

УДК 547.234;547.46.054.81

# ПОЛУЧЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ БИССЕМИКАРБАЗИДОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА С ПРОИЗВОДНЫМИ ГИДРАЗИНА

А. С. Скрылькова<sup>а</sup>, Д. М. Егоров<sup>а,\*</sup>, Р. В. Тарабанов<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

<sup>б</sup> АО ГК «Химик», Санкт-Петербург, 190013 Россия  
\*e-mail: diavoly@mail.ru

Поступило в Редакцию 16 августа 2021 г.

После доработки 7 сентября 2021 г.

Принято к печати 9 сентября 2021 г.

Взаимодействием гексаметилендиизоцианата с гидразидами кислот алифатического и ароматического рядов, а также семикарбазидом, тиосемикарбазидом и 4-замещенными тиосемикарбазидами получены новые биссемикарбазиды.

**Ключевые слова:** гексаметилендиизоцианат, гидразиды кислот, семикарбазид, тиосемикарбазид

**DOI:** 10.31857/S0044460X21100206

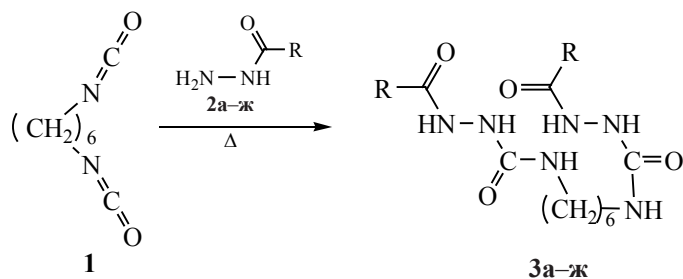
Химия диизоцианатов не отличается большой вариативностью, однако имеет существенное практическое значение. Основным направлением применения диизоцианатов является получение на их основе полимерных материалов [1–3], в частности пенополиуретанов, а также полиуретановых эластомеров. Благодаря особым свойствам полиуретановые соединения находят широкое применение в медицинской практике [4–8].

Однако важным, но в настоящее время достаточно малоизученным [9–14], является получение на основе диизоцианатов низкомолекулярных функциональных соединений, используемых в дальнейшем в качестве эффективных добавок в различные материалы: масла, смазки, добавки к покрытиям и краскам, прочим материалам. Кроме того, производные диизоцианатов могут выступать в качестве исходных структур для синтеза сложных гибридных гетероциклических соедине-

ний [15–17]. Имеются данные о их биологической активности [18–22].

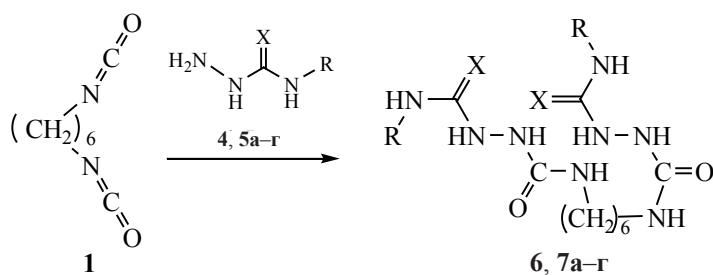
Ранее были описаны реакции гексаметилендиизоцианата с гидразидами уксусной [23, 24] и бензойной [24] кислот. В данной работе нами было изучено взаимодействие гексаметилендиизоцианата **1** с рядом гидразидов органических кислот **2a–ж**. Диизоцианаты достаточно легко вступают в реакцию с алифатическими аминами. Реакция же с гидразидами кислот протекает существенно медленнее. Реакционная способность диизоцианатов сильно зависит от нуклеофильности второго компонента. В случае гидразидов основность  $\text{NH}_2$ -группы слабо зависит от природы заместителя у карбоксильного атома углерода. Существенное влияние на скорость протекания реакции оказывает растворимость соответствующего гидразида. Реакцию гексаметилендиизоцианата **1** с гидразидами **2a–ж** проводили при кипячении в

Схема 1.



R = Me (**a**), CF<sub>3</sub> (**б**), CH<sub>2</sub>Ph (**в**), Ph (**г**), 2-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**д**), 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**е**), 4-Py (**ж**).

Схема 2.



X = O, R = H (**4, 6**); X = S, R = H (**a**), Me (**б**), Et (**в**), Ph (**г**).

