

March 2018

## SYNTHESIS OF DERIVATIVES 1-(1(2)- ANTHRAGINONYL)-3-AROYLTHIOUREA

Ubaydulla Abduvakilovich BALTABAEV

*Tashkent state dental institute, Uzbekistan, bubay.73@mail.ru*

Abdukahar Djalilovich DJURAEV

*Tashkent state dental institute, Uzbekistan, dr.juraev@mail.ru*

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

---

### Recommended Citation

BALTABAEV, Ubaydulla Abduvakilovich and DJURAEV, Abdukahar Djalilovich (2018) "SYNTHESIS OF DERIVATIVES 1-(1(2)-ANTHRAGINONYL)-3-AROYLTHIOUREA," *Chemistry and Chemical Engineering*: Vol. 2018 : No. 1 , Article 5.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2018/iss1/5>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Chemistry and Chemical Engineering by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact [brownman91@mail.ru](mailto:brownman91@mail.ru).

## SYNTHESIS OF DERIVATIVES 1-(1(2)-ANTHRAGINONYL)-3-AROYLTHIOUREA

Ubaydulla Abdvakilovich BALTABAEV (bubay.73@mail.ru), Abdukahar Djalilovich DJURAEV (dr.juraev@mail.ru)  
Tashkent state dental institute, Uzbekistan

By the reaction of 1-aminoanthraquinone and 2-aminoanthraquinone with phenylisothiocyanate, halogen-, nitrobenzoylisothiocyanates in dimethylformamide by heating at 90 °C for 5 hours, the corresponding derivatives – 1,3 substituted thioureas were obtained. The dyeing properties of synthesized compounds were studied. The property of the dye in 1-(1-anthraquinonyl)-3-(para-chlorobenzoyl) thiourea has been revealed and this compound is used as a dye of rubber compounds, paraffin candles and polyethylene films.

**Keywords:** 1-aminoanthraquinone, 2-aminoanthraquinone, phenylisothiocyanate, halogenbenzoyliso-thiocyanates, nitrobenzoylisothiocyanates, dimethylformamide, 1,3 substituted thioureas, dyeing properties, 1-(1-anthraquinonyl) -3-(para-chlorobenzoyl) thiourea.

## СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1-(1(2)-АНТРАХИНОНИЛ)-3-АРОИЛТИОМОЧЕВИНЫ

Убайдулла Абдувакитович БАЛТАБАЕВ (bubay.73@mail.ru), Абдукахар Джалитович ДЖУРАЕВ (dr.juraev@mail.ru)  
Ташкентский государственный стоматологический институт, Узбекистан

Взаимодействием 1-аминоантрахинона и 2-аминоантрахинона с фенилизотиоцианатом, галоген-, нитробензоилизотиоцианатами в среде диметилформамида путем нагревания при 90 °C в течение 5 ч получены соответствующие производные – 1,3 замещенные тиомочевинны. Изучены красящие свойства синтезированных соединений. Выявлены свойства красителя 1-(1-антрахинонил)-3-(пара-хлорбензоил)тиомочевинны и использованы для придания окраски резиновых смесей, парафиновых свечей и полиэтиленовых пленок.

**Ключевые слова:** 1-аминоантрахинон, 2-аминоантрахинон, фенилизотиоцианат, галогенбензоилизо-тиоцианаты, нитробензоилизотиоцианаты, диметилформамид, 1,3 замещенные тиомочевинны, красящее свойство, 1-(1-антрахинонил)-3-(пара-хлорбензоил)тиомочевина.

## 1-(1(2)-ANTROXINONIL)-3-AROILTIOMOCHEVINALAR HOSILALARINI SINTEZI

Ubaydulla Abdvakilovich BALTABAYEV (bubay.73@mail.ru), Abdukahar Jalilovich JO'RAYEV (dr.juraev@mail.ru)  
Toshkent davlat stomatologiya instituti, O'zbekistan

1-aminoantraxinon va 2-aminoantraxinonlarni fenilzotiosianat, galogiyen-, nitrobenzoilizo-tiosianatlar bilan dimetilformamid muhitida 90 °C xarorarda qizdirish yo'li bilan 5 soat davomida o'zaro ta'sirlashishi natijasida 1,3 almashingan tiomochevinalarni tegishli hosilalari olindi. Sintez qilingan moddalarni bo' yash xossalari o'rganildi. 1-(1-antraxinonil)-3-(para-xlorbenzoil) tiomochevinani bo' yash xossasi aniqlandi va bu birikma rezina aralashmalarni, parafin shag'amlarni va polietilen plyonkalarni bo' yovchi modda sifatida qo'llanildi.

