

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

---

## CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

---

УДК 547.245

### ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОЦИАНАТОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ГИДРАЗИНА

**А.Д. Кирилин<sup>1</sup>, Л.О.Белова<sup>1,@</sup>, Н.И. Кирилина<sup>2</sup>, А.В. Петроградский<sup>1</sup>,  
Н.Л. Шембель<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

<sup>2</sup>Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементо-органических соединений (ГНИИХТЭОС), Москва 111123, Россия

@Автор для переписки, e-mail: [belova.lya@inbox.ru](mailto:belova.lya@inbox.ru)

В обзоре обобщены результаты исследований по изучению химических превращений органических и кремнийорганических изоцианатов при их взаимодействии с производными гидразина. Показано, что с органическими изоцианатами гидразин и его производные, в том числе и кремнийорганические, достаточно легко образуют соответствующие семикарбазиды. Приведены условия проведения реакций, оказывающие влияние на состав, строение и выход образующихся целевых продуктов. Показано существенное отличие взаимодействия триметилсилилоцианата с органическими и кремнийорганическими производными гидразина. Показано, что причиной невозможности выделения триметилсилильных производных семикарбазиды является их низкая гидролитическая стабильность, а также высокая силилирующая способность. Обсуждены особенности реакций взаимодействия триметилсилилоцианата и диметилхлорметилсилилоцианатосилана с 1,1-диметилгидразином, его триметилсилильным аналогом и изониазидом. Приведены возможные варианты схем образования ранее неизвестного О-триметилсилил-1,1-диметилгидразинкарбоксимидоата. Показаны результаты использования в данных процессах карбофункциональных кремнийорганических изоцианатов. Представлены основные направления практического использования получаемых соединений – в качестве физиологически активных препаратов, в полимерной химии и в сельском хозяйстве.

**Ключевые слова:** производные гидразина, изоцианаты, кремнийорганические соединения, семикарбазиды, триметилсилилоцианат, карбофункциональные кремнийорганические изоцианаты.

DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-4-39-49

### PECULIARITIES OF ISOCYANATES INTERACTION WITH HYDRAZINE DERIVATIVES

**A.D. Kirilin<sup>1</sup>, L.O. Belova<sup>1,@</sup>, N.I. Kirilina<sup>2</sup>, A.V. Petrogradsky<sup>1</sup>, N.L. Shembel<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

<sup>2</sup>State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow 111123, Russia

@Corresponding author e-mail: [belova.lya@inbox.ru](mailto:belova.lya@inbox.ru)

The results of studies on chemical transformations of organic and organosilicon isocyanates in their interaction with hydrazine derivatives have been summarized in this review. It is shown that hydrazine and its derivatives including organosilicon compounds reacting with organic isocyanates form corresponding semicarbazides readily enough. The reaction conditions that effect the composition, structure and yield of the resulting target products are presented. A significant difference in the interaction of trimethylsilyl isocyanate with organic and organosilicon derivatives of hydrazine is demonstrated. It is demonstrated that the reason for the impossibility to isolate

*trimethylsilyl derivatives of semicarbazide is their low hydrolytic stability, as well as high silylating ability. Peculiarities of the reaction of trimethylsilyl isocyanate and dimethylchloromethyl isocyanate silane with 1,1-dimethylhydrazine, its trimethylsilyl analog and isoniazid are given. Possible schemes for the formation of a previously unknown O-trimethylsilyl-1,1-dimethylhydrazinecarboximidoate are presented. The results of using carbofunctional organosilicon isocyanates in these processes are discussed. Basic trends in practical use of the prepared compounds as physiologically active preparations in polymer chemistry and agriculture are shown.*

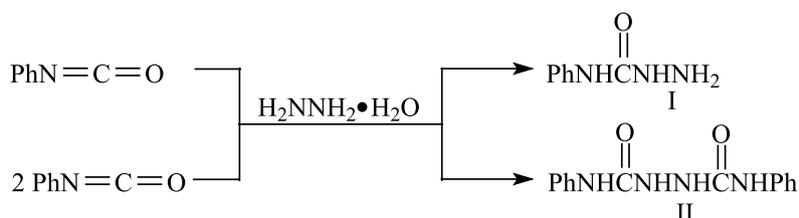
**Keywords:** hydrazine derivatives, isocyanates, organosilicon compounds, semicarbazides, trimethylsilyl isocyanate, carbofunctional organosilicon isocyanates.

Известно, что изоцианаты относятся к числу веществ, обладающих высокой реакционной способностью. Наиболее типичными для них являются реакции с соединениями, содержащими подвижный атом водорода.

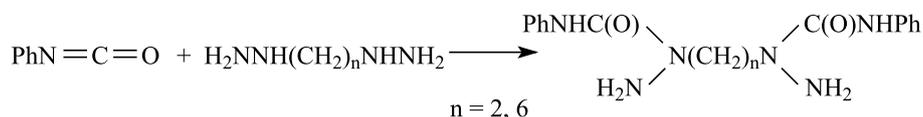
Аналогичными свойствами обладают и кремнийсодержащие изоцианаты. Однако, в отличие от органических аналогов, при взаимодействии с гидразином и его производными они действуют более избирательно. При этом следует отметить, что если реакции

изоцианатов с аминами достаточно подробно рассматривались ранее в литературе [1–4], то в случае гидразина и его производных такие исследования еще не проводились. Настоящий обзор является попыткой восполнить этот пробел.

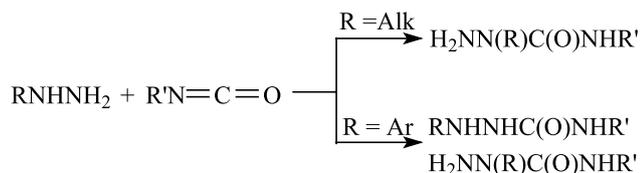
В конце XIX века Th. Curtius и A. Burkhard [5] установили, что взаимодействие органических производных гидразина или его гидрата с фенилизоцианатом заканчивается образованием семикарбазидов I, II:



Аналогично ведут себя и дигидразины [6, 7], при этом отмечено, что присоединение протекает по внутренним атомам азота:



Позже M.J. Gelderen [8] обнаружил существенную особенность данной реакции, заключающуюся в том, что на состав и строение образующихся продуктов влияют как тип заместителей в исходном гидразине, так и вид используемого растворителя. В случае алкилзамещенных производных гидразина всегда образуются 2,4-семикарбазиды, а при наличии арильных групп – как 2,4-, так и 1,4-замещенные продукты:

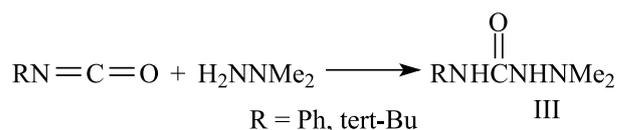


Позже данный факт был подтвержден на примере использования алифатических изоцианатов в реакциях с 17-тью арилпроизводными гидразина [9].