петролейном эфире, обладающем низкой растворяющей способностью в отношении полярных соединений. В соответствии с этим, медленнее всего протекали реакции с наиболее полярными ацетогидразидом **2a**, трифторацетогидразидом **2б** и нитрофенилгидразидами **2д, е**. Выход полученных биссемикарбазидов **3a-ж** варьировался в пределах 89–95% (схема 1).

Впервые проведена реакция гексаметилендиизоцианата **1** с семикарбазидом **4**, тиосемикарбазидом **5a** и его производными **5б-г** (схема 2). Реакция протекает в мягких условиях, в петролейном эфире при комнатной температуре, с образованием соответствующих бис(2-карбамотиоил)гидразинкарбоксамидов **6, 7a-г** с выходом 91–96%.

Таким образом, взаимодействием гексаметилендиизоцианата с гидразидами ряда кислот получены новые биссемикарбазиды. Установлено, что взаимодействие гексаметилендиизоцианата с семикарбазидом, тиосемикарбазидом и его производными протекает в мягких условиях и приводит

к соответствующим полифункциональным производным.

**Общая методика получения соединений 3a-ж, 6, 7a-г.** К раствору 0.01 моль гексаметилендиизоцианата **1** в 20 мл абсолютированного петролейного эфира добавляли 0.02 моль соответствующего производного гидразида. Смесь кипятили в течение 4–20 ч при постоянном перемешивании. Протекание реакции контролировали методом ТСХ (элюент – хлороформ). После окончания реакции осадок отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали этанолом и сушили.

**N,N'-Гексан-1,6-диилбис(2-ацетилгидразинкарбоксамид) (3a).** Выход 93%, белое кристаллическое вещество, т. пл. 162°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 1.25 с (6H, CH<sub>3</sub>), 1.29–1.33 м (4H, C<sup>3,4</sup>H<sub>2</sub>), 1.55 квинтет (4H, C<sup>2,5</sup>H<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.6 Гц), 2.99 т (4H, C<sup>1,6</sup>H<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 6.6 Гц), 7.13 с (2H, NHCH<sub>2</sub>), 8.79 с (2H, NH<sub>2</sub>C=ONH), 9.95 с (2H, CH<sub>3</sub>C=ONH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ <sub>C</sub>, м. д.: 30.24 (C<sup>2,5</sup>H<sub>2</sub>), 19.03 (CH<sub>3</sub>), 25.77 (C<sup>3,4</sup>H<sub>2</sub>), 39.31 (C<sup>1,6</sup>H<sub>2</sub>), 157.87 (NH<sub>2</sub>C=ONH), 161.22 (CH<sub>3</sub>C=O).

**N,N'-Гексан-1,6-диилбис(2-трифторацетил-гидразинкарбоксамид) (3б).** Выход 91%, белое кристаллическое вещество, т. пл. 178°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.24 м (4H,  $\text{C}^{3,4}\text{H}_2$ ), 1.37 квинтет (4H,  $\text{C}^{2,5}\text{H}_2$ ), 3.04 т (4H,  $\text{C}^{1,6}\text{H}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.3 Гц), 6.39 с (2H,  $\text{NHCH}_2$ ), 7.14 с (2H,  $\text{NHC=ONH}$ ), 10.01 уш. с (2H,  $\text{CF}_3\text{C=ONH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 26.27 ( $\text{C}^{3,4}\text{H}_2$ ), 29.77 ( $\text{C}^{2,5}\text{H}_2$ ), 40.04 ( $\text{C}^{1,6}\text{H}_2$ ), 116.3 ( $\text{CF}_3$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  275.4 Гц), 157.46 ( $\text{NHC=ONH}$ ), 163.39 ( $\text{CF}_3\text{C=O}$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  35.8 Гц).

**N,N'-Гексан-1,6-диилбис(2-фенилацетил-гидразинкарбоксамид) (3в).** Выход 93%, белое кристаллическое вещество, т. пл. 225°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.34 м (4H,  $\text{C}^{3,4}\text{H}_2$ ), 1.54 м (4H,  $\text{C}^{2,5}\text{H}_2$ ), 2.98 т (4H,  $\text{C}^{1,6}\text{H}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.2 Гц), 3.43 с (4H,  $\text{ArCH}_2$ ), 6.28 с (2H,  $\text{NHCH}_2$ ), 7.30 с (10H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.71 с (2H,  $\text{NHC=ONH}$ ), 9.72 с (2H,  $\text{CH}_2\text{C=ONH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 26.19 ( $\text{C}^{3,4}\text{H}_2$ ), 30.83 ( $\text{C}^{2,5}\text{H}_2$ ), 38.35 ( $\text{ArCH}_2$ ), 42.94 ( $\text{C}^{1,6}\text{H}_2$ ), 126.87 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.48 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.56 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 136.28 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 158.48 ( $\text{NHC=ONH}$ ), 170.39 ( $\text{CH}_2\text{C=O}$ ).