**Kalit so'zlar:** 1-aminoantraxinon, 2-aminoantraxinon, fenilzotiosianat, galogiyenbenzoilzotiosianatlar, nitrobenzoilzotiosianatlar, dimetilformamid, 1,3 almashingan tiomochevinalar, bo' yash xossasi, 1-(1-antraxinonil)-3-(para-xlorbenzoil) tiomochevina.

## Введение

Конденсация 1-аминоантрахинона с фенилизотиоцианатом проходит с образованием N1-(1-антрахинонил)-N2-фенилтиомочевинны при температуре 90 оС в растворе пиридина [1, 2]. Выход замещенной N,N1-тиомочевинны составляет 40%. При температуре 150-160 оС реакция в отсутствие растворителя сопровождается осмолением и превращением тиомочевинны в мочевины. Десульфуризация замещенной тиомочевинны наблюдается также в диметилсульфоксиде или диметилформамиде при нагревании (80 -100 оС) в присутствии каталитических количеств кислоты и при комнатной температуре [2].

Относительно низкий выход N1-антрахинонил-N2-фенилтиомочевинны (40%), по нашему мнению, связан с побочными процессами (циклизация в производное тиазола), а также с осмолением.

## Объекты и методы исследования

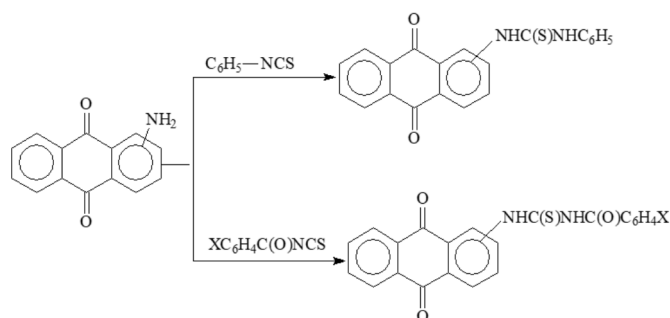
С целью получения антрахинонилтиомочевин с высокими выходами изучены реакции фенилизотиоцианатом и замещенных бензоилизотиоцианатов с 1-аминоантрахиноном и 2-аминоантрахиноном что, позволило бы получить потенциально новые биологически активные антрахинонилтиомочевинны, а также было интересно выяснить влияние заместителей в ароматическом кольце (карбонильная группа) антрахинона на ход реакции.

С этой целью изучали реакции 1-

аминоантрахинона и 2-аминоантрахинона с фенилизотиоцианатом и замещенными бензоилизотиоцианатами. Реакции проводили в растворе диметилформамида путем нагревания при 90 оС в течение 5 ч [3, 4]. Без нагревания реакция не идет.

где X = 2-, 3-, 4-NO<sub>2</sub>; 2-, 3-, 4-Cl; 2-, 3-, 4-Br; 2-, 3-, 4-I; группы NH<sub>2</sub>, NHC(S)NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NHC(S)NHC(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X находятся в положении 1 или 2.

Инфракрасные спектры соединений получены на приборе двухлучевом спектрофотометре ИКС-29.



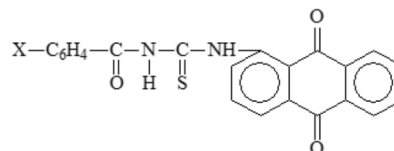
Хромато-масс-спектр получен на хромато-масс-спектрометре Agilent 7890B/5977A – АЛСИ-ХРОМ.