Спустя столетие появилось уточнение [10], что строение используемого изоцианата оказывает влия-

ние не только на выход образующегося семикарбазиды (от 51 до 91%), но и на его агрегатное состояние.

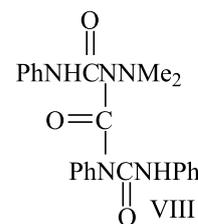
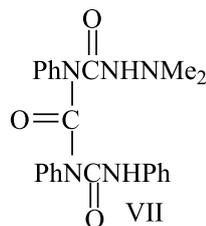
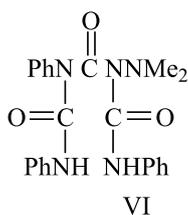
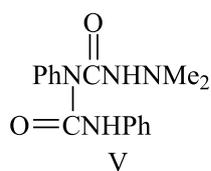
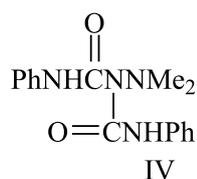
В дальнейшем было установлено, что и высокотоксичный 1,1-диметилгидразин также легко, при 0 °С, реагирует с органическими изоцианатами [11], а выход целевых продуктов III достигает 93–96%. Для таких семикарбазидов методом ЯМР исследованы внутримолекулярные динамические процессы – заторможенное вращение по связи N–N [12].



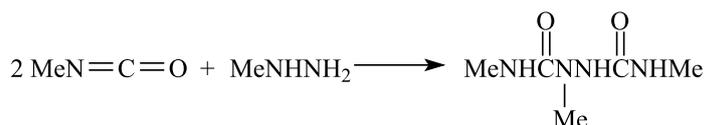
Однако уже в 2003 году Ю.В. Савельев с сотр. [13] на основании ИК-, ЯМР-спектров и данных эбуллиоскопических исследований сделали важное уточнение, заключающееся в том, что только при значительном избытке 1,1-диметилгидразина отно-

сительно фенилизоцианата можно получить 1,1-диметил-4-фенилсемикарбазид **III** (R = Ph); во всех

других соотношениях исходных продуктов образуются биуреты типа **IV–VII**:



При этом следует отметить, что использование в данном процессе метилгидразина и алкилизоцианатов [14] делает возможным получение 2-метилсемикарбазида:



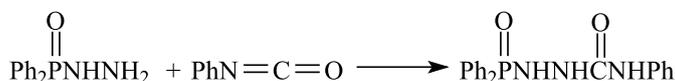
Кроме того, оказалось, что и наличие в молекуле гидразина более сложных заместителей, например, как это имеет место в карбазатах, практически не

сказывается как на условиях проведения данной реакции с алкил- и арилизоцианатами [15–17], так и на выходах образующихся продуктов:



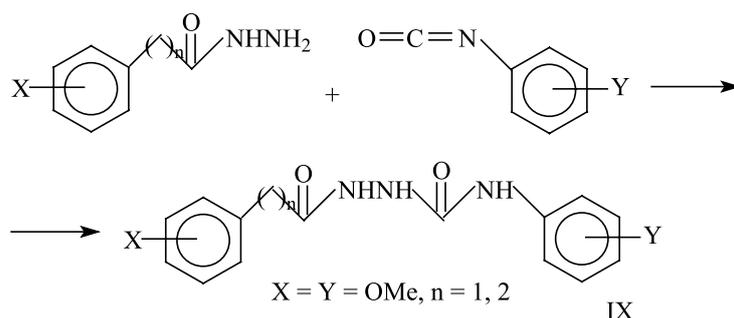
Однако при одновременном введении более сложных и объемных заместителей, например, при использовании гидразида дифенилфосфиновой кис-

лоты, требуется уже повышение температуры до 25 °С и использование органических оснований в качестве катализатора [18]:



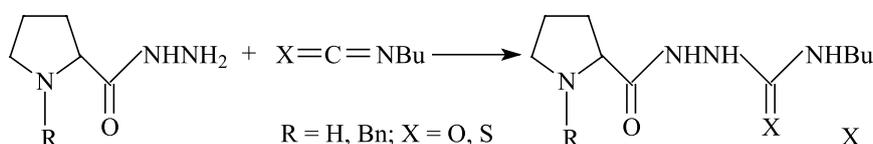
При этом, несмотря на удаление объемных заместителей от молекулы гидразина через карбомостик [19], для успешного завершения процесса все-таки

требуется нагревание реакционной массы в течение 10–12 ч, а выход гидразидкарбоксамидов **IX** остается практически на прежнем уровне (58–81%):



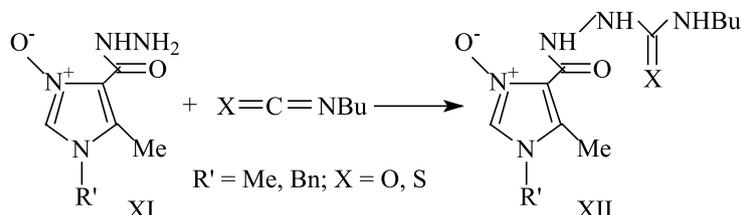
Еще в более жестких условиях протекает взаимодействие бутилизоцианата и его тиоаналога с (S)-пролин гидразидами. Кипячение при 80 °С в те-

чение 2 ч заканчивается получением соответствующих семикарбазидов или тиосемикарбазидов **X** [20] с выходом 76–98%:



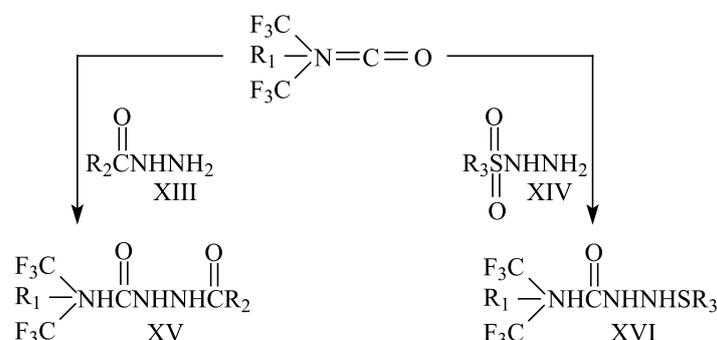
С использованием такой же пары изоцианатов, в аналогичных условиях, но практически с количественным выходом А.М. Pieczonka [21], на основе ранее им же синтезированного [22] карбогидразида **XI**, впервые получил неизвестные семикарбазиды, содержащие имидазольный