**N,N'-Гексан-1,6-диилбис(2-бензоилгидразинкарбоксамид) (3г).** Выход 95%, белое кристаллическое вещество, т. пл. 205°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.23–1.27 м (4H,  $\text{C}^{3,4}\text{H}_2$ ), 1.39 квинтет (4H,  $\text{C}^{2,5}\text{H}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.9 Гц), 3.02 т (4H,  $\text{C}^{1,6}\text{H}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.9 Гц), 6.52 с (2H,  $\text{NHCH}_2$ ), 7.49 д (4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3 Гц), 7.56 т (2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3 Гц), 7.82 т (4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.3 Гц), 7.92 с (2H,  $\text{NHC=ONH}$ ), 10.12 с (2H,  $\text{ArC=ONH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 26.53 ( $\text{C}^{3,4}\text{H}_2$ ), 30.29 ( $\text{C}^{2,5}\text{H}_2$ ), 39.52 ( $\text{C}^{1,6}\text{H}_2$ ), 127.39 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.82 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.57 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 133.38 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 158.87 ( $\text{NHC=ONH}$ ), 166.89 ( $\text{ArC=O}$ ).

**N,N'-Гексан-1,6-диилбис[2-(2-нитробензоил)-гидразинкарбоксамид] (3д).** Выход 90%, белое кристаллическое вещество, т. пл. 210°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.42 квинтет (4H,  $\text{C}^{2,5}\text{H}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.6 Гц), 3.05 т (4H,  $\text{C}^{1,6}\text{H}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.6 Гц), 6.26 с (2H,  $\text{NHCH}_2$ ), 7.58 с (2H,  $\text{NHC=ONH}$ ), 7.74 д и 7.77 д (4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6 Гц), 7.84 т (2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6 Гц), 8.06 д (2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.6 Гц), 10.27 с (2H,  $\text{ArC=ONH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 26.48 ( $\text{C}^{3,4}\text{H}_2$ ), 30.22 ( $\text{C}^{2,5}\text{H}_2$ ), 39.52 ( $\text{C}^{1,6}\text{H}_2$ ), 124.69 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.10 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.80 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 131.84 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 134.15 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 147.56 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 158.21 ( $\text{NHC=ONH}$ ), 165.84 ( $\text{ArC=O}$ ).

**N,N'-Гексан-1,6-диилбис[2-(3-нитробензоил)-гидразинкарбоксамид] (3е).** Выход 89%, белое кристаллическое вещество, т. пл. 232°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.28 м (4H,  $\text{C}^{3,4}\text{H}_2$ ), 1.39 квинтет (4H,  $\text{C}^{2,5}\text{H}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.5 Гц), 3.02 т (4H,  $\text{C}^{1,6}\text{H}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.5 Гц), 6.63 с (2H,  $\text{NHCH}_2$ ), 7.79 т (2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.9 Гц), 7.93 с (2H,  $\text{NHC=ONH}$ ), 8.30 д (2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.9 Гц), 8.41 д (2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.9 Гц), 8.70 с (2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 10.48 с (2H,  $\text{ArC=ONH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 26.51 ( $\text{C}^{3,4}\text{H}_2$ ), 30.29 ( $\text{C}^{2,5}\text{H}_2$ ), 40.18 ( $\text{C}_{1,6}\text{H}_2$ ), 134.39 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 122.81 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.64 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.62 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 134.40 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 148.12 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 158.63 ( $\text{NHC=ONH}$ ), 164.89 ( $\text{ArC=O}$ ).

