

В. В. Довлатян

СИНТЕЗ И ПЕРЕГРУППИРОВКА ХЛОРАЛКОКСИ(ТИО, АМИНО)-СИМ-ТРИАЗИНОВ

(ОБЗОР)

В обзоре обобщены результаты по синтезу и изучению перегруппировки хлоралкокси(тио, amino)-сим-триазинов.

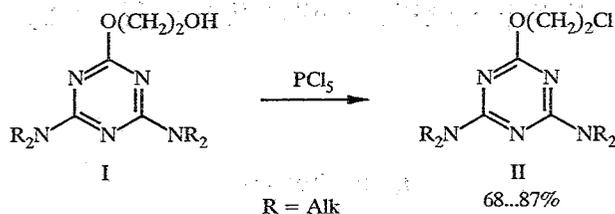
Хлоралкокси(тио, amino)-сим-триазины, в отличие от простых алкокси(тио, amino)аналогов, оказались в той или иной мере нестабильными, что, очевидно, обусловлено прежде всего внутримолекулярным взаимодействием хлоралкильной группы с азотистым нуклеофильным центром триазинового кольца. По этой причине в целях успешного получения указанных соединений необходимо применение специальных реагентов и создание особых условий, исключающих деструкцию целевых хлоридов. Из-за выраженной склонности к внутримолекулярным взаимодействиям при нагревании при умеренной температуре (100...120 °С), а также спонтанно при комнатной и даже при более низкой температуре через хлориды гетеро-сим-триазины они перегруппировываются либо в N-хлоралкил-сим-триазины, либо, подвергаясь дегидрохлорированию или дехлоралкилированию, образуют имидазо(несим-триазино)-, оксазоло(оксазино)- и тиазоло(тиазино)-сим-триазины. Направленность указанных превращений и природа полученных соединений в значительной степени обусловлены характером заместителя триазинового цикла. Особенно существенным при этом оказалось ориентирующее влияние алкил- и диалкиламиногрупп. Установлено, что внутримолекулярная кватернизация хлоралкокси(тио, amino)-сим-триазинов, образование N-хлоралкилпроизводных и надстройка нового цикла к имеющемуся триазиновому протекают по месту циклического атома азота, находящегося в *пара*-положении по отношению к указанным группам.

Помимо чисто химического интереса региоселективный и эффективный переход хлоралкокси(тио, amino)-сим-триазинов в гетеро-сим-триазины может занять особое место среди описанных в литературе [1—7] способов синтеза данного ряда конденсированных гетероциклов ввиду обеспечения высоких, почти количественных выходов и исключительной чистоты продуктов реакции.

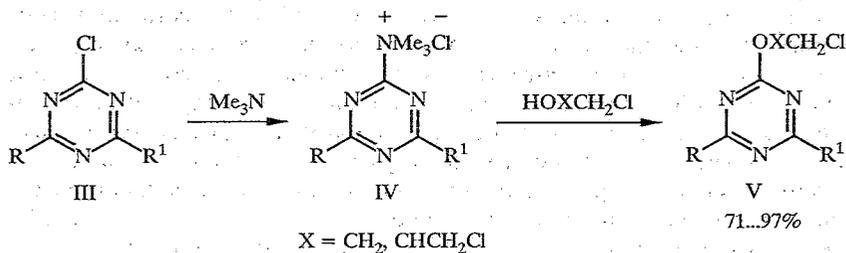
Синтез указанных в настоящем обзоре соединений с учетом их очевидного структурного сходства с известными лекарственными средствами и пестицидами [4, 6, 8] представляет интерес и в плане поиска новых физиологически активных веществ.

1. СПОСОБЫ СИНТЕЗА

При хлорировании 2-оксизтокси-сим-триазинов I хлористым тионилем при температуре кипящего бензола вместо ожидаемых хлорэтоксипроизводных II образуются, как выяснилось впоследствии, продукты их глубокой деструкции. Хлорированием спиртов I при низкой температуре (-5 °С) в эфире были получены нормальные продукты хлорирования [9]:

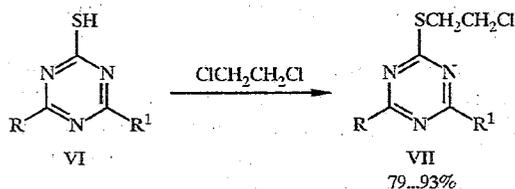


Наиболее универсальными и удобными реагентами для данной цели оказались хлориды триметил-*сим*-триазиламмония IV, легко получаемые действием триметиламина на хлортриазины III в апротонных растворителях [10—12]. Соли IV благодаря повышенной по сравнению с хлорпроизводными III электрофильности легко реагируют с производными спиртов и другими полифункциональными нуклеофилами при низкой температуре, что предопределяет как успешную защиту чувствительных к основаниям функциональных групп реагирующих веществ, так и стабильность образующихся при этом хлоралкокси-*сим*-триазинов V [9, 13—24, 29]:

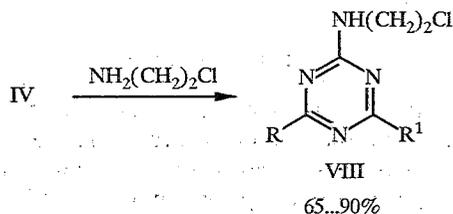


R = алкил (диалкил) аминогруппы, R¹ = amino-, алкил (диалкил) амино-, ариламино-, цианамино-, метоксиамино-, гидразино-, алкокси- и алкилтиогруппы

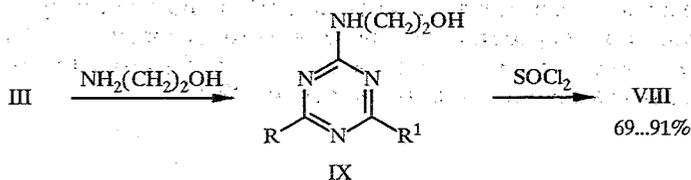
Хлоралкилтио-*сим*-триазины VII получены хлоралкилированием натриймеркаптитов *сим*-триазинов VI при 50...60 °С. В качестве хлоралкилирующих средств применяли в основном дихлорэтан и частично α-хлоракрилонитрил [25—27]:



Указанные выше соли IV успешно были использованы и для синтеза хлорэтиламино-*сим*-триазинов VIII путем их взаимодействия с хлорэтиламином при комнатной температуре [28, 29]:



Соединения VIII синтезированы также хлорированием 2-оксиэтиламино-*сим*-триазинов IX, полученных при действии аминоэтанола на соединения III [28]:

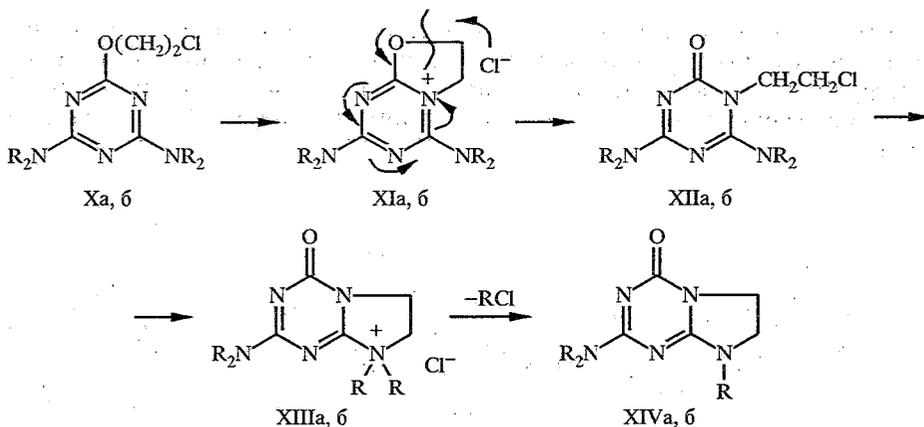


2. ПЕРЕГРУППИРОВКИ ХЛОРАЛКОКСИ(ТИО, АМИНО)-СИМ-ТРИАЗИНОВ

Пере­группировки хлоралкокси(тио, а­мино)-*сим*-триазинов изучены на примере модельных соединений V, VII, VIII, которые с учетом природы гетероатома их боковой хлоралкилгетероцепи и заместителя R¹ разбиты на указанные ниже группы.

