R^3 = Al k_2N, R^4 = Al k, Ar, X=O$ ; 38,  $R^3 = Al k NH, ArNH, Al k_2N; R^4 = Al k.$

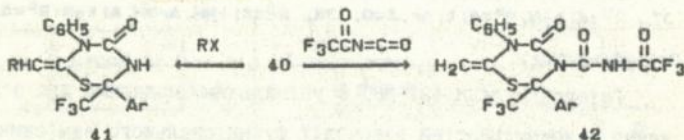
$Ar: X=NAr$ ;

Гетерокумулени (31-38) є унікальними моделями для з'ясування закономірностей взаємодії функціонального замісника та гетерокумуленового фрагменту молекули. Нами визначений вплив структурних факторів і зовнішніх умов на реалізацію їх внутрішньомолекулярних перетворень. Показано, що гетерокумулени (31), отримані із тіоамідів аренкарбонових кислот ( $R^3 = Ar$ ) або азин-2-тіонів є стійкими в широкому діапазоні температур речовинами. Їх аналоги (32) ( $R^3 = Al k$ ) зазнають подальших перетворень до невідомих раніше 6-алкілідензаміснених 1,3,5-тіадіазинів (40). Такія циклізації, очевидно, передре 1,3-прототропний зсув в функціональному заміснику молекули, що приводить до утворення проміжних гетерокумуленів (39).



R=H, CH<sub>3</sub>.

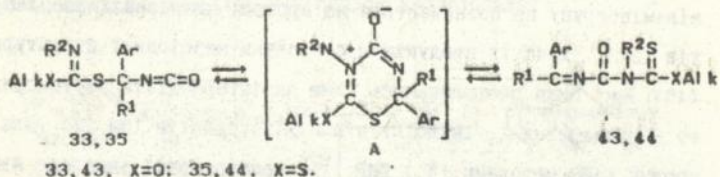
Сполуки (40) є новими представниками циклічних s, N-кетенацеталів і важливими поліцентровими синтонами з реакційними центрами на екзоциклічній алкіліденовій групі та атомі азоту гетероциклічної системи. Нами показано, що їх реакції з бромом, трихлорацетилхлоридом та тетрафторборатом 4-нітрофенілдіазонію дають продукти заміщення в алкіліденовій групі (41). Реакцієздатніший трифторацетилізоціанат ацилює атом азоту гетероцикла з утворенням похідного (42).



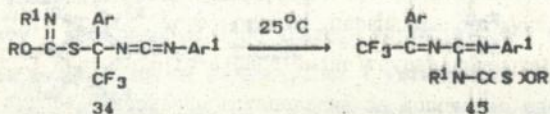
R=X=Br; R=Cl, CO, X=Cl; R=4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, N=N. X=BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Гетерокумулени (33-35) з тіоімідоїльними групами схильні до міграційних процесів, причому легкість їх протікання обумовлена з одного боку нуклеофільністю функціональної групи, а з другого - природою гетерокумуленового фрагменту. Ізоціанати (33,35) (R<sup>2</sup>=OAlk, SAlk) в апротонних розчинниках знаходяться в таутомерній рівновазі з N-алкіліденопохідними (43,44), яка повністю зсувається в сторону останніх при видаленні розчинника. Не виключено, що рівноважний процес протікає через проміжну стадію шестичленних мезоіонних сполук типу (A). При детальному фізико-хімічному дослідженні знайденого таутомерного перетворення методами ІЧ та ЯМР <sup>19</sup>F

спектроскопії виявлені закономірності впливу на нього замісників  $R^1, R^2$ , розчинника та температури, а також визначені ентальпійні параметри ( $\Delta H \sim 10$  кДж/моль).

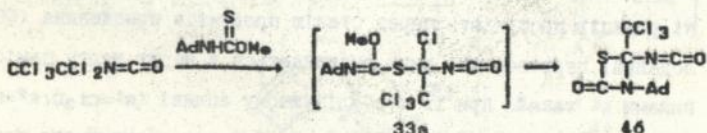


Для карбодіімідів (34) спостерігається необоротна міграція функціонального замісника, що приводить до продуктів перегрупування діазадієнової будови (45). Відсутність зворотного процесу, очевидно, пов'язана із зниженням електрофільності кінцевого атома вуглецю діазадієнів (45) за рахунок його включення в систему спряження.