**N,N'-Гексан-1,6-диилбис(2-изоникотиноил-гидразинкарбоксамид) (3ж).** Выход 94%, белое кристаллическое вещество, т. пл. 211°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.06 м (4H,  $\text{C}^{3,4}\text{H}_2$ ), 1.25 квинтет (4H,  $\text{C}^{2,5}\text{H}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.4 Гц), 3.01 т (4H,  $\text{C}^{1,6}\text{H}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.4 Гц), 6.57 с (2H,  $\text{HNCH}_2$ ), 7.80 д (4H,  $\text{Py}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.1 Гц), 7.93 с (2H,  $\text{NHC=ONH}$ ), 8.76 д (4H,  $\text{Py}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.1), 10.41 с (2H,  $\text{ArC=ONH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 19.03 ( $\text{C}_{3,4}\text{H}_2$ ), 26.52 ( $\text{C}_{2,5}\text{H}_2$ ), 40.08 ( $\text{C}_{1,6}\text{H}_2$ ), 121.91 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 140.23 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ), 150.67 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 164.31 ( $\text{NHC=ONH}$ ), 165.21 ( $\text{ArC=O}$ ).

**N,N'-Гексан-1,6-диилбис(2-карбамоилгидразинкарбоксамид) (б).** Выход 96%, белое кристаллическое вещество, т. пл. 171°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.30 м (4H,  $\text{C}^{3,4}\text{H}_2$ ), 1.56 квинтет (4H,  $\text{C}^{2,5}\text{H}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.8 Гц), 2.98 т (4H,  $\text{C}^{1,6}\text{H}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.8 Гц), 6.56 с (2H,  $\text{HNCH}_2$ ), 8.12 с (2H,  $\text{NHC=ONH}$ ), 8.88 с (4H,  $\text{NH}_2$ ), 10.08 с (2H,  $\text{NH}_2\text{C=ONH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 25.76 ( $\text{C}^{3,4}\text{H}_2$ ), 29.98 ( $\text{C}^{2,5}\text{H}_2$ ), 40.17 ( $\text{C}^{1,6}\text{H}_2$ ), 158.11 ( $\text{NHC=ONH}$ ), 160.19 ( $\text{NH}_2\text{C=O}$ ).

**N,N'-Гексан-1,6-диилбис(2-карбамотиоилгидразинкарбоксамид) (7а).** Выход 92%, белое кристаллическое вещество, т. пл. 173°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.21–1.24 м (4H,  $\text{C}^{3,4}\text{H}_2$ ), 1.38 квинтет (4H,  $\text{C}^{2,5}\text{H}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.8 Гц), 2.99 т (4H,  $\text{C}^{1,6}\text{H}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.8 Гц), 5.66 с (4H,  $\text{NH}_2\text{C=SNH}$ ), 6.13 с (2H,  $\text{NHCH}_2$ ), 7.36 с (2H,  $\text{NHC=ONH}$ ), 8.99 с (2H,  $\text{NHC=SNH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 26.41 ( $\text{C}^{3,4}\text{H}_2$ ), 30.11 ( $\text{C}^{2,5}\text{H}_2$ ), 40.41 ( $\text{C}^{1,6}\text{H}_2$ ), 157.89 ( $\text{C=O}$ ), 181.41 ( $\text{C=S}$ ).

**N,N'-Гексан-1,6-диилбис[2-(метилкарбамотиоил)гидразинкарбоксамид] (7б).** Выход 94%,

белое кристаллическое вещество, т. пл. 185°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.21–1.24 м (4H,  $\text{C}^{3,4}\text{H}_2$ ), 1.58 квинтет (4H,  $\text{C}^{2,5}\text{H}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.5 Гц), 2.99 с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.33 т (4H,  $\text{C}^{1,6}\text{H}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.5 Гц), 5.74 с (2H,  $\text{NH}\text{C}=\text{SNH}$ ), 6.26 с (2H,  $\text{NH}\text{CH}_2$ ), 7.79 с (2H,  $\text{NH}\text{C}=\text{ONH}$ ), 8.97 с (2H,  $\text{NHC}=\text{SNH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 26.42 ( $\text{C}^{3,4}\text{H}_2$ ), 30.13 ( $\text{C}^{2,5}\text{H}_2$ ), 39.31 ( $\text{C}^{1,6}\text{H}_2$ ), 42.97 ( $\text{CH}_3$ ), 158.16 (C=O), 183.28 (C=S).

**N,N'-Гексан-1,6-диилбис[2-(этилкарбамо-тиол)гидразинкарбоксамид] (7в).** Выход 91%, белое кристаллическое вещество, т. пл. 197°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.05 т (6H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 1.22–1.25 м (4H,  $\text{C}^{3,4}\text{H}_2$ ), 1.55 квинтет (4H,  $\text{C}^{2,5}\text{H}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.8 Гц), 3.01 т (4H,  $\text{C}^{1,6}\text{H}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.8 Гц), 4.02 к (4H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.1 Гц), 5.74 с (2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}\text{C}=\text{SNH}$ ), 6.24 с (2H,  $\text{NH}\text{CH}_2$ ), 7.78 с (2H,  $\text{NH}\text{C}=\text{ONH}$ ), 8.92 с (2H,  $\text{NHC}=\text{SNH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 14.89 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 26.38 ( $\text{C}^{3,4}\text{H}_2$ ), 30.15 ( $\text{C}^{2,5}\text{H}_2$ ), 39.49 ( $\text{C}^{1,6}\text{H}_2$ ), 42.98 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 158.14 (C=O), 182.25 (C=S).

