

**УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

На правах рукопису

УДК 547.491+547.782+547.876

КИСЕЛЬОВ

Вадим Віталійович

**РЕГІОСЕЛЕКТИВНІ ВЗАЄМОДІЇ ІМІДОЇЛАЛКІЛЮЮЧИХ
АГЕНТІВ ТА ЇХ АНАЛОГІВ З N,S-НУКЛЕОФІЛАМИ**

02.00.03 - органічна хімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук**

Дніпропетровськ - 1997

547

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00738134 (Q)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Українському державному хіміко-технологічному університеті.

Науковий керівник: **к.х.н О.В. Харченко**

Офіційні опоненти: **д.х.н. Соломко З.П.**
к.х.н. Нічволода В.М.

Провідна установа: Львівський державний університет
ім. І. Франка

Захист дисертації відбудеться "26" червня 1997р. о 15 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К.03.05.05. при Українському державному хіміко-технологічному університеті за адресою: 320005, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці УДХТУ.

Автореферат розісланий "24" травня 1997р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
кандидат хімічних наук

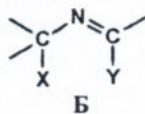
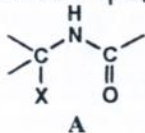
В.Х.Шапка

В.Х.Шапка

1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Пошуки ефективних реагентів тонкого органічного синтезу - перспективна і актуальна проблема, бо вона тісно пов'язана з розвитком фундаментальних основ реакційної здатності, а також обумовлена практичними потребами: виробництвом лікарських препаратів, барвників, пестицидів, полімерних матеріалів та інших важливих продуктів.

Помітну роль в синтезах похідних азотистих гетероциклів відіграють останнім часом імідоалкілюючі засоби (**A**) та споріднені імідоїлалкілюючі агенти (**B**) з двома рухливими замісниками X та Y в 2-азапропенівій тріаді.



На відміну від реагентів типу (**A**), двоцентрові електрофільні системи (**B**) вивчені ще мало і для успішного використання їх в гетероциклізаціях здавалось доцільним детально вивчити їх відношення до тих N,S-нуклеофілів, що традиційно застосовуються в синтезах різноманітних гетероциклічних сполук.

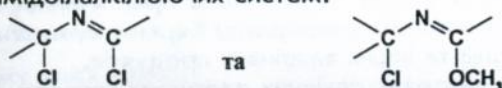
Ступінь дослідженості тематики. Незважаючи на те, що для імідоїлалкілюючих агентів до початку нашої роботи вже було знайдено кілька конденсацій, в літературі не було даних про фактори, які впливають на регіоселективність їх взаємодії з нуклеофілами різної природи. Систематичного дослідження їх реакцій з N,S-нуклеофілами, наприклад, не проводилось.

Мета роботи полягала в тому, щоб в'ясувати основні закономірності, які обумовлюють регіоселективність взаємодії різних імідоїлалкілюючих агентів з тестовими N,S-нуклеофілами і на цій основі розробити зручні підходи до направлених синтезів нових типів функціональних похідних азотистих гетероциклів.

Наукова новизна роботи. Вперше проведено систематичне дослідження взаємодії ряду імідоїлалкілюючих та імідоїлалкенілюючих агентів з тіосечовиною, заміщеними тіосечовинами, тіобензамідом, роданідами лужних металів та іншими N,S-нуклеофілами. Встановлено, що регіоселективність цих конденсацій суттєво залежить від умов їх проведення, від електрофільності центрів C^{sp3} і C^{sp2} , а також від рухливості замісників біля них. Вплив першого з цих факторів проявляється, наприклад, у тому, що взаємодія доступних реагентів загальної формули $Ar^1CCl=NCHClAr^2$ з тіосечовиною проходить в присутності триетиламіну за рахунок N,S-центрів, а без додавання основи -

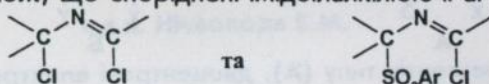
N,N'-центрів. Імовірно, що це пов'язано з дезактивацією S-центру тіоурейдного фрагменту проміжних продуктів конденсації внаслідок протонування.