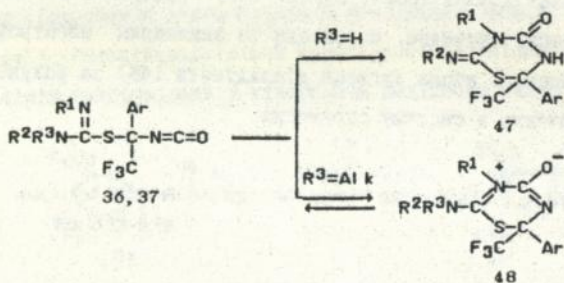
$R=Al\ k, R^1=Al\ k, Ar: R, R^1=1,2-C_6H_6$ .

Інший напрямок перетворень, який приводить до першого представника чотиричленних N,S-вмісних гетерилізоціанатів (46), характерний для 1-хлор-1-(імідоїлтіо)алкілізоціанату (33a), що утворюється як проміжний продукт.



Схильність до внутрішньомолекулярних взаємодій без розриву зв'язку  $\alpha$ -вуглецевого атома з функціональним замісником є типовою для ізоціанатів (36,37), що містять ізотіоурейд-

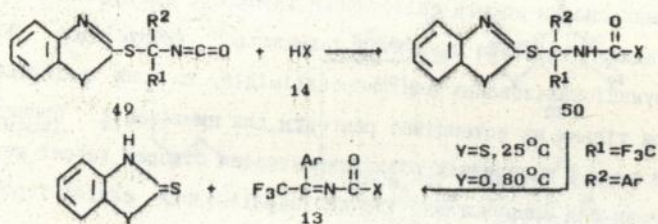
ний фрагмент. Так, ізоціанати (36) з алкіламіногрупою спонтанно циклізуються до нових 6-імінозаміщених 1,3,5-тіадіазинів (47). Заміна алкіламіногрупи в ізоціанатах (36) на діалкіламіногрупу не позначається на процесі циклізації ізоціанатів (37), хоча їх продуктами є сполуки мезоіонної структури (48), які вище постулювались нами як інтермедіати таутомерного перетворення 1-(імідоїлтіо)алкілізоціанатів (33,35). Для сполук (48) методами ІЧ і ЯМР  $^{19}\text{F}$  спектроскопії виявлене явище кільцево-ланцюгової таутомерії. Визначена роль природи розчинника та структурних факторів на її реалізацію.



36,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ; 37,  $\text{R}^3 = \text{Alk}$ .

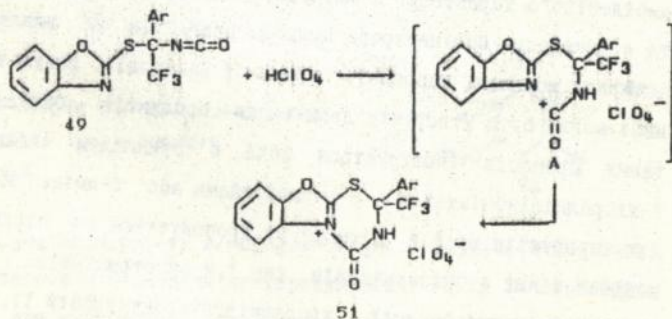
В ряду 1-(імідоїлтіо)алкілізоціанатів відносною стабільністю відзначаються сполуки (49) в яких імідоїлтіо група є елементом гетероциклу. Вони є зручними моделями для вивчення реакцій з протонівмісними реагентами. В разі нуклеofilів такі реакції протікають через стадію продуктів приєднання (50), подальші перетворення яких визначаються в першу чергу замісниками  $\text{R}^1$  та  $\text{R}^2$ . При їх стабілізуючому впливі ( $\text{R}^1 = \text{Cl}_3\text{C}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ) дані сполуки є стійкими речовинами. Зниження адитивного електрофільного впливу замісників ( $\text{R}^1 = \text{F}_3\text{C}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ar}$ ) приводить до їх перетворення в N-алкілдіенамінопохідні (13). В цьому про-

цесі домінуюча роль уже належить гетероциклічному заміснику і встановлено, що нуклеофугні властивості бензотіазолтіольної групи виражені сильніше ніж бензоксазолтіольної.



$\text{R}^1 = \text{Cl}_3\text{C}, \text{F}_3\text{C}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Ar}; \text{Y} = \text{O}, \text{S}; \text{X} = \text{OAl k}, \text{OAr}, \text{NHAl k}, \text{NAl k}_2$ .