Испытание физико-механических показателей вели по ГОСТ 270-75, 263-75, 267-73, 262-79 «Резина, метод определения упругопрочностных свойств при растяжении».

## CATALYSIS AND REACTIONS ENGINEERING

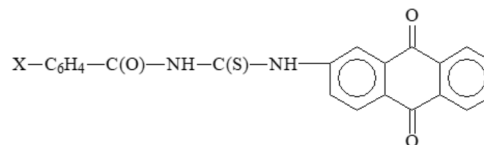
ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИЗА И РЕАКЦИЙ  
TEKNOLOGİK KATALİZ VA REAKTSİYALAR

Таблица 1

Физико-химические характеристики  
1-(X-замещенных бензоил)-3-(1-антрахинонил)  
тиомочевины:

№ соед.	X	Выход, %	T <sub>пл.</sub> , °C	R <sub>f</sub> ,	Найдено, %		Вычислено, %		
					C	N	Брутто формула	C	N
I	2-Cl	85	154-5	0.52	62.60	6.55	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SCl	62.78	6.66
II	3-Cl	88	215-6	0.64	62.68	6.51	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SCl	62.78	6.66
III	4-Cl	93	192-3	0.56	62.75	6.62	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SCl	62.78	6.66
IV	2-Br	80	141-2	0.72	56.69	5.91	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SBr	56.77	6.02
V	3-Br	82	187-8	0.75	56.61	5.96	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SBr	56.77	6.02
VI	4-Br	86	166-7	0.62	56.58	5.88	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SBr	56.77	6.02
VII	2-NO <sub>2</sub>	89	159-0	0.78	61.08	9.60	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	61.25	9.74
VIII	3-NO <sub>2</sub>	91	202-3	0.69	61.15	9.51	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	61.25	9.74
IX	4-NO <sub>2</sub>	95	183-4	0.74	61.05	9.57	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	61.25	9.74
X	2-J	78	133-4	0.58	51.50	5.39	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SJ	51.56	5.47
XI	3-J	81	196-7	0.54	51.41	5.35	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SJ	51.56	5.47
XII	4-J	84	172-3	0.61	51.47	5.27	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SJ	51.56	5.47
XIII	ФТМ	96	196-8	0.71	70.18	7.61	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	70.39	7.82

Таблица 2

Физико-химические характеристики  
1-(X-замещенных бензоил)-3-(2-антрахинонил)  
тиомочевины:

№ соед.	X	Выход, %	T <sub>пл.</sub> , °C	R <sub>f</sub> ,	Найдено, %			Брутто формула	Вычислено, %		
					C	H	N		C	H	N
XIV	2-NO <sub>2</sub>	92	241-2	0.80	60.79	2.89	9.45	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	61.25	3.02	9.74
XV	3-NO <sub>2</sub>	95	279-80	0.67	60.89	2.94	9.39	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	61.25	3.02	9.74
XVI	4-NO <sub>2</sub>	98	282-4	0.75	60.94	2.86	9.45	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	61.25	3.02	9.74
XVII	4-Br	89	267-8	0.54	56.46	2.71	5.83	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SBr	56.77	2.80	6.02
XVIII	3-Br	88	259-1	0.60	56.49	2.66	5.58	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SBr	56.77	2.80	6.02
XIX	2-Br	87	256-8	0.81	56.30	2.61	5.62	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SBr	56.77	2.80	6.02
XX	2-Cl	90	252-4	0.66	62.41	3.00	6.21	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SCl	62.78	3.09	6.66
XXI	4-Cl	94	265-7	0.64	62.39	3.03	6.47	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SCl	62.78	3.09	6.66
XXII	2-J	83	237-9	0.68	51.22	2.44	5.21	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SJ	51.56	2.54	5.47
XXIII	3-J	86	245-6	0.63	51.10	2.31	5.02	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SJ	51.56	2.54	5.47
XXIV	4-J	87	251-3	0.72	51.16	2.39	5.17	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SJ	51.56	2.54	5.47
XXV	ФТМ	98	296-7	0.59	70.12	3.67	7.58	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	70.39	3.91	7.87

## Результаты и обсуждение

В результате проведенных экспериментов получен хороший выход 1-(1-антрахинонил)-3-ароил(фенил)тиомочевины и 1-(2-антрахинонил)-3-ароил(фенил)тиомочевины. Результаты исследований представлены табл. 1 и 2. В реакции фенилизотиоцианата с 2-аминоантрахиноном образовался продукт 1-(2-антрахинонил)-3-фенилтиомочевины (XXV) с высоким выходом (98%).