Разом з тим порівняння реакційної здатності двох близьких за будовою імідоїлалкільючих систем:



показало, що остання з них значно селективніше взаємодіє з N,S-нуклеофілами внаслідок зменшення електрофільності C^{sp^2} -центру після заміщення атома хлору на метоксигрупу. Цей ефект вдалося використати для розробки препаративного синтезу нових похідних тетрагідро-1,3,5-триазин-2-тіону.

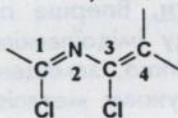
Знайдено також, що споріднені імідоїлалкільючі агенти типу:



по-різному взаємодіють з N,S-нуклеофілами внаслідок меншої рухливості арилсульфонільної групи порівняно з атомом хлору біля C^{sp^3} -центру. Ця закономірність була покладена в основу направленого синтезу 3,6-діарил-1,2,3,4-тетрагідро-1,3,5-триазин-2-тіонів, які легко утворюються внаслідок послідовної обробки

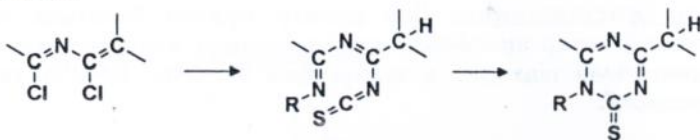
N-арилсульфонілметилбензімідоїлхлоридів роданідом натрію, ароматичними амінами і лугами. На відміну від цієї циклоконденсації, що відбувається за рахунок елімінування арилсульфонільної групи на останній стадії процесу, при обробці реагентів типу $\text{ArCCl}=\text{NCH}_2\text{SO}_2\text{Ar}'$ роданідом натрію, а потім трет.-бутилатом калію циклізація проходить без відщеплення арилсульфонільної групи і приводить до похідних 4(5)-фенілсульфоніл-5(4)-меркаптоїмідазолу, які не були відомі раніше.

Показано нарешті, що атоми хлору в положеннях 1 і 3 імідоїлалкельючої системи типу:



настільки відрізняються своєю рухливістю, що вдається провести конденсацію з тіосечовиною, наприклад, лише за рахунок першого з них. Разом з тим при послідовній дії первинних амінів і роданіду натрію елімінуються обидва атоми хлору, що обумовлено введенням протонодонорного замісника до центру C^1 і активацією центру C^3 за рахунок прототропії. В результаті ут-

ворюються проміжні імідоїлізотіаціанати, що легко циклізуються за схемою:



Таким чином, систематичне вивчення взаємодії ряду імідоїл-алкілюючих агентів та їх аналогів з тестовими N,S-нуклеофілами дозволило не тільки встановити фактори, що впливають на регіо-селективність цих реакцій, але й привело до розробки цілком направлених синтезів нових похідних імідазолу, 2H-1,3,5-тіадіазину, 1,2-дигідро-s-триазину та 1,2,3,4-тетрагідро-s-триазину.

Практична значимість роботи полягає в тому, що арсенал тонкого органічного синтезу вдалося збагатити рядом нових електрофільних реагентів, які містять в термінальних положеннях 2-азапропенового фрагмента реакційноздатні замісники і можуть бути використані для різноманітних циклізацій. На основі цих реагентів синтезовано більше 50 нових функціональних похідних п'яти- і шестичленних азотистих гетероциклів, серед яких варто вести пошуки біоактивних препаратів. Крім того, деякі з одержаних сполук виявились ефективними вулканізаторами та структурними модифікаторами гуми.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались на XVI Міжнародному симпозиумі з органічної хімії сірки (Мерзебург, 1994р.), Міжнародному симпозиумі з органічної хімії (С.-Петербург, 1995р.) та XV Міжнародній конференції з хімії гетероциклічних сполук (Тайбей, 1995р.).

Публікації. По темі дисертації опубліковано 5 статей та тези трьох доповідей.

Об'єм та структура роботи. Дисертаційна робота викладена на 104 стор. машинопису і складається зі вступу, трьох глав, додатку, висновків і списку літератури, що включає 75 найменувань. В роботі є 21 таблиця, 16 схем.

Перша глава - огляд літератури, присвячений методам синтезу та перетворенням імідоїлалкілюючих агентів. В другій і третій главах викладаються і обговорюються результати власних досліджень реакцій імідоїлалкілюючих агентів та їх аналогів з N,S-нуклеофілами. У додатку приводяться результати випробувань синтезованих сполук, як вулканізаторів та модифікаторів гуми.