Нами знайдена реакція, в якій функціональний замісник ізоціанатів типу (50) може бути об'єктом внутрішньомолекулярної взаємодії. Вона реалізується за участю імідоїльного фрагменту і протонованої ізоціанатної групи (А), що є еквівалентом аміноацильного карбокатиону і утворюється при дії перхлоратної кислоти. Низька нуклеофільність перхлорат-аніону виключає його взаємодію з карбокатионом і сприяє утворенню нових конденсованих систем 1,3,5-тіадіазину (51).



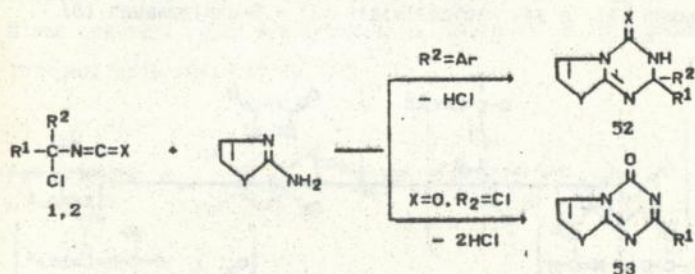
#### 4. 1-ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ АЛКІЛГЕТЕРОКУМУЛЕНИ В СИНТЕЗІ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК.

Аналіз літературних даних свідчить, що застосування 1-функціоналізованих алкілїзоціанатів в синтезі гетероциклічних сполук носить епізодичний характер, причому в деяких випадках структура продуктів залишається дискусійною. Щодо 1-функціоналізованих алкілкарбодіїмідів, то вони розглядаються тільки як потенційні реагенти для циклізації. Приведений нами в попередніх розділах матеріал створює вагомі передумови для використання 1-функціоналізованих алкілгетерокумуленів як ефективних електрофільних синтонів гетероциклізації. Для розроблення нової області застосування 1-функціоналізованих алкілгетерокумуленів нами систематично вивчені їх реакції з 1,1-, 1,2-, 1,4- та 1,8-біфункціональними нуклеофілами. Мета цього дослідження передбачала конструювання нових або маловивчених типів звичайних (5-7-членних), середніх (9-членних), та макро- (13-членних) гетероциклів на базі найдоступніших 1-функціональнозаміщених алкілгетерокумуленів.

Із 1,1-біфункціональних реагентів були вибрані системи амбідентного характеру: 2-аміноазоли, 2-аміноазини, снаміни, та  $\beta$ -дикетони. Поліцентрова природа реагентів не виключала чотирьох можливих напрямків первинної взаємодії, результатом якої могло бути утворення двох типів продуктів. Складність таких процесів ілюструється хоча б прикладом взаємодії 1-хлоралкілїзоціанатів з 2-аміноазолами або 2-аміноазинами, для продуктів якої в літературі пропонується як структура конденсованих 4-оксотриазинів, так і 2-оксотриазинів.

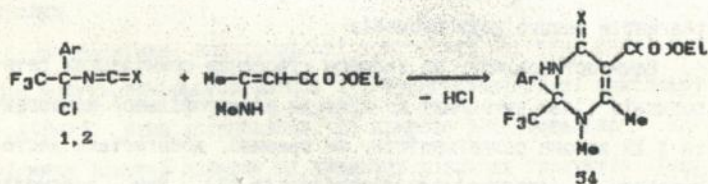
При вивченні реакції 1-хлоралкілгетерокумуленів (1,2) з названими реагентами нами встановлено, що вона є регіоселек-

тивної і з високим виходом приводить винятково до 4-оксо- (іміно)похідних триазинів (52) та (53). Їх будова підтверджена комплексним фізико-хімічним дослідженням (ІЧ, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  спектроскопія, мас-спектрометрія).



R<sup>1</sup>=F<sub>3</sub>C, Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; трет.-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>2</sup>=H, Ar, Cl; X=O, NAr; Y=S, HC=CH.

Регіоселективна циклоконденсація гетерокумуленів (1,2) з етиловим ефіром β-N-метиламінокротонової кислоти, як показано нами, здійснюється через стадії первинних продуктів С-ацилювання і приводить до 4-оксо(іміно)тетрагідропіримідинів (54). Їх будова однозначно встановлена за допомогою спектрів ЯМР  $^{13}\text{C}$ , в яких показовим є кватерний сигнал атома вуглецю N-метильної групи в області 35 м.д. ( $^4J_{\text{C-F}}=1.8$  Гц) за рахунок розщеплення на атомах фтору трифторметильної групи.