фрагмент (**XII**): 2-[(1-бензил-5-метил-3-оксидо-1*H*-имидазол-4-ил)-карбонил]-*N*-бутилгидразинкарбоксамид и *N*-бутил-2-[(1,5-диметил-3-оксидо-1*H*-имидазол-4-ил)карбонил]гидразинкарбоксамид, а также их тиоаналоги:

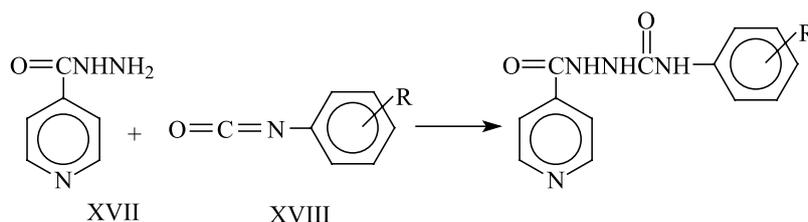


С целью получения новых биологически активных продуктов Е.Л. Luzina и А.В. Попов [23] также использовали данную реакцию. В качестве исходных соединений были взяты 1,1-бис(трифторметил)-

алкилизотиоцианат и гидразиды **XIII** и **XIV**, содержащие объемные заместители ( $\text{R}_2$  и  $\text{R}_3$ ). При этом было установлено, что целевыми продуктами являются исключительно 1,4-производные семикарбазидов **XV** и **XVI**:

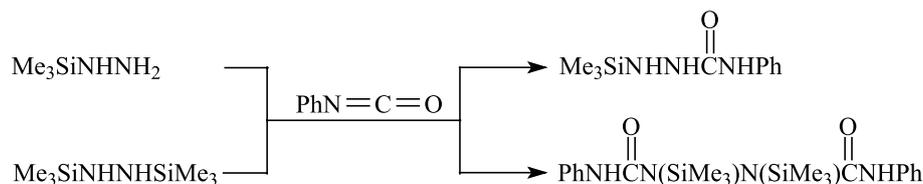


С аналогичной целью Z. Rychtarčiková с сотр. [24] успешно использовали изониазид **XVII** и ароматические изоцианаты **XVIII**:



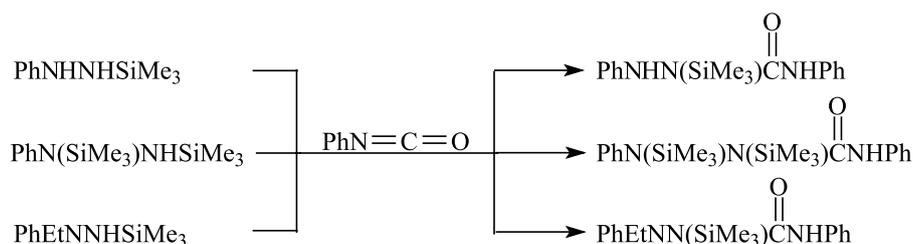
Следует отметить, что впервые возможность использования в данном процессе кремнийорганических соединений была изучена U. Wannagat и С. Krüger [25].

Они установили, что и введение в молекулу гидразина одной или двух триметилсилильных групп не препятствует взаимодействию с фенилизотиоцианатом:



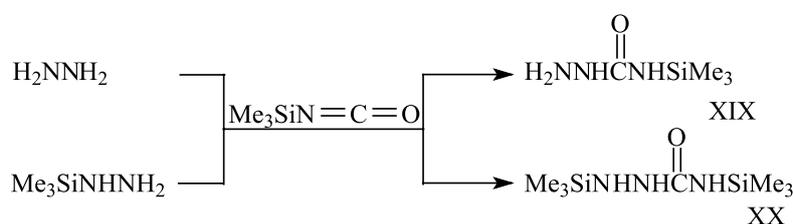
Кроме того, наличие, помимо триметилсилильных, еще и алкильных или арильных заместителей в молекуле гидразина не оказывает существенного влияния

на выход (до 98%) соответствующих семикарбазидов, однако требует, как правило, нагревания реакционной массы (до 50-70 °С) и использования инертного газа:



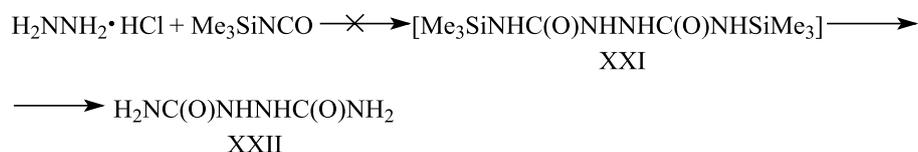
Совершенно по-другому протекает взаимодействие гидразина и его производных с кремнийсодержащими изоцианатами. Так, путем прибавления к суспензии безводного гидразина или триметилсилилгидразина в бензоле раствора триметилсилилизоцианата и последующего нагревания были получены

4-триметилсилилсемикарбазид (XIX) и 1,4-бис(триметилсилил)семикарбазид (XX) соответственно [25]. При этом установлено, что синтезировать таким образом 1,2,4-трис(триметилсилил)семикарбазид, используя 1,2-бис(триметилсилил)гидразинитриметилсилилизоцианат, не удается.



Кроме того, не удалась и попытка получения 1,2-бис(триметилсилил)семикарбазида XXI или его

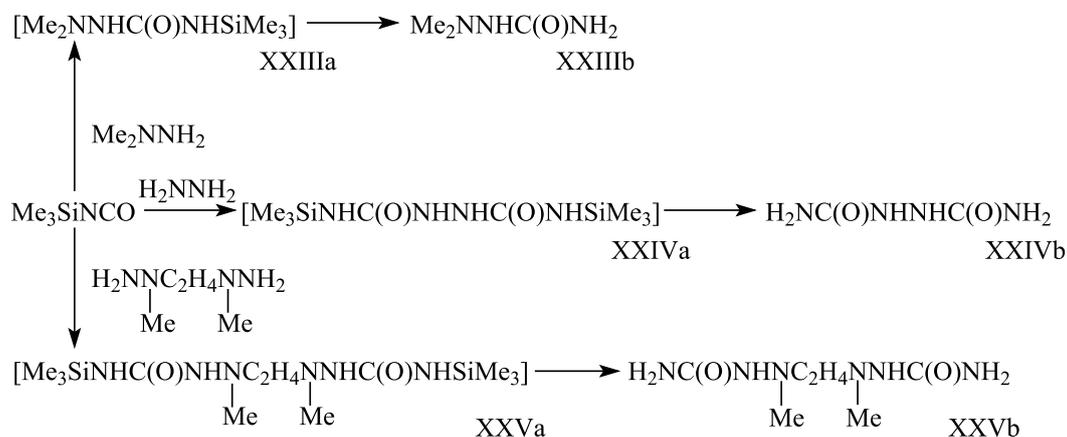
органического аналога – семикарбазида XXII при использовании солянокислого гидразина [26]:

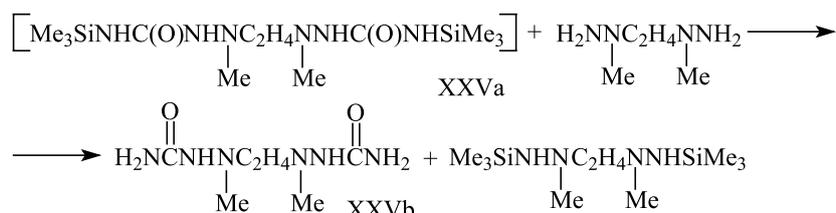
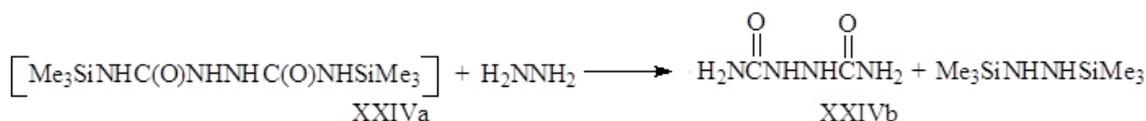
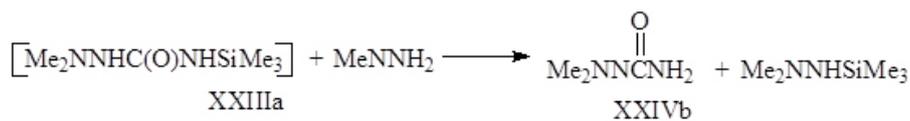


В то же время, в случае гидразина, 1,1-диметилгидразина и {1-метил-1-[2-(1-метилгидразино)этил]}-гидразина, нагревание с триметилсилилизоцианатом при 60 °С в гексане заканчивается образованием семикарбазидов XXIIIb–XXVb, не содержащих триметилсилильные группы.

Получение таких семикарбазидов указывает на то,

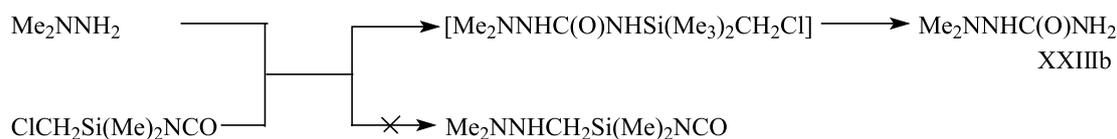
что процесс, безусловно, протекает через стадию синтеза триметилсилилпроизводных соединений XXIIIa–XXVa, обладающих низкой гидролитической устойчивостью [26], либо, подобно кремнийорганическим мочевирам, высокой силилирующей активностью, которые в условиях процесса силилируют как сам гидразин, так и его производные [27]:





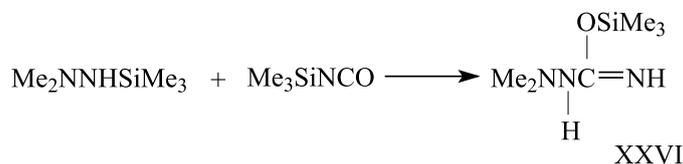
Аналогично ведет себя и диметилхлорметилизоцианатосилан. Несмотря на наличие в его молекуле двух реакционных центров, взаимодействие с 1,1-диметилгидразином протекает лишь по C=N-связи,

через стадию образования кремнийсодержащего семикарбазида, который легко превращается в органический семикарбазид **XXIIIb**:



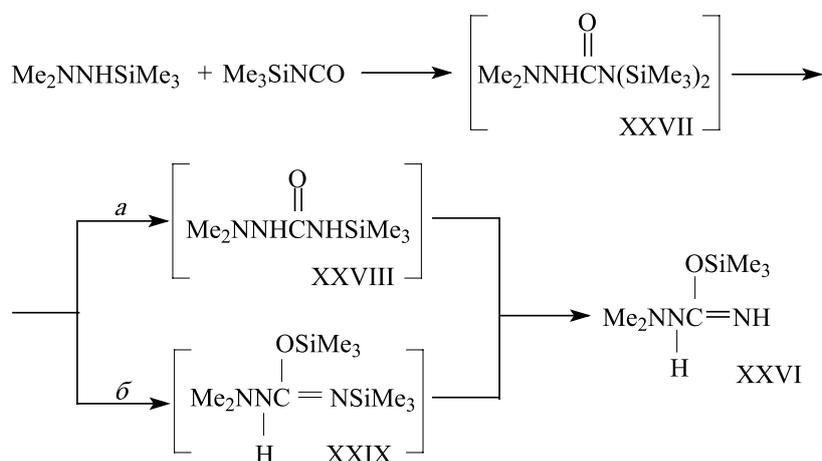
Несколько иначе осуществляется взаимодействие триметилсилилизотиоцианата с 1,1-диметил-2-(триметилсилил)гидразином [28]. Реакция протекает достаточно

легко, однако заканчивается образованием ранее неизвестного *O*-триметилсилил-1,1-диметилгидразинкарбоксамидоата **XXVI**:

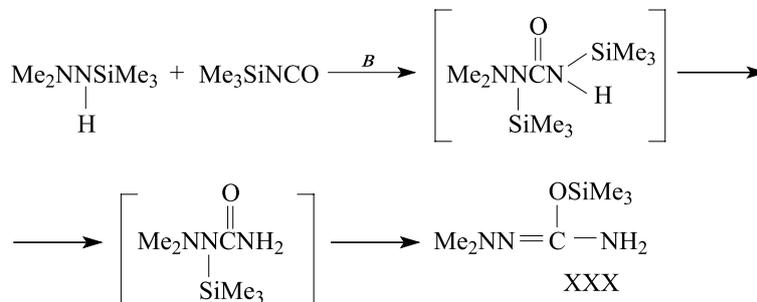


Полученные результаты позволяют предложить два возможных направления протекания процесса. Сначала в результате внедрения триметилсилилизотиоцианата по связи Si-N 1,1-диметил-2-(триметилсилил)гидразина образуется семикарбазид **XXVII** с двумя триметилсилильными группами. Затем по

первому направлению (*a*) происходит снятие одной триметилсилильной группы, приводящее к 1,1-диметил-2-(триметилсилил)гидразинкарбоксамиду **XXVIII**, который в результате силатропной изомерии переходит в конечный продукт реакции **XXVI**:



По второму направлению (*б*) семикарбазид **XXVII** сам изомеризуется в соединение **XXIX**, которое из-за низкой гидролитической стабильности в условиях реакции превращается в *O*-триметилсилил-1,1-диметилгидразинкарбоксимидоат **XXVI**.