Реакционную способность аминогруппы в аминоантрахинонах определяет ее основность, а также пространственное расположение в кольце. В отличие от 1-изомера в молекуле 2-

аминоантрахинона аминогруппа далека от карбонильной и не находится под ее влиянием за счет образования водородных связей NH<sub>2</sub>-группы с карбонильной группой. При сравнении выходов продуктов взаимодействия замещенных бензоилизотиоцианатов с 1-аминоантрахиноном установлено, что выход производных тиомочевины в случае 2-аминоантрахинона больше, чем 1-аминоантрахиноне. Например, выход 1-(2-антрахинонил)-3-(3-йод-бензоил)тиомочевины (XXIII, табл. 2) составляет 86%, у 1-(1-антрахинонил)-3-(3-йодбензоил)тиомочевины (XI, табл.1) 81%. Также установлено, что 1-(2-

антрахинонил)-3-(3-нитробензоил)тиомочевина (XV, табл. 2, 95%) образуется в большем количестве, чем 1-(2-антрахинонил)-3-(3-йодбензоил)тиомочевина (XXIII, 86%, табл. 1).

Рассматривая это как результат большего влияния электроноакцепторного заместителя на реакционную способность ароилизотиоцианатов по сравнению с электронодонорным влиянием заместителя, можно прийти к выводу, что, NO<sub>2</sub>-группа усиливает реакционную способность тиокарбонила изотиоцианатной группы. Возможно, помимо этого, надо иметь в виду каталитическое влияние C=O группы 1-аминоантрахинона на комплексообразование в переходном состоянии или промежуточном соединении, а также роль растворителя диметилформамида. Выходы продуктов присоединения к антрахинону бром замещенных бензоилизотиоцианатов несколько различаются в зависимости от положения заместителя (бром в ароильном кольце). 1-(1-антрахинонил)-3-(3-бромбензоил) тиомочевина (V, табл. 1) получена с 82%, а *n*-бром изомер (VI, табл. 1) с 86% выходом.

Строение синтезированных производных фенил- и замещенных бензоилтиомочевин подтверждено данными элементного анализа, ИК спектроскопией и хромато-масс-спектрометрией.

При сравнении ИК спектров производных тиомочевины наблюдается их сходство. Выявлены полосы поглощения, характерные для C=O, C=S, N-C, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NH-CS, NH-групп.

Например, на ИК спектре 1-(2-антрахинонил)-3-(3-нитробензоил)тиомочевины (XV) видна полоса поглощения в области 1100 см<sup>-1</sup>, характерная для валентных колебаний C=S связи. Полоса поглощения в области 1355 см<sup>-1</sup> характерна для связи N-C; в области 1480 см<sup>-1</sup> – для валентных колебаний NH-CS-группы; в области 1580, 1590, 1640 см<sup>-1</sup> – для двойной связи бензольного кольца и конденсированной системы. Полоса поглощения 1680 см<sup>-1</sup> соответствует C=O связи, а в области 2855 и 2935 см<sup>-1</sup> для C-H связи и 3350 см<sup>-1</sup> – NH-группы. Отсутствует полоса -C=N-группы.

На ИК спектре 1-(1-антрахинонил)-3-(4-хлорбензоил)тиомочевины (III) имеются характерные полосы поглощения валентных колебаний в области: 1015 см<sup>-1</sup> для C-Cl связи, 1093 см<sup>-1</sup> для C=S связи, 1282 см<sup>-1</sup> для C-N связи, 1486 см<sup>-1</sup> для NHCS-группы, 1527, 1544, 1606, 1637 см<sup>-1</sup> для CH=CH арила и конденсированной системы, 1695, 1748 см<sup>-1</sup> для C=O связи, 2810, 2882 см<sup>-1</sup> для C-H связи, 3312, 3427 см<sup>-1</sup> для NH связи.