**N,N'-Гексан-1,6-диилбис[2-(фенилкарбамо-тиол)гидразинкарбоксамид] (7г).** Выход 92%, белое кристаллическое вещество, т. пл. 243°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.28 м (4H,  $\text{C}^{3,4}\text{H}_2$ ), 1.41 квинтет (4H,  $\text{C}^{2,5}\text{H}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.4 Гц), 3.04 т (4H,  $\text{C}^{1,6}\text{H}_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6.4 Гц), 5.73 с (2H,  $\text{ArNH}\text{C}=\text{S}$ ), 6.41 с (2H,  $\text{NH}\text{CH}_2$ ), 7.13 т (2H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8 Гц), 7.31 т (4H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8 Гц), 7.51 д (4H,  $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  7.8 Гц), 7.96 с (2H,  $\text{NHC}=\text{ONH}$ ), 9.39 с (2H,  $\text{ArC}=\text{ONH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 26.47 ( $\text{C}^{3,4}\text{H}_2$ ), 30.20 ( $\text{C}^{2,5}\text{H}_2$ ), 39.65 ( $\text{C}^{1,6}\text{H}_2$ ), 128.35 (CH), 129.06 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 139.64 (CH), 158.04 (CH), 158.55 (C=O), 188.99 (C=S).

Спектры ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  сняты на спектрометре Bruker Avance III HD 400 NanoBay на частотах 400.17 ( $^1\text{H}$ ), 100.62 МГц ( $^{13}\text{C}$ ). Температуры плавления измеряли на столике Кофлера (VEB Wägetechnik Rapido, РНМК 81/2969), температуры плавления не корректировали. Тонкослойную хроматографию осуществляли на пластинах Merck TLC Silica gel 60 F<sub>254</sub>, проявление УФ светом.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Егоров Дмитрий Михайлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3744-9306>

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства науки и высшего образования (№ 785.00.X6019) с использованием оборудования Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ghorbel I., Afli A., Abid S., Tessier M., El Gharbi R., Fradet A. // J. Macromol. Sci. (A). 2011. Vol. 48. N 6. P. 433. doi 10.1080/10601325.2011.573317
2. Zhang L., Zhang C., Zhang W., Zhang H., Hou Z. // J. Biomat. Sci. Polymer Ed. 2019. Vol. 30. N 13. P. 1212. doi 10.1080/09205063.2019.1625525
3. Savelyev Y., Gonchar A., Movchan B., Gornostay A., Vozianov S., Rudenko A., Rozhnova R., Travinskaya T. // Mater. Today Proc. 2017. Vol. 4. N 1. P. 87. doi 10.1016/j.matpr.2017.01.196
4. Gorbunova M.A., Shukhardin D.M., Lesnichaya V.A., Badamshina E.R., Anokhin D.V. // Key Eng. Mater. 2019. Vol. 816. P. 187. doi 10.4028/www.scientific.net/KEM.816.187.
5. Xu Y., Xie D. // J. Composite Mater. 2018. Vol. 52. N 12. P. 1579. doi 10.1177/0021998317729004
6. Joseph J., Patel R.M., Wenham A., Smith J.R. // Int. J. Surface Eng. Coat. 2018. Vol. 96. N 3. P. 121. doi 10.1080/00202967.2018.1450209
7. Kumar S., Deepak V., Kumari M., Dutta P.K. // Int. J. Biol. Macromol. 2016. Vol. 84. P. 349. doi 10.1016/j.ijbiomac.2015.12.027
8. Marzec M., Kucińska-Lipka J., Kalaszczyńska I., Janik H. // Mat. Sci. Eng. (C). 2017. Vol. 80. P. 736. doi 10.1016/j.msec.2017.07.047
9. Kinoshita T., Odavara S., Fukumura K., Furukawa S. // J. Heterocycl. Chem. 1985. Vol. 22. P. 1573. doi 10.1002/jhet.5570220621
10. Yang F., Jiao Z., Huang Z., Xie J., Gou H. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2012. Vol. 74. N 1–4. P. 257. doi 10.1007/s10847-012-0108-x