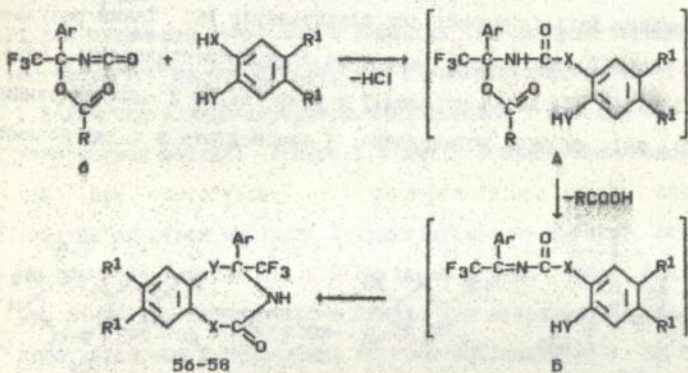


X=O, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-4; Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Взаємодія 1-хлоралкілгетерокумуленів (1,2) із β-дикетонами. Для яких типова кето-енольна таутомерія, з високим виходом приводить до нових похідних 4-оксо(іміно)-1,3-оксази-



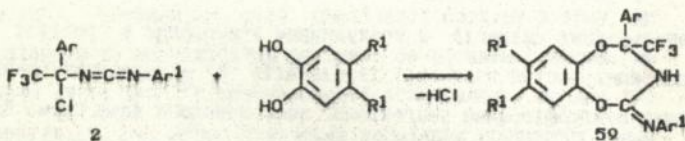
анельованих аналогів. З урахуванням з'ясованих в розділі 1 закономірностей взаємодії ізоціанатів (6) з монофункціональними нуклеофільними реагентами, запропонована нами схема циклізації передбачає приєднання до ізоціанатного фрагменту більш основної групи нуклеофільного реагенту з утворенням інтермедіатів типу (А) та (В).



56,  $\text{x}=\text{y}=\text{O}$ ; 57,  $\text{x}=\text{NH}$ ,  $\text{y}=\text{O}$ ; 58,  $\text{x}=\text{NH}$ ,  $\text{y}=\text{S}$ ;  $\text{R}^1=\text{H}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ .

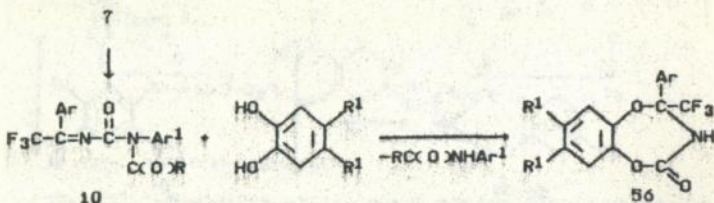
Нами досліджений вплив замісників в реагентах на здійснення циклізації, виділені аналоги проміжних структур (А, В), а також відпрацьовані препаративні умови синтезу цільових сполук.

Як ефективні електрофільні компоненти подібних циклізацій можуть використовуватись і 1-функціоналізовані алкілкарбодіміди. Нами встановлено, що природа функціонального замісника істотно впливає на характер кінцевих продуктів. Так, 1-хлоралкілкарбодіміди (2) в реакції з о-дифенолами утворюють 4-імінопохідні 1.5.3-бензодіоксазепінів (59).



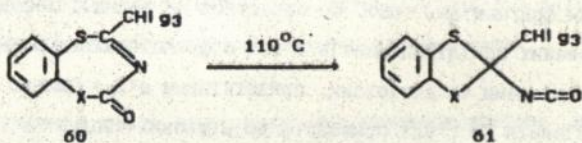
$\text{Ar}^1 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ .

В той же час 1-(ацилокси)алкілкарбодіімідів (7) дають 4-оксо-1,5,3-бенздіоксазепіни (56), тобто сполуки аналогічні отриманим із 1-(ацилокси)алкілізоціанатів (6). Такий результат реакції стає зрозумілим, якщо врахувати схильність карбодіімідів (7) до ізомеризації в N-алкіліден-N'-ацилсечовини (10), які, як було встановлено, і взаємодіють з о-дифенолами.