В хромато-масс-спектре 1-(2-антрахинонил)-3-(3-нитробензоил)тиомочевины (XV) наблюдается молекулярная линия иона M<sup>+</sup> с m/z=431. Как и в случае других веществ фрагментация молекулярного иона имеет два направления. Наблюдается также линия иона антрахино-

на с молекулярной массой m/z=208. Антрахинон имеет более высокий потенциал ионизации, поэтому в масс-спектре наблюдаются слабые линии ионов (антрахинон +R). При изучении красящего свойства синтезированных новых производных антрахинона в лабораторных исследованиях были выявлены свойства красителя только у одного соединения: 1-(1-антрахинонил)-3-(*para*-хлорбензоил)тиомочевина (III) и этот краситель применен для окрашивания резиновых смесей взамен широко применяемого пигмента оранжевого «Ж» [5].

Для определения красящей активности 1-(1-антрахинонил)-3-(*para*-хлорбензоил)-тиомочевины были проведены испытания в центральной заводской лаборатории УзПО «Узбекрезинотехника».

Физико-химические свойства известной смеси и предлагаемых с новым красителем сведены в табл. 3.

Предлагаемый препарат III окрашивает резиновые смеси и придает им равномерную интенсивную окраску. При этом, наблюдается некоторое повышение упруго-прочностных характеристик. Так, условная прочность при растяжении увеличивается в 1.2-1.5 раза, относительное удлинение при разрыве повышается в 1.10-1.15 раза, а цвет резины не изменяется даже при температуре вулканизации до 180 °C.

Таким образом, препарат 1-(1-антрахинонил)-3-(*para*-хлорбензоил)тиомочевина повышает физико-механические показатели резин по сравнению с применяемым пигментом оранжевым и может быть рекомендован в качестве красителя для приготовления резиновых смесей.

Новый краситель 1-(1-антрахинонил)-3-(*para*-хлорбензоил)тиомочевина (III) был использован в производстве парафиновых свечей в производственном объединении «Фергананефторгсинтез». Была окрашена промышленная партия парафиновых свечей общей массой 450 кг. С применением нового красителя III свечи приобрели оранжевый цвет. Новый краситель III заменил импортный краситель «С» бордо. Установлен социальный и технический эффект: улучшился внешний вид парафиновых свечей и

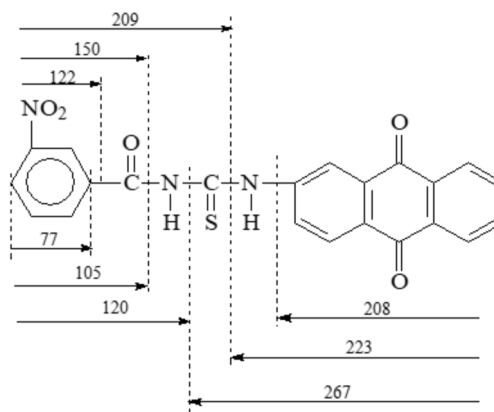


Таблица 3

## Рецептура резиновых смесей и их физико-механические показатели

Ингредиенты (на 100 мас.частей каучука) и свойства вулканизатов	Опыты с препаратом				
	известным	предлагаемым			
Каучук СКИ-ЗНТП	100	100	100	100	100
Сера	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Альтакс	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ДФП	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Белила цинковые	14	14	14	14	14
Стеариновая кислота	2	2	2	2	2
Мел	25.6	25.6	25.6	25.6	25.6
Ацетонинил Р	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Пигмент оранжевый	0.3	-	-	-	-
Препарат III	-	0.05	0.4	1.0	1.5
Условная прочность при растяжении, МПа	16,3	24,5	20,4	20,8	15,7
Относительное удлинение при разрыве, %	635	700	730	734	629
Относительная деформация, %	16	16	20	20	20
Твердость по ШОРУ <sup>А</sup> , усл.ед	52	55	56	54	54

их потребительские свойства, цветостойкость – устойчивость к действию света в естественных условиях.