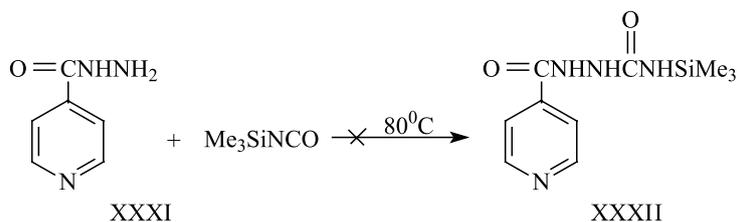


Реализация данного направления привела бы к синтезу *O*-триметилсилил-1,1-диметилгидразонокарбамата **XXX**. Однако, поскольку в ИК-спектре синтезированного соединения не были зарегистрированы полосы поглощения валентных и деформационных колебаний связей группы  $\text{NH}_2$ , был сделан вывод о том, что данное направление в условиях этой реакции не реализуется.

При этом рассматривалось и третье направление данной реакции (*в*), которое предполагает присоединение незамещенного атома водорода группы  $\text{NH}$  1,1-диметил-2-(триметилсилил)гидразина по связи  $\text{N}=\text{C}$  триметилсилилизоцианата:

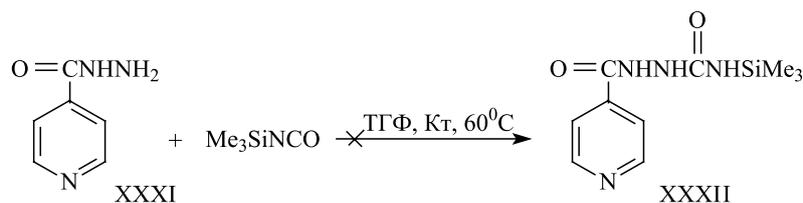
Совершенно другие результаты были получены при использовании производных гидразина более сложного строения, например, гидразида изоникотиновой кислоты **XXXI**, с триметилсилилизоцианатом.

Оказалось [28], что даже длительное нагревание (18 ч) при температуре 80 °С не приводило к образованию триметилсилилпроизводного семикарбазида **XXXII**:



Кроме того, применение в данной реакции растворителя – тетрагидрофурана и высокоэффек-

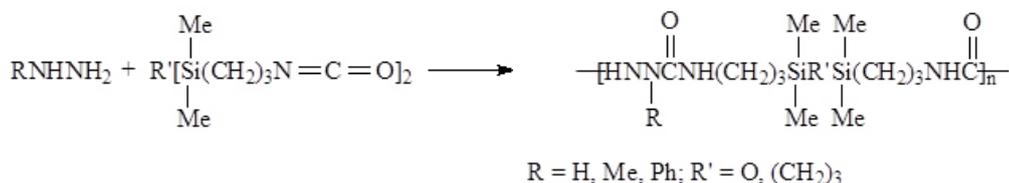
тивного катализатора – октоата олова также не привело к желаемому результату:

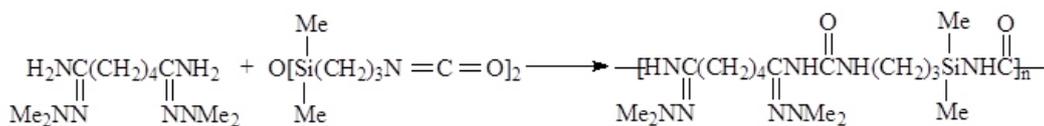


Полученные В.Д. Шелудяковым и Н.П. Сметанкиной [29–31] карбофункциональные кремнийорганические изоцианаты общей формулы:  $\text{R}_n\text{Si}[(\text{CH}_2)_m\text{N}=\text{C}=\text{O}]_{4-n}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{AlkO}; m = 1, 3; n = 1-3$ ) также достаточно легко вступают в реакции с

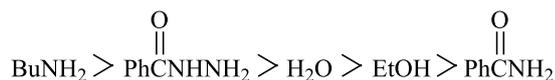
органическими производными гидразина [32–35].

В качестве диизоцианатов были использованы 1,3-бис-( $\gamma$ -изоцианатопропилдиметилсилил)пропан и 1,3-бис-( $\gamma$ -изоцианатопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан:





Сметанкиной Н.П. с сотр. [36] были проведены исследования относительной реакционной способности карбофункциональных кремнийорганических изоцианатов на примере  $\gamma$ -изоцианатопропилтриэтоксисилана в реакциях с соединениями, содержащими подвижный атом водорода, что позволило составить следующий ряд активности:



### Список литературы:

1. Arnold R.G., Nelson J.A., Verbanc J.J. Recent in isocyanate chemistry // *Chem. Rev.* 1957. V. 57. № 1. P. 47–76.
2. Благодравова А.А., Левкович Г.А. Органические изоцианаты // *Успехи химии.* 1955. Т. 24. № 1. С. 93–119.
3. Козюков В.П., Шелудяков В.Д., Миронов В.Ф. Кремнийсодержащие изоцианаты // *Успехи химии.* 1973. Т. 42. № 8. С. 1451–1480.
4. Ozaki S. Recent advances in isocyanate chemistry // *Chem. Rev.* 1972. V. 72. № 5. P. 457–496.
5. Curtius Th., Burkhardt A. Hydrazide und Azide organischer Sanren // *J. Prakt. Chem.* 1898. [2]. Bd. 58. S. 205–233.
6. Kempter G., Liehr H. Reaktivität aliphatischer  $\alpha,\omega$ -Dihydrazine gegenüber Mono- und Dicarbonylverbindungen, Isocyanaten und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Nitrilen // *Z. Chem.* 1969. Bd. 9. S. 339–340.
7. Гольдин Г.С., Федоров С.Г. Органические и элементоорганические дигидразины. М.: НИИТЭИ, 1977. Вып. 6. 51 с.
8. Gelderen M.J. Reactions of 4-diphenyl isocyanate with hydrazines // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.* 1933. V. 52. № 11. P. 979–981.
9. Pacilly Ch.C.P. The action of aliphatic isocyanates on hydrazine derivatives // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.* 1936. V. 55. № 2. P. 101–121.
10. Beukers M.W., Wanner M.J., Kunzel J.K., Klasse E.C., Ijzerman A.P., Koomen G.J. N6-Cyclopentyl-2-(3-phenylaminocarbonyl)triazene-1-yl) adenosine (TCPA), a very selective agonist with high affinity for the human adenosine A1 receptor // *J. Med. Chem.* 2003. V. 46. P. 1492–1503.
11. Cooley J.H., Evain E.J., Willett R.D., Blanchette J.T. Reactions of 1,1-dimethyl-4-substituted-

Установлено, что полученные таким образом производные гидразина находят широкое применение [3, 37], особенно в качестве физиологически активных препаратов [14, 21, 23, 24, 38], в химии полимеров [35, 37], в сельском хозяйстве как инсектициды и регуляторы роста растений [37], а также соединений, обладающих антибактериальной активностью [39].