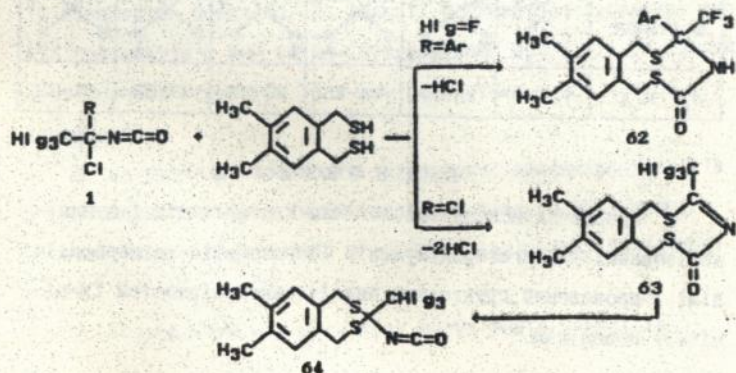
Знайдена реакція демонструє нові можливості 1-(ацилокси)алкілкарбодіімідів (7) та ізомерних їм N-алкіліден-N'-ацилсечовин і є вагомим доказом будови азепінів (56).

В ряду синтезованих семичленних гетероциклів варто відзначити азепіни типу (60), що містять в циклі азаалільний фрагмент. Такі сполуки є стабільними в інтервалі температур 20-100°C. При більш високих температурах для них виявлений невідомий раніше факт звуження семичленного гетероцикла в п'ятичленне із одночасною генерацією ізоціанатної групи. Такий процес, очевидно, відбувається за рахунок внутрішньо-молекулярного зсуву оксі- або тіогруп в азаалільній тріаді гетероциклу.

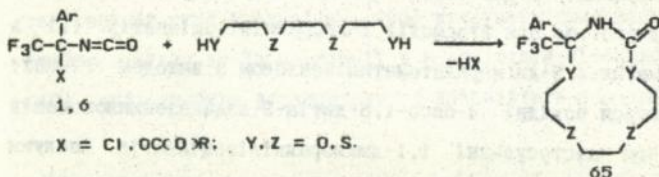


HI g=Cl, F. X=O, S.

1-Функціоналізовані алкілгетерокумулени використані нами і для отримання нових типів середніх та макрогетероциклів. Встановлено, що при взаємодії 1-хлоралкілізоціанатів (1) з 1,2-диметил-4,5-ди(меркаптометил)бензолом з виходом (77-86%) утворяться похідні 4-оксо-1,5-дитіа-3-азабензоциклононанів (62). При застосуванні 1,1-дихлоралкілізоціанатів сполуки (63) не вдається виділити в індивідуальному вигляді, оскільки вони, на відміну від 2,3-дигідропохідних (62), повільно при кімнатній температурі і швидко при нагріванні в толуолі перетворюються в семичленні гетерилізоціанати (64). За своєю суттю такий процес, очевидно, аналогічний до розглянутого вище і демонструє принцип звуження дев'ятичленних гетеросистем до семичленних.



Для синтезу макрогетероциклів з уретановим або тіоуретановим фрагментами (65), що базується на реакції 1-функціоналізованих алкілізоціанатів з 1,8-біфункціональними реагентами - діолами та дитіолами, придатнішими є 1-(ацилокси)алкілізоціанати (6), які приводять до цільових сполук з виходом 60-66%. При застосуванні 1-хлоралкілізоціанатів їх вихід знижується до 31-34%.



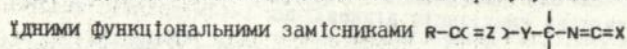
Для доказу будови синтезованих гетероциклічних сполук найбільш інформативною є спектроскопія ЯМР<sup>19</sup>F. Виявлені нами закономірності впливу гетероатомів циклічного фрагменту на хімічний зсув F<sub>3</sub>C груп, можуть в подальшому бути використані для встановлення будови нових гетероциклів, що містять вказані фрагменти.

Фрагмент						
$\delta_{\text{F}}$ , м. д.	72-74	72-77	74-76	75-77	79-82	81-83

## В И С Н О В К И

1. Вперше здійснена типологічна класифікація 1-функціоналізованих алкілгетерокумуленів (ізоціанатів та карбодімідів) і проведений ґрунтовний аналіз закономірностей їх хімічної поведінки.

2. Розроблені загальні методи синтезу і отримані нові типи 1-функціональнозаміщених алкілгетерокумуленів з аніоні-



(X=O, NR; Y, Z=O, N, S).

3. Вперше в хімії гетерокумуленів продемонстрована можливість збереження кумуленової структури при взаємодії 1-функціоналізованих алкілгетерокумуленів з карбоновими кислотами.