Конкретний особистий вклад дисертанта. Експериментальна частина роботи, аналіз спектральних досліджень та встанов-

лення будови синтезованих сполук зроблені особисто дисертантом.

Методи дослідження. Для доказу будови багатьох нових ациклічних і гетероциклічних сполук широко використовувалися різні синтетичні підходи, а також дані ІЧ, УФ, ЯМР¹H та ¹³C спектроскопії.

2. ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

2.1. Регіоселективні конденсації N- α -хлоралкілімідоїл-хлоридів та відповідних імідоестерів з N,S-нуклеофілами

Нами вперше показано, що досить прості імідоїлалкілюючі агенти, одержані за допомогою знайденого раніше підходу (1) \rightarrow (2) (див. Синиця А.Д., Бонадик С.В. // ЖОрХ.-1978.-Т.14, №7.- С. 1559-1560), цілком регіоселективно взаємодіють з тіосечовиною у звичайних умовах і дають з виходами 68-88% гідрохлориди 2,4-діарил-6-меркапто-1,2-дигідро-1,3,5-триазинів (5), з яких легко виділити відповідні основи (7) за допомогою триетиламіну. Разом з тим, якщо взаємодію реагентів (2) з тіосечовиною проводити відразу в присутності триетиламіну, то утворюються ізомерні сполуки - похідні 6-аміно-2H-1,3,5-тіадіазину (8). Отже, в залежності від умов проведення реакції утворення шестичленного гетероциклу відбувається за участю N,N'- або N,S-центрів тіосечовини (див.схему1).

Будову продуктів циклізації (7) і (8) було доведено комплексним спектральним та хімічним дослідженням. Важливу роль при цьому зіграло порівняння ІЧ, ПМР та ЯМР ¹³C спектрів споріднених представників структур (7) і (8). Якщо R=C₆H₅, то утворення дигідротриазинового кільця стає неможливим і тому 2,4-дифеніл-6-дифеніламіно-2H-1,3,5-тіадіазин (8, R=Ar¹=Ar²=Ph) став базовою сполукою для ідентифікації інших продуктів циклізації.

Цікаво, що в ІЧ спектрі розбавленого розчину сполуки (7, Ar¹=Ar²=Ph) в дихлорметані знайдена полоса ν_{SH} 2535 см⁻¹, що дозволяє віддати перевагу тіольній, а не тіонній формі. Наявність первинної аміногрупи в тих сполуках (8), в яких R=H, надійно підтверджена порівнянням ІЧ спектрів певних представників структур (8) і (10). Разом з тим порівняння УФ спектрів основ (7) і (8), а також відповідних солей (5) і (6) дозволило встановити положення протонування гетероциклічного фрагмента.

Таким чином, відмінність в циклізаціях (2) \rightarrow (7) і (2) \rightarrow (8) надійно встановлена, але причини, що викликають зміну регіоселективності електрофільних центрів в реагентах (2) по відношенню до N,S-центрів тіосечовини, хоч і детально розглянуті, але

однозначно не з'ясовані. Однією з них може бути неоднакова дезактивація S- і N-центрів в проміжних сполуках (3), для яких досить важливу роль відіграє, очевидно, тіольна форма і тому стають важливими резонансні структури ізотіуронієвого типу:



Зрозуміло, що такий ефект відсутній в проміжних продуктах (4), в яких "м'який" S-центр легше взаємодіє з C^{sp^3} -C/ зв'язком, ніж більш "жорсткий" N-центр.