Новый краситель 1-(1-антрахинонил)-3-(пара-хлорбензоил)тиомочевина был использован в производстве полиэтиленовых пленок в узбекско-швейцарском СП «Вольфсом шарк интерпрайзис». Промышленная партия полиэтиленовых пленок, общей массой в 1 тонну, была окрашена красителем III. С применением нового красителя III полиэтиленовые изделия приобрели оранжевый цвет. Новый краситель III был использован вместо дорогого импортного итальянского красителя «суперконцентрат». Установлено, что полиэтиленовая пленка улучшила свой внешний вид, повысились ее потребительские свойства, цветостойкость, устойчивость к действию света в естественных условиях, устойчивость к различным физико-химическим воздействиям.

### Выводы

Проведенными исследованиями установлено следующее.

При взаимодействии фенилизотиоцианата и замещенных бензоилизотиоцианатов с 1-аминоантрахиноном и 2-аминоантрахиноном образуются 1,3-несимметрично замещенные тиомочевины. В результате экспериментов синтезированы новые производные фенил- и бензоилтиомочевины с высоким выходом продукта.

Пара-нитро- и пара-галоидбензоилизотиоцианаты в реакциях с аминами проявляют наиболее высокую реакционную способность. Положение электроакцепторных заместителей в ароматическом кольце бензоилизотиоцианатов влияет на их реакционную способность, которая проявляется в ряду пара> мета> орто.

Соединение 1-(1-антрахинонил)-3-(пара-хлорбензоил)тиомочевина (III) обладает свойством красителя и этот краситель может быть применен:

- для резиновых смесей взамен широко применяемого пигмента оранжевого «Ж»,
- в производстве парафиновых свечей может заменить импортный краситель «С» бордо.
- в производстве полиэтиленовых пленок может использоваться вместо дорогого импортного итальянского красителя «суперконцентрат».

### REFERENCES

- Savel'yev V.A., Loskutov V.A. Tsiklizatsiya N1-(1-antrakhinonil)-N2-feniltiomocheviny v proizvodnyye tiazola [Cyclization of N1-(1-antraquinonyl)-N2-phenylthiourea to thiazole derivatives]. *Khimiya geterotsikl. sovedin.*, 1989, no. 9, pp. 1279–1277.
- Savel'yev V.A., Loskutov V.A. Sintez regul'yarnykh geterotsiklicheskiykh proiz-vodnykh antrakhinona putem vnutrimolekulyarnoy tsiklizatsii [Synthesis of regular heterocyclic derivatives of anthraquinone by intramolecular cyclization]. *Tez. dokl. Vsesoyuz. konf. po khimii khinonov i khinoidnykh sovedineniy* [Theses of reports of the All-Union. conf. in the chemistry of quinones and quinoid compounds]. Novosibirsk, 1991, p. 36.
- Baltabayev U.A., Dzhurayev A.D., Mukhamedov I.M., Nasyrova K.K.H. Izucheniye chuvstvi-tel'nosti mikroorganizmov k proizvodnym mocheviny, tiomocheviny, tiobiuretov v usloviyakh in vitro [The study of the sensitivity of microorganisms to derivatives of urea, thiourea, thiobiouretes in vitro]. *Kimyo va Kimyo texnologiyasi*, 2016, no. 3, pp. 23–27.
- Baltabayev U.A., Zhurayev A.ZH., Khidirova G.O. Sintez i protivovospalitel'naya aktivnost' proizvodnykh tiomocheviny [Synthesis and anti-inflammatory activity of thiourea derivatives]. *Tibbiyotda yangi kun.*, 2016, no. 3–4 (15–16), pp. 94–97.
- Makhsimov A.G., Baltabayev U.A., Tukhtamurodov Z.T., Mekhmanov M.S., Gorodnyaya L.I., Tukhtamurodov Z.Z. 1-para-khlorbenzoil-3-antrakhinonil-tiomochevina v kachestve krasiteya dlya reziny [Analysis of physico-chemical processes of formation and study of the properties of silica fume]. A.s. SSSR no. 1755569, 1992.