*Исследования проводили в рамках выполнения Государственного задания Минобрнауки РФ. Шифр «Экстрим». Код проекта № 496332017/54 от 1.02.2017/БЧ*

### References:

1. Arnold R.G., Nelson J.A., Verbanc J.J. Recent in isocyanate chemistry. *Chem. Rev.* 1957; 57(1): 47-76.
2. Blagonravova A.A., Levkovich G.A. Organics izocyanates. *Uspekhi khimii* (Advances in Chemistry). 1955; 24(1): 93-119. (in Russ.)
3. Kozyukov V.P., Sheludyakov V.D., Mironov V.F. Silicon-containing isocyanates. *Uspekhi khimii* (Advances in Chemistry). 1973; 42(8): 1451-1480. (in Russ.)
4. Ozaki S. Recent advances in isocyanate chemistry. *Chem. Rev.* 1972; 72(5): 457-496.
5. Curtius Th., Burkhardt A. Hydrazide und Azide organischer Sanren. *J. Prakt. Chem.* 1898 [2]; 58: 205-233.
6. Kempter G., Liehr H. Reaktivität aliphatischer  $\alpha,\omega$ -Dihydrazine gegenüber Mono- und Dicarbonylverbindungen, Isocyanaten und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Nitrilen. *Z. Chem.* 1969; 9: 339-340.
7. Goldin G.S., Fedorov S.G. Organics and elementoorganics dihydrazines. Moscow: NIITEI Publ., 1977. Iss. 6. 51 p. (in Russ.)
8. Gelderen M.J. Reactions of 4-diphenyl isocyanate with hydrazines. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.* 1933; 52(11): 979-981.
9. Pacilly Ch.C.P. The action of aliphatic isocyanates on hydrazine derivatives. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.* 1936; 55(2): 101-121.
10. Beukers M.W., Wanner M.J., Kunzel J.K., Klasse E.C., Ijzerman A.P., Koomen G.J. N6-Cyclopentyl-2-(3-phenylaminocarbonyl)triazene-1-yl) adenosine (TCPA), a very selective agonist with high affinity for the human adenosine A1 receptor. *J. Med. Chem.* 2003; 46: 1492-1503.
11. Cooley J.H., Evain E.J., Willett R.D., Blanchette J.T. Reactions of 1,1-dimethyl-4-substituted-semicarbazides with phosgene. *J. Organ. Chem.* 1989; 54: 1048-1051.

semicarbazides with phosgene // *J. Organ. Chem.* 1989. V. 54. P. 1048–1051.

12. Бландов А.Н., Гиндин В.А., Кузнецов М.А. Заторможенное вращение по связи N-N в 4-фенилсемикарбазидах и тиосемикарбазидах // *Журн. орган. химии.* 1997. Т. 33. Вып. 10. С. 1497–1503.

13. Савельев Ю.В., Храновский В.А., Веселов В.Я., Греков А.П., Савельева О.А. Особенности взаимодействия 1,1-диметилгидразина с фенилизоцианатом // *Журн. орган. химии.* 2003. Т. 39. Вып. 1. С. 105–108.

14. Jonston T.P., Opliger P.S. The synthesis of potential anticancer agents. XXXVII. N-Nitrosoureas. 111. 1,5-Bis(2-chloroethyl)-1-nitrosobiuret and related derivatives of biurets, biureas, and carboxamides // *J. Med. Chem.* 1967. V. 10. № 4. P. 675–681.

15. Cookson R.S., Gupte S.S., Stevens I.D.R., Watts C.T., Chao Y., Breslow R. 4-Phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione // *Org. Synth.* 1971. V. 51. P. 121–127.

16. Mallakpour S., Hajipour A.R., Taghizadeh H.A. Microwave assisted synthesis of 4-substituted 1-ethoxycarbonyl semicarbazides from ethyl carbazate and isocyanates // *Monatshefte Chemie.* 2003. V. 134. № 7. P. 1015–1017.

17. Alakurtti S., Heiska T., Kariazis A., Sacerdoti-Sierra N., Jaffe C.L., Yli-Kauhaluoma J. Synthesis and anti-leishmanial activity of heterocyclic betulin derivatives // *Bioorg. Med. Chem.* 2010. V. 18. P. 1573–1582.

18. Янчук Н.И., Иванец Л.Н., Янчук С.Н. Общ. основной катализ органическими основаниями реакции гидрида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизоцианатом в бензоле // *Журн. общ. химии.* 2003. Т. 73. № 2. С. 211–215.

19. Hanif M., Khan I., Rama N.H., Noreen S., Choudhary M.I., Jones P.G., Iqbal M. Synthesis, crystal structure and  $\beta$ -glucuronidase inhibition activity of some new hydrazinecarboxamides and their 1,2,4-triazole derivatives // *Med. Chem. Res.* 2012. V. 21. P. 3885–3896.

20. Mloston G., Pieczonka A.M., Wróblewska A., Linden A., Heimgartner H. Studies on the synthesis and some reactions of (S)-proline hydrazides // *Tetrahedron: Asymmetry.* 2012. V. 23. P. 795–801.

21. Pieczonka A.M., Mloston G., Heimgartner H. Synthesis of bis-heterocyclic 1H-imidazole 3-oxides from 3-oxido-1H-imidazole-4-carbohydrazides // *Helvetica Chim. Acta.* 2012. V. 95. P. 404–414.

22. Mloston G., Pieczonka A.M., Kowalczyk E., Linden A., Heimgartner H. Synthesis and selected reactions of hydrazides containing an imidazole moiety // *Helvetica Chim. Acta.* 2011. V. 94. P. 1764–1777.