4. Встановлено, що в азаалільних системах 1-функціоналізованих алкілгетерокумуленів  $\text{R-CX}=\text{Z}-\text{Y}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{N}=\text{C}=\text{X}$  можуть реалізовуватись нові незворотні аніотропні процеси: термічне декарбоксилування 1-(ацилокси)алкілізоціанатів до N-ацилімідів; ацилокси-ацильне перегрупування 1-(ацилокси)алкілкарбодіімідів до N-алкіліден-N'-ацилсечовин; перегрупування 1-(імідоїлтіо)алкілкарбодіімідів до похідних 2,4-діаза-1,3-дієнів; та таутомерні перетворення: 1-(імідоїлтіо)алкілізоціанати - N-алкіліденкарбамоїлтіонуретани; 1-(імідоїлтіо)алкілізоціанати - 1,3,5-тіадіазин-5-іо-4-олати;

5. Визначено вплив функціональних замісників в алкілгетерокумуленах та природи нуклеofilів на регіоселективність їх взаємодій. Показано, що реакції 1-функціоналізованих алкілізоціанатів з  $\text{OH-}$  та  $\text{NH-}$  нуклеофілами приводять до сполук азометинової структури, а з  $\text{SH-}$  реагентами - до 1-тіоалкілізоціанатів.

6. На прикладі взаємодій 1-(ацилокси)алкілкарбодіімідів з протоновмісними реагентами знайдена нова реакція прямого перетворення карбодіімідів в 1-функціоналізовані алкілізоціанати.

7. Розроблений метод синтезу нових типів 6-алкіліден-

(іміно)функціоналізованих 1,3,5-тіадіазинів та мезоніонних 1,3,5-тіадіазин-5-іо-4-олатів, в основі якого лежить внутрішньомолекулярна циклізація відповідних 1-(імідоїлтіо)алкілгетерокумуленів. Нові конденсовані системи 1,3,5-тіадіазинія-[2,3-b]-бензоксазолів отримані при циклізації 1-(2-бензоксазолілітіо)алкілізоціанатів під дією хлоресіюї кислоти.

8. Здійснений синтез першого, кінетично стабілізованого адамантильного групов представника N,S-вмісних чотиричленних гетерілізоціанатів - 2-ізоціанато-1,3-тіазетидину, що базується на реакції перхлоретилізоціанату з O-метил-N-(1-адамантил)тіонуретаном.

9. Показано, що 1-функціоналізовані алкілгетерокумулені можуть виступати ефективними 1,3-електрофільними синтонами ацилімінного або 2,4-діазадієнового типу в процесах гетероциклізації. На основі реакції 1-хлор- та 1-(ацилокси)алкілгетерокумуленів з різноманітними біфункціональними нуклеофільними реагентами розроблені регіоселективні циклізації функціоналізованих в положенні 4 оксо- або іміногрупованнями нових типів звичайних (5-7-членних), середніх (9-членних) та макро- (13-членних) гетероциклів: тіазолідинів, 1,2,3,4-тетрагідропримідинів, 1,3-оксазинів, 1,3,5-дитіазинів, 1,5,3-бензодіокс(тіа)азепінів, 1,3,5-бензокса(тіа)діазепінів, 1,5-дитіа-3-азабензодіклононнів, 1,5,8,11-(окса,тіа)3-азациклотридеканів.

10. Виявлене явище внутрішньомолекулярного звуження семи- та дев'ятичленних гетероциклічних систем з ендоциклічним азаалільним угрупованням відповідно до п'яти та семичленних з одночасною генерацією екзоциклічного ізоціанатного фрагменту.

11. Серед синтезованих речовин знайдено типи сполук, що проявляють фунгіцидну (N-(і-(ацилокси)-2,2,2-трихлоретил)-О-арилуретани), інсектицидну та нематоцидну (2Н-3,4-дигідро-1,3,5-тіадіазини) дію, а також психотропну (1,5,3-бензодіоксазепіни і 1,3,5-бензокса(тіа)діазепіни) та міотропну (1,5-дитіа-3-азабензоциклоновани) активність.