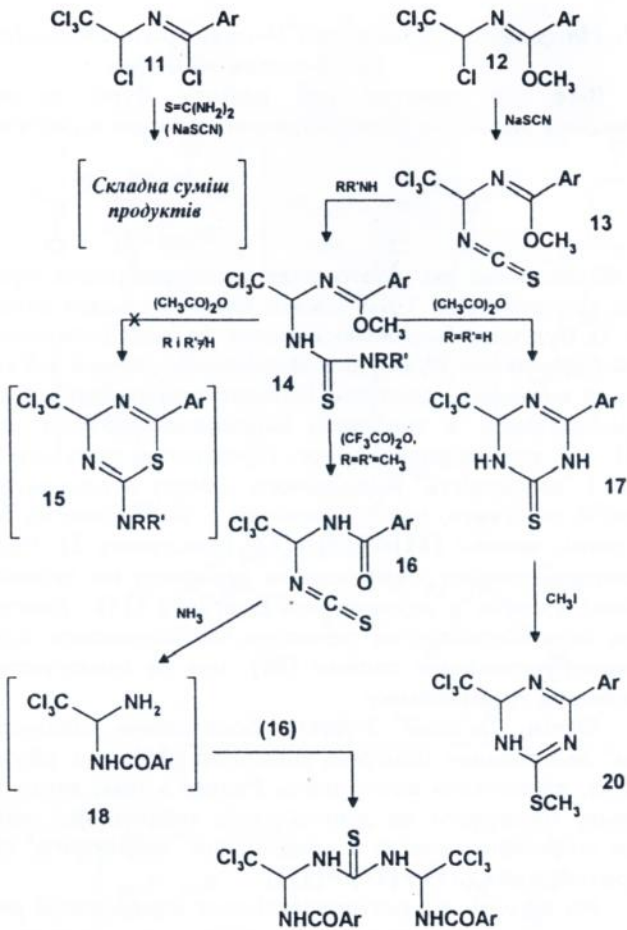
Зауважимо, що на відміну від селективних реагентів типу $\text{ArCHClN}=\text{CClAr}$ їх аналоги загальної формули $\text{CCl}_3\text{CHClN}=\text{CClAr}$ (11) дають складну суміш продуктів не тільки з тіосечовиною, але й з тіобензамідом і роданидами лужних металів. Однак при заміні атома хлору в імідоїльному фрагменті реагентів (11) на метоксигрупу, регіоселективність циклоконденсацій з N,S-нуклеофілами явно зростає (див.схему 2).

Так доступні N-1,2,2,2-тетрахлорімідоестери (12) цілком направлено реагують з роданидом натрію і дають нові поліцентрові електрофільні реагенти (13), що містять ізотіоціанатогрупу в α -положенні до атома азоту імідоїльного фрагмента. Їх вдалося використати для отримання заміщених тіосечовин (14), котрі порізному взаємодіють з ангідридами оцтової і трифтороцтової кислот, але в жодному випадку похідні 2H- чи 4H-1,3,5-тіадіазину не були виділені. Разом з тим деякі з тіосечовин (14, R=R'=H) легко циклізуються з утворенням відповідних 4,6-дизаміщених 1,2,3,4-тетрагідро-1,3,5-триазин-2-тіонів (17). Наявність в них тіонної групи підтвержена за допомогою спектрів ЯМР¹³C ($\delta_{\text{C}=\text{S}}$ 176 м.д.). Цікаво, що після метилювання цей сигнал щезає, оскільки перетворення (17)→(20) проходить за участю зв'язку C=S.

Зауважимо, що продукти приєднання диметиламіну до реагентів (14) при обробці ангідридом трифтороцтової кислоти не циклізуються, а перетворюються в N-1-ізотіоціанато-2,2,2-трихлоретипаміди ароматичних карбонових кислот (16), які своєрідно взаємодіють з аміаком: (16)→(18)→(19).

Таким чином, порівняння реакційної здатності подібних імідоїлалкілюючих агентів (11) і (12) показало, що принаймі в деяких випадках зменшення активності C^{sp^2} -центру приводить до

CXEMA 2



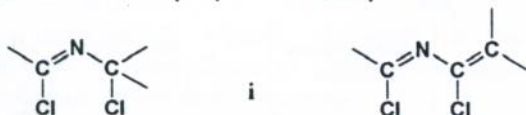
$\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5, 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{RR}'\text{N}=\text{H}_2\text{N}, \text{CH}_3\text{NH}, (\text{CH}_3)_3\text{CNH}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH},$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}, 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}, (\text{CH}_3)_2\text{NH}, \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}, \text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}.$

того, що конденсацію з N,S-нуклеофілом можна розчленити на дві регіоселективні стадії і в результаті отримати такі похідні азотистих гетероциклів, котрі не були доступні раніше.