23. Luzina E.L., Popov A.V. Synthesis of 1-aryloyl(1-arylsulfonyl)-4-bis(trifluoromethyl)alkyl semicarbazides as potential physiologically active compounds // *J. Fluor.*

12. Blandov A.N., Gindin V.A., Kuznetsov M.A. Hindered rotation of the N–N bond in 4-phenylsemicarbazides and thiosemicarbazides. *Zhurnal organicheskoy khimii (Russ. J. Org. Chem.)*. 1997; 33(10): 1497–1503. (in Russ.)

13. Savel'ev Yu.V., Khranovskii V.A., Veselov V.Ya., Grekov A.P., Savel'eva O.A. Specificity of the reaction of 1,1-dimethylhydrazine with phenyl isocyanate. *Rus. J. Org. Chem.* 2003; 39(1): 96–98.

14. Jonston T.P., Opliger P.S. The synthesis of potential anticancer agents. XXXVII. N-Nitrosoureas. 111. 1,5-Bis(2-chloroethyl)-1-nitrosobiuret and related derivatives of biurets, biureas, and carboxamides. *J. Med. Chem.* 1967; 10(4): 675–681.

15. Cookson R.S., Gupte S.S., Stevens I.D.R., Watts C.T., Chao Y., Breslow R. 4-Phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione. *Org. Synth.* 1971; 51: 121–127.

16. Mallakpour S., Hajipour A.R., Taghizadeh H.A. Microwave assisted synthesis of 4-substituted 1-ethoxycarbonyl semicarbazides from ethyl carbazate and isocyanates. *Monatshefte Chemie.* 2003; 134(7): 1015–1017.

17. Alakurtti S., Heiska T., Kariazis A., Sacerdoti-Sierra N., Jaffe C.L., Yli-Kauhaluoma J. Synthesis and anti-leishmanial activity of heterocyclic betulin derivatives. *Bioorg. Med. Chem.* 2010; 18: 1573–1582.

18. Yanchuk N.I., Ivanets L.N., Yanchuk S.N. General base catalysis by organic bases of the reaction of diphenylphosphinic hydrazide with phenyl isocyanate in benzene. *Rus. J. Gen. Chem.* 2003; 73(2): 192–196.

19. Hanif M., Khan I., Rama N.H., Noreen S., Choudhary M.I., Jones P.G., Iqbal M. Synthesis, crystal structure and  $\beta$ -glucuronidase inhibition activity of some new hydrazinecarboxamides and their 1,2,4-triazole derivatives. *Med. Chem. Res.* 2012; 21: 3885–3896.

20. Mloston G., Pieczonka A.M., Wróblewska A., Linden A., Heimgartner H. Studies on the synthesis and some reactions of (S)-proline hydrazides. *Tetrahedron: Asymmetry.* 2012; 23: 795–801.

21. Pieczonka A.M., Mloston G., Heimgartner H. Synthesis of bis-heterocyclic 1H-imidazole 3-oxides from 3-oxido-1H-imidazole-4-carbohydrazides. *Helvetica Chim. Acta.* 2012; 95: 404–414.

22. Mloston G., Pieczonka A.M., Kowalczyk E., Linden A., Heimgartner H. Synthesis and selected reactions of hydrazides containing an imidazole moiety. *Helvetica Chim. Acta.* 2011; 94: 1764–1777.

23. Luzina E.L., Popov A.V. Synthesis of 1-aryloyl(1-arylsulfonyl)-4-bis(trifluoromethyl)alkyl semicarbazides as potential physiologically active compounds. *J. Fluor. Chem.* 2013; (148): 41–48.

24. Rychtarčíková Z., Krátký M., Gazvoda M., Komlóová M., Polanc S., Kočevár M., Stolaříková J., Vinšová J. N-Substituted 2-isonicotinoylhydrazinecarboxamides – New antimycobacterial active molecules.

Chem. 2013. V. 148. P. 41–48.

24. Rychtarčíková Z., Krátký M., Gazvoda M., Komlóová M., Polanc S., Kočevár M., Stolaříková J., Vinšová J. N-Substituted 2-isonicotinoylhydrazine-carboxamides – New antimycobacterial active molecules // *Molecules*. 2014. V. 19. P. 3851–3868.

25. Wannagat U., Krüger C. Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen, 17. Mitt.: Silylsubstituierte Semicarbazide und Hydrazindicarbonsäurederivate // *Monatshefte Chemie*. 1963. V. 94. P. 63–73.

26. Кирилин А.Д., Белова Л.О., Князев С.П., Лега А.В., Петров М.Ю., Чернышев Е.А. Органосилилизоцианатосиланы. Взаимодействие с гидразином, N,N-диметилгидразином и 1-метил-1-[2-(метилгидразино)-этил]гидразином, исследование структурной и электронной характеристик // *Журн. общ. химии*. 2005. Т. 75. Вып. 12. С. 2021–2025.

27. Белова Л.О. Новые подходы к синтезу и применению diazотсодержащих кремнийорганических соединений: дис. ... д-ра хим. наук. Москва, 2011. 283 с.

28. Белова Л.О., Плетнева М.В., Шамина М.Г., Голуб Н.А., Корлюков А.А., Кирилин А.Д. Необычное поведение азотсодержащих соединений при получении O-силуриетанов и триметилсилуриетанов // *Журн. общ. химии*. 2014. Т. 84. Вып. 6. С. 932–937.

29. Козюков В.П., Шелудяков В.Д., Миронов В.Ф. Синтез карбофункциональных кремнийорганических соединений, содержащих изоцианатную и хлорформатную группировки // *Журн. общ. химии*. 1968. Т.38. Вып. 5. С. 1179–1185.

30. Сметанкина Н.П., Мирян Н.И. Карбофункциональные кремнийорганические соединения // *Журн. общ. химии*. 1967. Т. 37. Вып. 6. С. 1383–1385.

31. Шелудяков В.Д. Химия новых N-, O- и C-силуриетанов мономеров: дис. ... д-ра хим. наук. Москва, 1981. 346 с.

32. Гольдин Г.С., Циомо С.Н., Щекина Т.В., Козюков В.П. Синтез полисилуриетанов и полисилуриетанов // *Высокомолек. соединения*. 1970. Т. 12. № 4. С. 307–309.

33. Гольдин Г.С., Циомо С.Н., Щекина Т.В., Козюков В.П. Синтез дисилуриетанов // *Журн. общ. химии*. 1969. Т. 39. Вып. 10. С. 2313–2315.

34. Гольдин Г.С., Поддубный В.Г., Смирнова Е.С. Поликарбаминоиминоэфиры и поликарбаминоимидразоны // *Высокомолек. соединения*. А. 1975. Т. XVII. № 3. С. 512–514.