Основний зміст роботи відображений в публікаціях :

1. Фетехин В. Н., Вовк М. В., Самарай Л. И. // Журн. орган. хімії - 1982. - 18, вып. 12. - С. 2614-2615.
2. Вовк М. В., Момот В. В., Дорохов В. И., Самарай Л. И. // Журн. орган. хімії. - 1986. - 22, вып. 3. - С. 673-674.
3. Вовк М. В., Дорохов В. И., Момот В. В., Самарай Л. И. // Журн. орган. хімії. - 1986. - 22, вып. 5. - С. 1099-1100.
4. Вовк М. В., Дорохов В. И., Самарай Л. И. // Журн. орган. хімії. - 1986. - 22, вып. 8. - С. 1784-1785.
5. Вовк М. В., Дорохов В. И., Самарай Л. И. // Журн. орган. хімії. - 1987. - 23, вып. 5. - С. 1112-1114.
6. Вовк М. В., Дорохов В. И., Самарай Л. И. // Журн. орган. хімії. - 1987. - 23, вып. 6. - С. 1339-1340.
7. Вовк М. В., Дорохов В. И., Самарай Л. И. // Журн. орган. хімії. - 1988. - 24, вып. 4. - С. 727-732.
8. Вовк М. В., Дорохов В. И., Самарай Л. И. // Журн. орган. хімії. - 1988. - 24, вып. 6. - С. 1237-1240.
9. Вовк М. В., Дорохов В. И., Самарай Л. И. // Доклады АН УССР. Сер. Б. - 1988. - N7. - С. 33-35.
10. Вовк М. В., Дорохов В. И., Самарай Л. И. // Журн. орган. хімії. - 1989. - 25, вып. 4. - С. 754-759.
11. Вовк М. В., Брецько М. М., Дорохов В. И. // Журн. орган. хімії.

- 1989. - 25, вып. 4. - С. 759-764.
12. Вовк М. В., Дорохов В. И., Пироженко В. В., Самарай Л. И. // Журн. орган. химии. - 1989. - 25, вып. 8. - С. 1634-1637.
13. Вовк М. В., Дорохов В. И., Самарай Л. И. // Журн. орган. химии. - 1989. - 25, вып. 11. - С. 2390-2394.
14. Вовк М. В., Дорохов В. И., Самарай Л. И. // Журн. орган. химии. - 1989. - 25, вып. 11. - С. 2394-2399.
15. Вовк М. В., Дорохов В. И., Самарай Л. И. // Журн. орган. химии. - 1989. - 25, вып. 11. - С. 2461-2462.
16. Самарай Л. И., Горбатенко В. И., Вовк М. В. // Укр. хим. журн. - 1990. - 56, №9. - С. 966-979.
17. Вовк М. В., Самарай Л. И. // Укр. хим. журн. - 1990. - 56, №12. - С. 1313-1316.
18. Дорохов В. И., Вовк М. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. - 1990. - 33, вып. 8. - С. 39-42.
19. Вовк М. В., Самарай Л. И. // Химия гетероцикл. соед. - 1990. - № 8. - С. 1143-1144.
20. Вовк М. В., Мусич Е. Г., Момот В. В. и др. // Физиол. активн. вещества. - 1991. - Вып. 23. - С. 77-82.
21. Вовк М. В., Давидюк Ю. Н., Самарай Л. И. // Журн. орган. химии. - 1991. - 27, вып. 7. - С. 1480-1487.
22. Вовк М. В., Братенко М. К., Самарай Л. И. // Укр. хим. журн. - 1991. - 57, №4. - С. 431-432.
23. Вовк М. В., Давидюк Ю. Н., Самарай Л. И. // Укр. хим. журн. - 1991. - 57, №12. - С. 1316-1321.
24. Дорохов В. И., Вовк М. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. - 1991. - 34, вып. 3. - С. 14-16.
25. Вовк М. В., Давидюк Ю. Н., Самарай Л. И. // Укр. хим. журн. - 1992. - 58, №1. - С. 54-57.