2.2. Направлені взаємодії N- α -хлоралкенілімідоїлхлоридів з N,S-нуклеофілами

Вже до початку цієї роботи було встановлено, що реакційна здатність електрофільних центрів в системах:

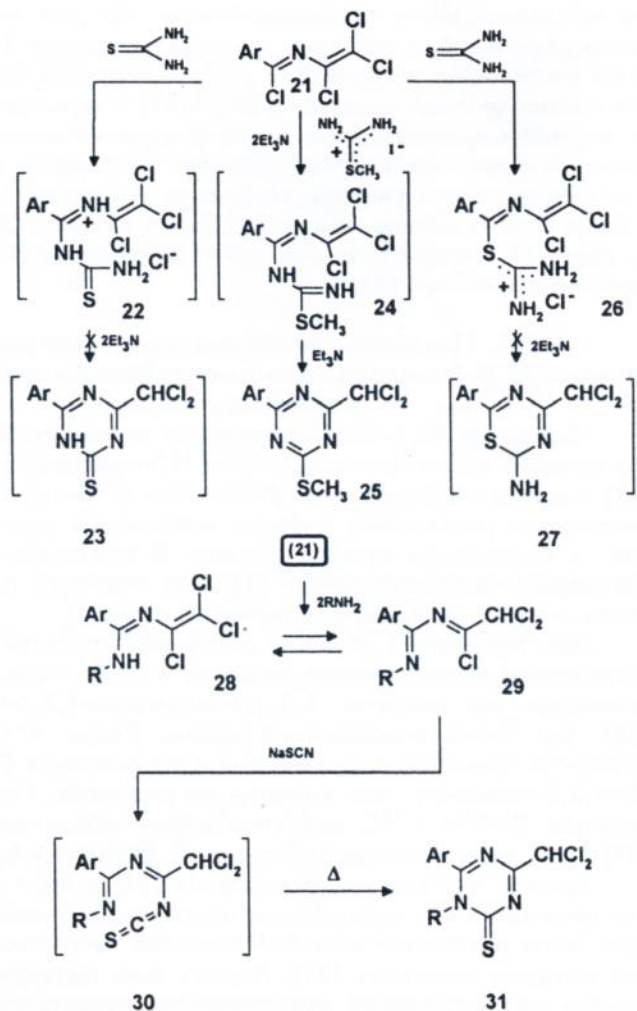


по відношенню до цілого ряду моноцентрових нуклеофілів суттєво відрізняється. Тому цікаво було порівняти взаємодію близьких за будовою імідоїлалкілюючих та імідоїлалкенілюючих агентів з амбідентними N,S-нуклеофілами. Зручними об'єктами дослідження виявились доступні N-перхлорвінілімідоїлхлориди (21), які порівнювались з типовими імідоїлалкілюючими агентами (2) і (11), що розглядались вище. Приймаючи до уваги високу активність і "жорсткість" імідоїльного центру в реагентах (21) можна було б очікувати, що їх взаємодія з тіосечовиною буде проходити таким чином: (21)→(22)→(23) (див.схему 3). Насправді ж цей імовірний ланцюг перетворень здійснити не вдалося, бо у звичайних умовах в ацетонітрилі реагенти (21) дають з тіосечовиною жовті кристалічні речовини, які виявились ациклічними імідоїлізотіуронієвими солями (26), що не циклізуються навіть при додаванні триетиламіну.

Отже, "м'який" S-центр тіосечовини взаємодіє з "жорстким" імідоїльним центром реагентів (21), що обумовлено, очевидно, кінетичним контролем. Разом з тим, якщо S-центр тіосечовини блокувати за допомогою, наприклад, метилювання, то стає можливим участь в конденсації "жорсткого" N-центру [див. перетворення (21)→(24)→(25)].

На відміну від регіоселективних конденсацій реагентів (21) з тіосечовиною і S-метилізотіуроніййодидом, їх взаємодія з роданідами лужних металів приводить лише до складної суміші осмолених продуктів. Однак, якщо реагенти (21) обробити спочатку первинними амінами, а потім роданідом натрію процес проходить цілком направлено і приводить до 1,4,6-тризаміщених 1,2-дигідро-1,3,5-триазин-2-тіонів (31). У цьому процесі безпосередню участь беруть не самі продукти (28), а їх протропні тау-

CXEMA 3



Ar = C₆H₅; 4-CH₃C₆H₄; 4-O₂NC₆H₄; 4-BrC₆H₄; R = Alk.