11. Guizzardi R., Vaghi L., Marelli M., Natalello A., Andreosso I., Papagni A., Cipolla L. // *Molecules*. 2019. Vol. 24. N 3. P. 589. doi 10.3390/molecules24030589
12. Read G., Richardson R.R. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*. 1996. N 2. P. 167. doi 10.1039/P19960000167
13. Шевченко В.В., Клименко Н.С., Василевская Г.А. // *ЖОрХ* 1982. Т. 18. Вып. 12. С. 2547.
14. Pitucha M., Chodkowska A., Maciejewski M., Jagiello-Wójtowicz E., Pachuta-Stec A. // *Monatsh. Chem.* 2010. Vol. 141. P. 199. doi 10.1007/s00706-009-0242-3
15. Ceylan Ş., Cebeci Y.U., Demirbaş N., Batur Ö.Ö., Özakpınar Ö.B. // *Chem. Select*. 2020. Vol. 5. N 36. P. 11340. doi 10.1002/slct.202002779
16. Pitucha M., Borowski P., Karczmarczyk Z., Fruziński A. // *J. Mol. Struct.* 2009. Vol. 919. N 1–3. P. 170. doi 10.1016/j.molstruc.2008.09.002
17. Pitucha M., Rzymowska J., Olender A., Grzybowska-Szatkowska L. // *J. Serb. Chem. Soc.* 2012. Vol. 77. N 1. P. 1. doi 10.2298/JSC110212157P
18. Javaid M.A., Zia K.M., Khera R.A., Jabeen S., Mumtaz I., Younis M.A., Shoaib M., Bhatti I.A. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2019. Vol. 129. P. 116. doi 10.1016/j.ijbiomac.2019.01.084
19. Wisnewski A.V., Liu J., Nassar A.F. // *Xenobiotica*. 2016. Vol. 46. N 8. P. 726. doi 10.3109/00498254.2015.1118576
20. Zhang J., Sun X., Chen Y., Mi Y., Tan W., Miao Q., Li Q., Dong F., Guo Z. // *Carbohydrate Polym.* 2020. Vol. 234. P. 115903. doi 10.1016/j.carbpol.2020.115903
21. Бурмистров В.В., Дьяченко В.С., Рассказова Е.В., Бумов Г.М. // *ЖОрХ*. 2019. Т. 55. № 8. С. 1261. doi 10.1134/S0514749219080160; *Burmistrov V.V., D'yachenko V.S., Rasskazova E.V., Butov G.M.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2019. Vol. 55. N 8. P. 1166. doi 10.1134/S1070428019080165
22. Бумов Г.М., Бурмистров В.В., Далингер И.Л., Вацадзе И.А., Шкинева Т.К., Данилов Д.В. // *ХГС*. 2014. Т. 50. № 12. С. 1869; *Butov G.M., Burmistrov V.V., Dalinger I.L., Vatsadze I.A., Shkineva T.K., Danilov D.V.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2015. Vol. 50. N 12. doi 10.1007/s10593-015-1643-3
23. Haces A., Breitman T.R., Driscoll J.S. // *J. Med. Chem.* 1987. Vol. 30. N 2. P. 405. doi 10.1021/jm00385a025
24. Pitucha M., Nowak R. // *Lett. Drug Design Discovery*. 2011. Vol. 8. N 10. P. 1004. doi 10.2174/157018011797655188

## Synthesis of Substituted Bis-Semicarbazides by Reaction of Hexamethylenediisocyanate with Hydrazine Derivatives

A. S. Skrylkova<sup>a</sup>, D. M. Egorov<sup>a,\*</sup>, and R. V. Tarabanov<sup>b</sup>

<sup>a</sup> St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, 190013 Russia

<sup>b</sup> JSC GK "Khimik", St. Petersburg, 190013 Russia

\*e-mail: diavoly@mail.ru

Received August 16, 2021; revised September 7, 2021; accepted September 9, 2021

New bis-semicarbazides were obtained by the reaction of hexamethylenediisocyanate with aliphatic and aromatic aromatic acids hydrazides, as well as semicarbazide, thiosemicarbazide, and 4-substituted thiosemicarbazides.

**Keywords:** hexamethylenediisocyanate, acid hydrazides, semicarbazide, thiosemicarbazide