2.1. 2-Хлоралкокси-4,6-бисаминозамещенные *сим*-триазины

Пере­группировка этого ряда соединений обычно приводит к образованию замещенных имидазо-*сим*-триазинов, что впервые было обнаружено при термоллизе 2-(2-хлорэтокси)-4,6-бисдиалкиламино-*сим*-триазинов Ха,б. При их непродолжительном нагревании в ксилоле при 120...130 °С интенсивно выделяются хлористые алкилы и с высокими выходами (90% и выше) получают­ся имидазо-*сим*-триазины XIIa,б [9, 13]:

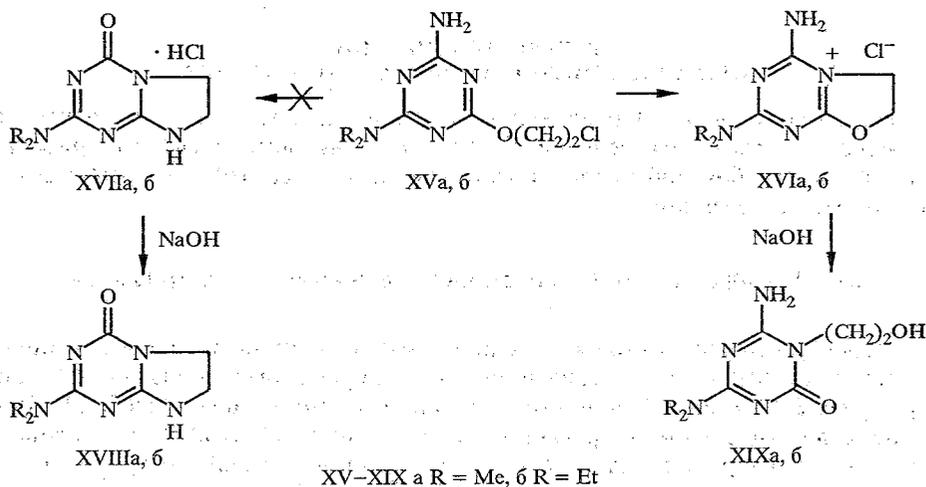


X-XIV a R = Me, б R = Et

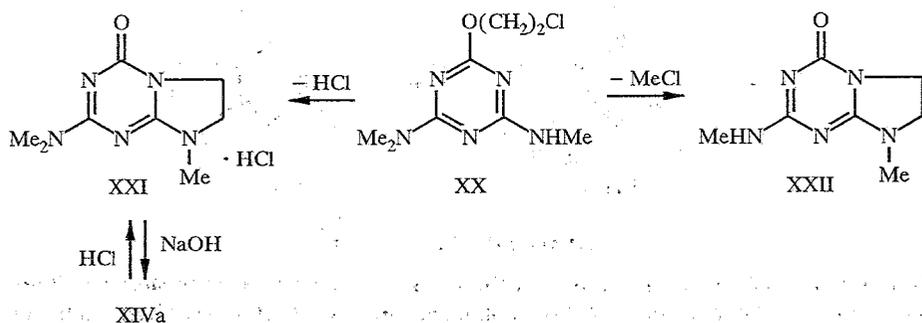
Движущей силой этой пере­группировки является внутримолекулярная кватернизация соединений Ха,б с образованием хлоридов оксазоло-*сим*-триазиния XIa,б. Последние через 3-N-хлорэтилпроизводные XIIa,б трансформируются в хлориды имидазо-*сим*-триазиния XIIIa,б, которые, элиминируя хлористые алкилы, превращаются в соединения XIVa,б.

Приведенная схема последовательно протекающих реакций оказалась общей для пере­группировки всех соединений типа V, VII, VIII и подтверждена выделением указанных в ней интерме­диатов, являющихся в ряде случаев также конечными продуктами пере­группировки. Так, при термоллизе соединения Ха в более мягких условиях при температуре кипящего бензола с продолжительностью реакции 1,5 ч с выходом 22% удалось получить интерме­диат XIa.