томери (29), що містять рухливий атом хлору біля зв'язку $C=N$, який здатний заміщуватися на ізотіоціанатогрупу.

Цікаво, що аналоги реагентів (28) без рухливих атомів водню не взаємодіють з роданід-йоном, бо для них неможлива прототропія, а без неї атом хлору в положенні 3 2-аза-1,3-дієнової системи, як встановлено раніше, є досить інертним. Відносно останньої стадії процесу - (30)→(31) - зауважимо, що подібне внутрішньомолекулярне циклоприєднання вивчено раніше на інших об'єктах і не викликає сумніву. Ймовірно, що сфера застосування нового синтезу заміщених 1,2-дигідро-1,3,5-триазин-2-тіонів значно ширша, ніж це показано на схемі 3, і для цієї мети вдасться використати ряд інших імідоілалкенілюючих агентів, подібних до сполук (21).

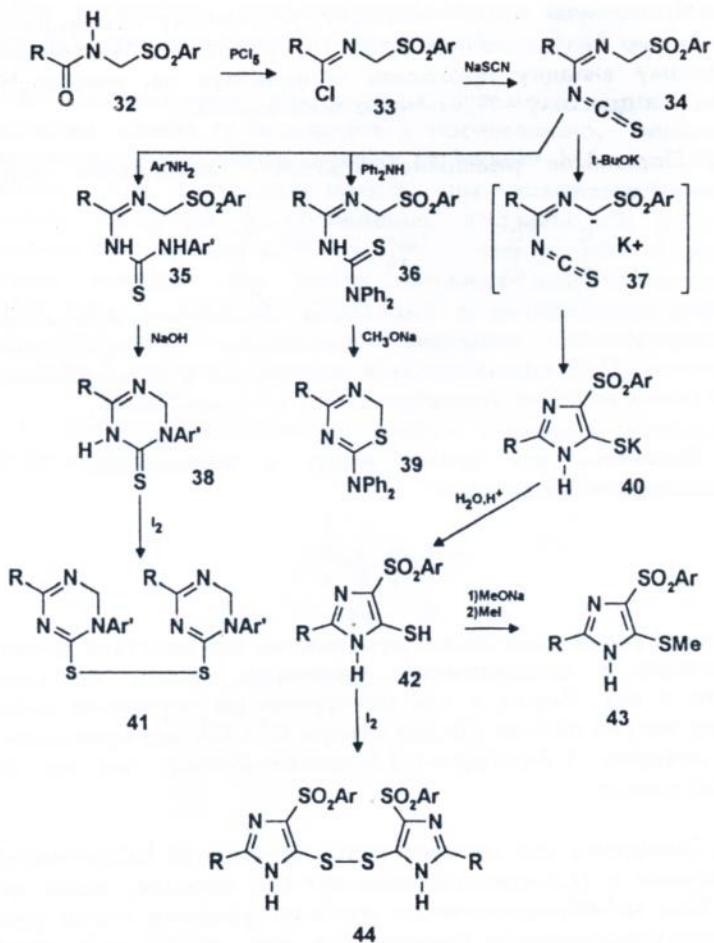
2.3. Циклізації на основі продуктів селективної взаємодії *N*-(арилсульфонілметил)бензімідоїлхлоридів з роданідом натрію

На відміну від імідоїлметилуючих агентів типу $RCCl=NCH_2Cl$, що складно взаємодіють з різними *N,S*-нуклеофілами, їх аналоги (33) з арилсульфонільною групою біля C^{sp^3} -центру є більш селективними реагентами і цілком направлено реагують, наприклад, з роданідами лужних металів. В результаті одержуються відповідні імідоїлізотіоціанати (34), які виявилися придатними для трьох циклізацій, що представлені на схемі 4.

Так, послідовна обробка доступних реагентів (34) спочатку первинними ароматичними амінами, а потім гідроксидом натрію приводить до похідних 1,2,3,4-тетрагідро-1,3,5-триазин-2-тіону (38), що легко окислюються йодом. Разом з тим, циклізація продуктів приєднання дифеніламіну до реагентів (34) дає похідні 2*H*-1,3,5-тіадіазину, що з йодом не реагують. Порівняння даних спектрів ЯМР¹H і ¹³C для споріднених представників структур (38) і (39) дало можливість остаточно довести їх будову.