35. Кузнецова В.П., Ласковенко Н.Н., Запунная К.В. Кремнийорганические полиуретаны. Киев: Наукова думка, 1984. 221 с.

36. Сметанкина Н.П., Мирян Н.И. Исследование относительной реакционной способности карбофункциональных кремнийорганических изоциа-

*Molecules*. 2014; 19: 3851–3868.

25. Wannagat U., Krüger C. Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen, 17. Mitt.: Silylsubstituierte Semicarbazide und Hydrazindicarbonsäurederivate. *Monatshefte Chemie*. 1963; 94: 63-73.

26. Kirilin A.D., Belova L.O., Knyazev S.P., Lega A.V., Petrov M.Yu., Cherneshov E.A. Organosilylisocyanatosilanes. Interaction with hydrazine, N,N-dimethylhydrazine and 1-methyl-1-[2-(methylhydrazine)ethyl]hydrazine, study of structural and electronic characteristics. *Zhurnal obshchey khimii (Rus. J. Gen. Chem.)* 2005; 75(12): 2021-2025 (in Russ.)

27. Belova L.O. New approaches to the synthesis and use of diazotum-containing organosilicon compounds: diss. ... D.Sc. (Chem.). Moscow, 2011. 283 p. (in Russ.)

28. Belova L.O., Pletneva M.V., Shamina M.G., Golub N.A., Korlyukov A.A., Kirilin A.D. unusual behavior of nitrogen-containing compounds in the synthesis of O-silylurethanes and trimethylsilylureas. *Rus. J. Gen. Chem.* 2014; 84(6): 1115-1120.

29. Kozukov V.P., Sheludyakov V.D., Mironov V.F. Synthesis of carbofunctional organosilicon compounds containing isocyanate and chloroformate groups. *Zhurnal obshchey khimii (Rus. J. Gen. Chem.)*. 1968; 38(5): 1179-1185. (in Russ.)

30. Smetankina N.P., Mirayn N.I. Carbofunctional organosilicon compounds. *Zhurnal obshchey khimii (Rus. J. Gen. Chem.)*. 1967; 37(6): 1383-1385. (in Russ.)

31. Sheludyakov V.D., Chemistry of new N-, O- and C-silyl substituted monomers: diss. ... D.Sc. (Chem.). Moscow, 1981. 346 p. (in Russ.)

32. Goldin G.S., Tsiomo S.N., Shchekina T.V., Kozuykov V.P. Synthesis of polysilyl ureas and polysilylurethanes. *Vysokomolekulyarnye soedineniya (High Molecular Compounds)*. 1970; 12(4): 307-309. (in Russ.)

33. Goldin G.S., Tsiomo S.N., Shchekina T.V., Kozuykov V.P. Synthesis of disilyl semicarbazides. *Zhurnal obshchey khimii (Rus. J. Gen. Chem.)*. 1969; 39(10): 2313-2315. (in Russ.)

34. Goldin G.S., Poddubny V.G., Smirnova E.S. Polycarbamidoiminoethers and polycarbamidoamidrazones. *Vysokomolekulyarnye soedineniya (High Molecular Compounds)*. 1975; A XVII(3): 512-514. (in Russ.)

35. Kuznetsova V.P., Laskovenko N.N., Zapunnaya K.V. Organosilicon polyurethanes. Kiev: Naukova Dumka Publ., 1984. 221 p. (in Russ.)

36. Smetankina N.P., Miryan N.I. Investigation of relative reactivity of carbofunctional organosilicon isocyanates. *Zhurnal obshchey khimii (Rus. J. Gen. Chem.)*. 1971; 41(5): 1148-1150. (in Russ.)

37. Grekov A.P. Organic chemistry of hydrazine. Kiev: Tekhnika Publ., 1966. 235 p. (in Russ.)

38. Buu-Hoi N.P., Xuong N.D., Gazave J.M.,

натов // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. Вып. 5. С. 1148–1150.

37. Греков А.П. Органическая химия гидразина. Киев: Техника, 1966. 235 с.

38. Vuu-Hoi N.P., Xuong N.D., Gazave J.M., Schembri, Nam N.H., Long C.T. Relations entre structure moleculaire et activite tuberculostatique dans le groupe des acyl-1-aryl-4 thiosemicarbazides // Bull. Soc. Chim. Fr. 1956. P. 363–365.

39. Mahmoodi N.O., Namroudi M., Pirstasti F.G., Roohi H., Nikokar I. Practical one-pot synthesis of semicarbazone derivatives via semicarbazide, and evaluation of their antibacterial activity // Res. Chem. Intermed. 2016. V. 42. № 4. P. 3625–3636.

Schembri, Nam N.H., Long C.T. Relations entre structure moleculaire et activite tuberculostatique dans le groupe des acyl-1-aryl-4 thiosemicarbazides. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1956; 363-365.

39. Mahmoodi N.O., Namroudi M., Pirstasti F.G., Roohi H., Nikokar I. Practical one-pot synthesis of semicarbazone derivatives via semicarbazide, and evaluation of their antibacterial activity. *Res. Chem. Intermed.* 2016; 42(4): 3625-3636.

#### Об авторах:

**Кирилин Алексей Дмитриевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Белова Лия Олеговна**, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Кирилина Надежда Ивановна**, кандидат химических наук, ведущий инженер АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (111123, Россия, Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38).

**Петроградский Артем Викторович**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Шембель Нелли Леонидовна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

#### About the authors:

**Alexey D. Kirilin**, D.Sc. (Chem.), Professor, Head of the Andrianov Chair of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia).

**Liya O. Belova**, D.Sc. (Chem.), Professor of the Andrianov Chair of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia).

**Nadezhda I. Kirilina**, Ph.D. (Chem.), Principal Engineer of the State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds (38, shosse Entuziastov, Moscow, 111123, Russia).

**Artem V. Petrogradsky**, Ph.D. (Chem.), Senior Researcher of the Andrianov Chair of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

**Nelli L. Shembel**, Ph.D. (Chem.), Senior Researcher of the Chair of Chemistry and Technology of Plastics and Polymeric Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia).

**Для цитирования:** Кирилин А.Д., Белова Л.О., Кирилина Н.И., Петроградский А.В., Шембель Н.Л. Особенности взаимодействия изоцианатов с производными гидразина // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 4. С. 39–49.

**For citation:** Kirilin A.D., Belova L.O., Kirilina N.I., Petrogradsky A.V., Shembel N.L. Peculiarities of isocyanates interaction with hydrazine derivatives. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies.* 2018; 13(4): 39-49. (in Russ.)