26. Вовк М. В. , Самарай Л. И. // Укр. хим. журн. - 1992. - 58, -№9. - С. 773-783.
27. Вовк М. В. , Дорохов В. І. , Романенко Є. А. , Самарай Л. І. // Укр. хім. журн. - 1992. - 58, №4. - С. 327-333.
28. Вовк М. В. // Журн. общ. химии. - 1992. - 62, вып. 3. -С. 713-714.
29. Вовк М. В. , Давидюк Ю. Н. , Чернега А. Н. и др. // Журн. орган. химии. - 1992. - 28, вып. 10. - С. 2042-2053.
30. Вовк М. В. //Журн. орган. химии. - 1992. - 28, вып. 3. -С. 607-608.
31. Вовк М. В. //Журн. орган. химии. -1992. -28, вып. 12. -С. 2620-2621.
32. Вовк М. В. , Давидюк Ю. М. , Бойко В. І. // Доповіді АН України. - 1992. - №7. - С. 123-126.
33. Вовк М. В. , Дорохов В. И. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. - 1992. - 35, вып. 9. -С. 25-29.
34. Вовк М. В. , Шурубуря Г. В. , Степура Г. С. , Давидюк Ю. Н. // Физиол. активн. вещества. - 1992. - Вып. 24. - С. 58-61.
35. Вовк М. В. , Давидюк Ю. М. , Самарай Л. І. // Укр. хим. журн. - 1993. - Т. 59, №2. - С. 195-196.
36. Вовк М. В. , Тимошенко В. М. // Укр. хим. журн. - 1993. - 59, №4. - С. 432-434.
37. Вовк М. В. , Бойко В. І. , Самарай Л. И. // Укр. хим. журн. -1993. -59, №10. - С. 1081-1082.
38. Вовк М. В. , Зайцев Л. М. // Хим. фарм. журн. - 1993. - №12. - С. - 26-29.
39. Вовк М. В. // Журн. орган. химии. - 1993. - 29, вып. 8. -С. 1628-1629.
40. Вовк М. В. , Дорохов В. И. // Журн. орган. химии. - 1993. - 29, вып. 9. - С. 1772-1775.
41. Вовк М. В. , Дорохов В. І. , Самарай Л. І. // Доповіді АН України. - 1993. - №11. - С. 140-143.

42. Вовк М. В. // Химия гетероцикл. соед. - 1993. - №. - С. 1139-1142.
43. Вовк М. В., Дорохов В. И., Бойко В. И., Самарая Л. И. // Химия гетероцикл. соед. - 1993. - №11. - С. 1472-1475.
44. Дорохов В. И., Вовк М. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. - 1993. - 36, №9. - С. 82-85.
45. Вовк М. В., Дорохов В. И., Самарая Л. И. и др. // Физиол. активн. вещества. - 1993. - Вып. 25. - С. 73-75.
46. Вовк М. В. // Укр. хим. журн. - 1994. - 60, №2. - С. 184-186.
47. Вовк М. В., Дорохов В. И. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. - 1994. - 37, №4. - С. 22-25.
48. Вовк М. В., Пироженко В. В. // Химия гетероцикл. соед. - 1994. - № 1. - С. 96-98.
49. А. С. 1555325 (СССР). Способ получения изоцианатов / М. В. Вовк, Л. И. Самарая. - Опубл. 07.04.90. Бюл. №13.
50. Вовк М. В., Самарая Л. И. Тези пленарної доповіді XVI Української конференції з органічної хімії. Тернопіль 1992. С. 7.

## АНОТАЦІЇ

Вовк М. В. 1-Функционализованные алкилгетерокумулены (изоцианаты и карбодимиды).

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия, Институт органической химии НАН Украины, Киев, 1994.

Защищается 49 научных работ, которые содержат методы получения и свойства новых типов функционализованных алкилгетерокумуленов общей формулы  $R\overset{\overset{|}{X}}{C}=\overset{\overset{|}{Z}}{Z}-\overset{\overset{|}{Y}}{Y}-\overset{\overset{|}{N}}{C}=\overset{\overset{|}{X}}{X}$  ( $X=O, NR; Y, Z=O, N, S$ ). В их ряду найдены новые реакции, перегруппировки, таутомерные превращения и осуществлен синтез ранее неизвестных типов O,N,S-содержащих гетероциклических соединений.

M. V. Vovk. 1-Functionalized alkylheterocumulenes (isocyanates and carbodiimides).

Dissertation on submit of Doctor of Chemistry in 02.00.03 field - organic chemistry, the Institute of organic chemistry of National Academy of Sciences of the Ukraine, Kiev, 1994  
49 Scientific works which describe preparation methods and properties of new types of functionalized alkylheterocumulenes of general formula  $R\overset{\overset{|}{X}}{C}=\overset{\overset{|}{Z}}{Z}-\overset{\overset{|}{Y}}{Y}-\overset{\overset{|}{N}}{C}=\overset{\overset{|}{X}}{X}$  ( $X=O, NR; Y, Z=O, N, S$ ) are defended. New reactions, rearrangements and tautomeric conversions were found in this series, and the synthesis of previously unknown types of O,N,S-containing heterocycles was performed.

Ключові слова : функціоналізовані алкилгетерокумулены, ізоціанати, карбодіміди, гетероцикли, синтез, властивості, перегрупування, таутомерія.

Подписано к печати 14.11.94 Зак. 2436 тир. 100  
размножено Г'ВД Мінстата України ООП

M. Vovk

455336





AB 31.448

**AB 31.448**