Цікаво, що взаємодія реагентів (34) з трет.-бутилатом калію проходить без елімінування арилсульфонільної групи і приводить після остаточної обробки соляною кислотою до сірковмісних похідних імідазолу (42), будову яких підтвержено за допомогою метилювання та окиснення [див. перетворення (42)→(43) і (42)→(44) на схемі 4]. Разом з тим важливу роль в дослідженні прототропії в сполуках (42) зіграли дані ІЧ та УФ спектрів. Зауважимо, що використання реагентів (33) для одержання нових похідних 5-меркаптоїмідазолу суттєво доповнює ті поодинокі синтези подібних сполук, які були розроблені раніше.

CXEMA 4



$R = C_6H_5, 4-CH_3C_6H_4, 4-CH_3OC_6H_4; Ar = C_6H_5, 4-CH_3C_6H_4;$

$Ar' = C_6H_5, 4-CH_3C_6H_4, 4-CH_3OC_6H_4, 4-BrC_6H_4.$

3. ВИСНОВКИ

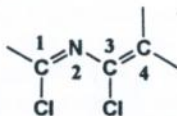
1. Встановлено, що доступні імідоалккілюючі агенти загальної формули $Ar'CCl=NCHClAr''$ по-різному взаємодіють з тіосечовиною без додавання основ і в присутності триетиламіну. У першому випадку проходить конденсація за участю N,N' -центрів, а в другому - N,S -центрів тіосечовини.

2. Порівняння реакційної здатності споріднених імідоалккілюючих систем:



показало, що остання з них більш селективно взаємодіє з N,S -нуклеофілами внаслідок зменшення електрофільності C^{sp^2} -центру. Цей ефект вдалося реалізувати в препаративному синтезі нових похідних тетрагідро-1,3,5-триазин-2-іону.

3. Виявлено, що атоми хлору в положеннях 1 і 3 імідоалккілюючої системи



настільки відрізняються своєю рухливістю, що вдається провести конденсацію з тіосечовиною, наприклад, тільки за участю першого з них. Разом з тим послідовна дія первинних амінів і роданіду натрію зачіпає обидва центри C^1 і C^3 , що приводить до таких похідних 1,2-дигідро-1,3,5-триазин-2-іону, які не були доступні раніше.

4. Знайдено, що направленість конденсацій імідоілметилуючих агентів з N,S -нуклеофілами суттєво зростає, якщо атом хлору біля sp^3 -гібридизованого вуглецю замінити менш рухливою арилсульфонільною групою. Так, при послідовній обробці реагентів загальної формули $ArCCl=NCH_2SO_2Ar'$ роданідом натрію, ароматичними амінами і лугами проходить регіоселективна циклізація внаслідок елімінування арилсульфонільної групи лише на останній стадії, що приводить до багатьох 3,6-діарил-1,2,3,4-тетрагідро-1,3,5-триазин-2-іонів, які не можна отримати використовуючи більш прості імідоілметилуючі засоби типу $ArCCl=NCH_2Cl$.

5. Доведено, що доступні N-арилсульфонілметилімідоїл-ізотіоціанати легко циклізуються при дії трет.-бутилату калію без елімінування арилсульфонільної групи. В результаті цього вдалося розробити препаративний синтез невідомих раніше 2-арил-4(5)-арилсульфоніл-5(4)-меркаптоімідазолів.

6. Систематичне дослідження взаємодії різних імідоїл-алкілюючих агентів та їх аналогів з тіосечовиною, заміщеними тіосечовинами, роданідом натрію та іншими N,S-нуклеофілами показало, що регіоселективність цих конденсацій суттєво залежить від умов їх проведення, а також від рухливості замісників біля центрів C^{sp^2} і C^{sp^3} електрофільної системи. Важливе значення має також активація імідоїлалкілюючих засобів типу $-C(X)=N-CCl=C<$, в яких малорухливий атом хлору біля зв'язку $C=C$ стає рухливим після введення в положення 1 протонодонорних замісників.

7. Деякі з синтезованих сполук виявились ефективними модифікаторами гуми.

4. СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Зябрев В.С., Киселев В.В., Романенко Е.А., Драч Б.С. Синтез производных 5-меркаптоимидазола на основе N-арилсульфонилметилимидоилизотиоцианатов // Журн. орган. химии. - 1994. - Т.30. - Вып.5. - С. 715-719.
2. Киселев В.В., Зябрев В.С., Харченко А.В., Драч Б.С. Применение полихлорсодержащих 2-аза-1,3-диенов для синтеза 1,4,6-тризамещенных 1,2-дигидро-1,3,5-триазин-2-тионов // Докл. АН Украины. - 1994. - № 7. - С. 121-123.
3. Зябрев В.С., Киселев В.В., Харченко А.В., Драч Б.С. 1-Арил-3-изотиоцианато-1-метокси-4,4,4-трихлор-2-азабутены-1 - новые реагенты для гетероциклизации // Укр. хим. журн. - 1994. - Т.60. - №12. - С.854-858.
4. Зябрев В.С., Киселев В.В., Харченко А.В., Драч Б.С. Региоселективные гетероциклизации продуктов присоединения ароматических аминов к (арилсульфонилметилимино)изотиоцианатам // Журн. орган. химии. - 1995. - Т.31. - Вып.2. - С. 462-465.
5. Киселев В.В., Зябрев В.С., Романенко Е.А., Харченко А.В., Драч Б.С. Региоселективные циклоконденсации N-(1-хлорбензил)бензимидаилхлорида и его аналогов с тиомочевинной // Журн. орган. химии. - 1995. - Т.31. - Вып.8. - С. 1246-1250.
6. Zybrev V.S., Kiselev V.V., Kharchenko A.V., Drach B.S. N-Arylsulfonylmethylimidoylthiocyanates - new reagents for heterocyclization // 16th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur. Abstracts. Merseburg. 1994. P. 299.
7. Зябрев В.С., Киселев В.В., Драч Б.С. Региоселективные гетероциклизации на основе имидоилалкилирующих агентов и их аналогов // Симпозиум по органической химии. Тезисы докладов. С.-Петербург. 1995. С. 200.
8. Kiselev V.V., Zybrev V.S., Kharchenko A.V., Drach B.S. Regioselective heterocyclizations on imidoylalkylating agents and their analogs // 15th International Congress of Heterocyclic Chemistry. Abstracts. Taipei. 1995. P. 03-253.

5. АНОТАЦІЇ

Киселев В.В. Региоселективные взаимодействия имидоилалкилирующих агентов и их аналогов с N,S-нуклеофилами.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия. Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск, 1997.

Защищается 8 научных публикаций, которые содержат сведения о систематическом исследовании региоселективных взаимодействий имидоилалкилирующих агентов и их аналогов с N,S-нуклеофилами. Установлено, что направление таких реакций существенно зависит от условий их проведения, а также от подвижности заместителей у центров C^{sp^2} і C^{sp^3} 2-азапропеновой системы. На основе различных имидоилалкилирующих средств разработаны препаративные синтезы ряда новых производных имидазола, 2H-1,3,5-тиадиазина, 1,2-дигидро-s-триазина и 1,2,3,4-тетрагидро-s-триазина.

Kiselev V.V. Regioselective interactions of imidoalkylating agents and their analogs with N,S-nucleophiles.

Thesis for receiving the degree of candidate of sciences (Chemistry). Speciality 02.00.03 Organic Chemistry. Ukrainian State Chemical Technology University, Dnepropetrovsk, 1997.

Eight scientific publications presenting data of systematic investigating regioselective interactions of imidoalkylating agents and their analogs with N,S-nucleophiles are defended. It was found that these reactions course essentially depends on their performance conditions and also on lability of substituents at the C^{sp^2} and C^{sp^3} centres of the 2-azapropene system. On the basis of various imidoalkylating reagents preparative syntheses of a series of new imidazole, 2H-1,3,5-thiadiazine, 1,2-dihydro-s-triazine and 1,2,3,4-tetrahydro-s-triazine derivatives were devised.

Ключові слова: імідоїлалкілювання, 2H-1,3,5-тіадіазин, 1,2-дигідро-s-триазин, 1,2,3,4-тетрагідро-s-триазин, N,S-нуклеофіли.

AB 38.512

AB 38.213