2-Амино-4-диалкиламино-6-(2-хлорэтокси)-*сим*-триазины XVa,б при температуре кипящего толуола в течение 3 ч количественно переходят в стабильные хлориды оксазоло-*сим*-триазиния XVIa,б, не изменяющиеся даже в более жестких условиях термоллиза. Альтернативное образование гидрохлоридов имидазо-*сим*-триазинов XVIIa,б, по-видимому, не происходит, так как при обработке щелочью вместо оснований XVIIIa,б были получены 2-амино-4-оксо-3-*N*-2-оксиэтил-*сим*-триазины XIXa,б, что говорит в пользу образования четвертичной соли [29]:

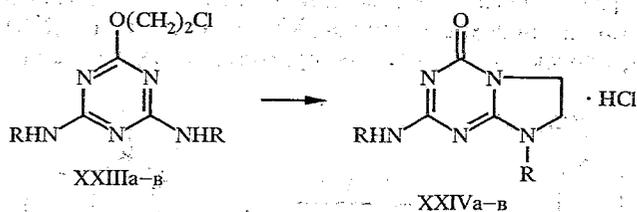


При термоллизе 2-(2-хлорэтокси)-4-метиламино-6-диметиламино-*сим*-триазина (XX) можно было ожидать образование двух различных продуктов перегруппировки в результате первоначальной кватернизации атомов азота, находящихся в *пара*-положении к диметиламино- или метиламино-группам:



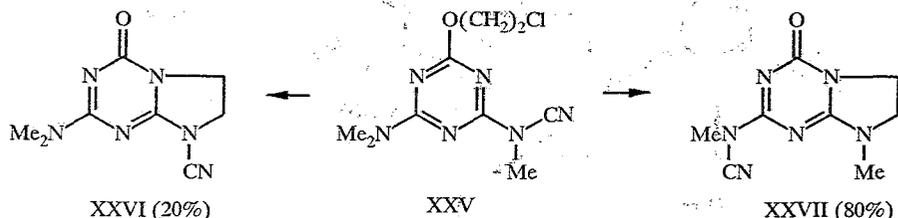
Исследования показали, что при температуре кипящего ксилола и при продолжительности термоллиза 5 ч реализуется только первое направление, в результате чего с количественным выходом (98%) образуется гидрохлорид имидазо-*сим*-триазинона XXI, идентичный с гидрохлоридом соединения XIVa [9].

Как и следовало ожидать, 2-(2-хлорэтокси)-4,6-бисалкиламино-*сим*-триазины XXIIIa—в перегруппировываются с отщеплением хлористого водорода и образуют гидрохлориды имидазо-*сим*-триазинов XXIVa—в [9]:

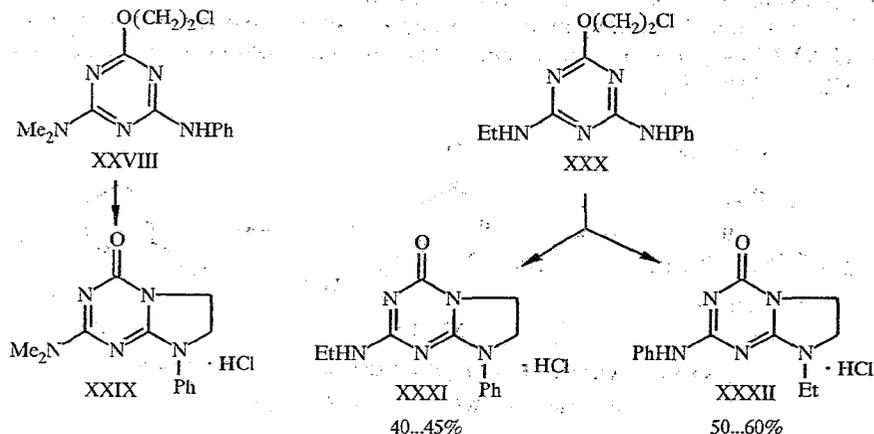


XXIII, XXIV a R = Me, б R = Et, в R = *i*-Pr

В аналогичных условиях 2-(2-хлорэтоксн)-4-диметиламино-6-N-метил-N-цианамино-*сим*-триазин (XXV) образует смесь двух имидазо-*сим*-триазинов XXVI, XXVII [18]:



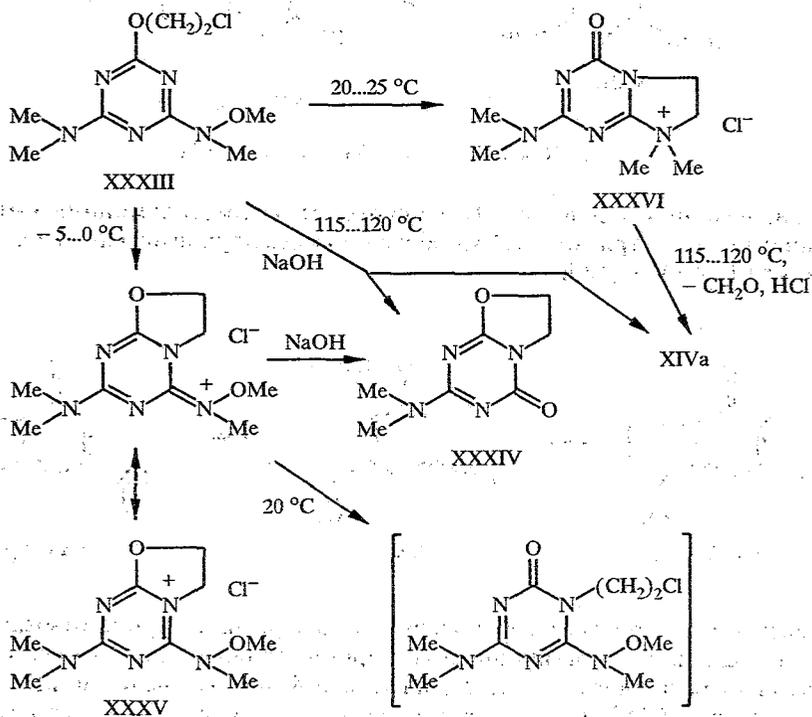
Поведение хлорэтоксн-*сим*-триазинов, содержащих ариламинозаместитель, в условиях перегруппировки принципиально не отличается от алифатических аналогов. Так, 2-хлорэтоксн-4-диметиламино-6-фениламино-*сим*-триазин (XXVIII) перегруппировывается с участием атома водорода фениламиногруппы. Между тем 2-хлорэтоксн-4-этиламино-6-фениламино-*сим*-триазин (XXX) образует смесь гидрохлоридов двух имидазо-*сим*-триазинов XXXI и XXXII [24]:



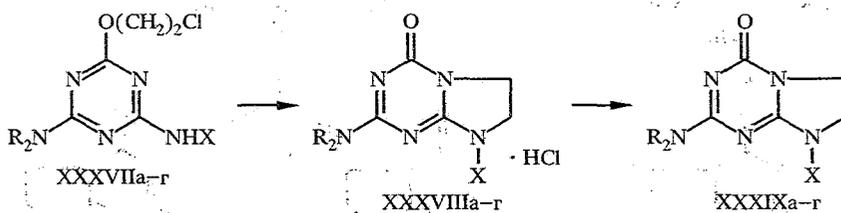
2-(2-Хлорэтоксн)-4-диметиламино-6-N-метил-N-метоксн-*сим*-триазин (XXXIII) при температуре 115...120 °С в толуоле в течение 3 ч подвергается глубокой деструкции. Полученное при этом соединение после щелочной обработки переходит в смесь имидазо(оксазоло)-*сим*-триазинов XIVa, XXXIV.

При стоянии соединения XXXIII при -5...0 °С в течение 3 месяцев с выходом 60% образуется хлорид оксазоло-*сим*-триазиния XXXV, а при комнатной температуре через 20...25 дней с выходом 35% получается хлорид имидазо-*сим*-триазиния XXXVI. Под действием щелочи соль XXXV превращается в оксазоло-*сим*-триазинон XXXIV, между тем соль XXXVI при

115...120 °C разлагается с образованием имидазо-*сим*-триазинона XIVa. Установлен также переход хлорида XXXV в хлорид XXXVI, который, по-видимому, протекает через N-2-хлорэтилпроизводное [23]:



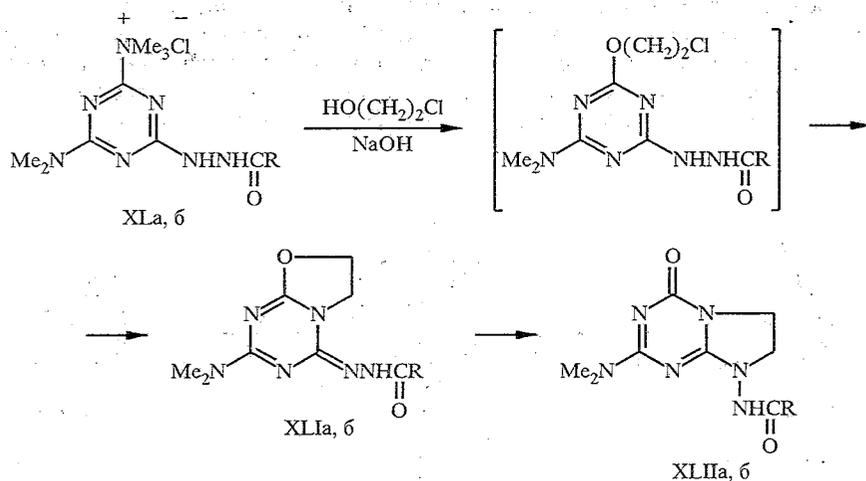
Хлорэтоксид-*сим*-триазины XXXVIIa—г, являющиеся NH-кислотами благодаря нитрильному и метоксильному заместителям у аминогруппы, уже при кратковременном выдерживании при комнатной температуре или при 120 °C в течение 1 ч превращаются в гидрохлориды имидазо-*сим*-триазинонов XXXVIIIa—г, которые под действием щелочи дают свободные основания XXXIXa—г [19, 20]:



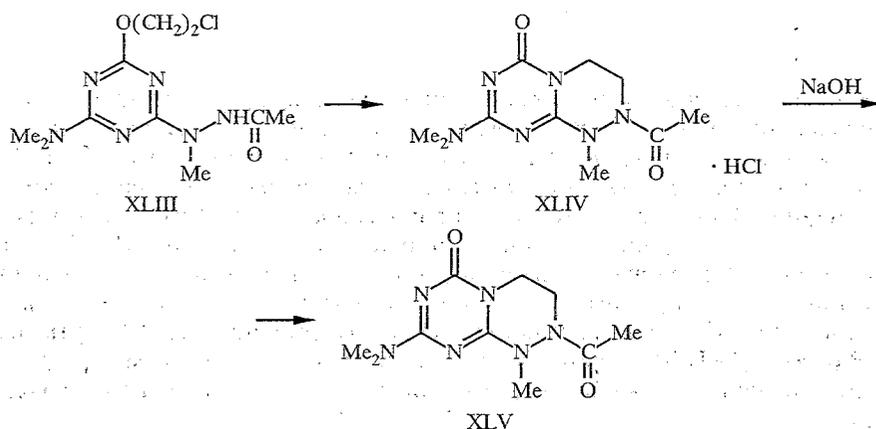
XXXVII—XXXIX a R = Me, X = C≡N; б R = Et, X = C≡N;
в R = Me, X = MeO; г R = Et, X = MeO

Продукты взаимодействия ацилгидразино-*сим*-триазинов с этиленхлоргидрином в присутствии щелочи при низкой температуре подвергаются перегруппировке уже в процессе их получения. Так, соль XLa превращается в оксазоло-*сим*-триазинон XLla, который при нагревании (200 °C) полностью перегруппировывается в имидазо-*сим*-триазинон XLIIa. В тех же условиях соль XLb дает смесь оксазоло(имидазо)-*сим*-триазинонов XLIIб и XLIIб в соотношении 4 : 3. При нагревании этой смеси в ксилоле соединение XLIIб полностью переходит в более стабильное соединение XLIIб [22]:

При замене атома водорода у атома N₂ ацилгидразинового фрагмента соединения XLб на метильный радикал образуется сравнительно стабильное

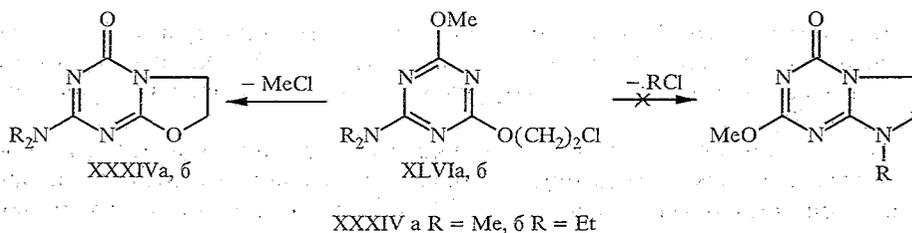


хлорэтоксипроизводное XLIII, которое при термоллизе перегруппировывается в гидрохлорид *несим*-триазино-*сим*-триазинона XLIV, образующего при подщелачивании соответствующее основание XLV [21]:

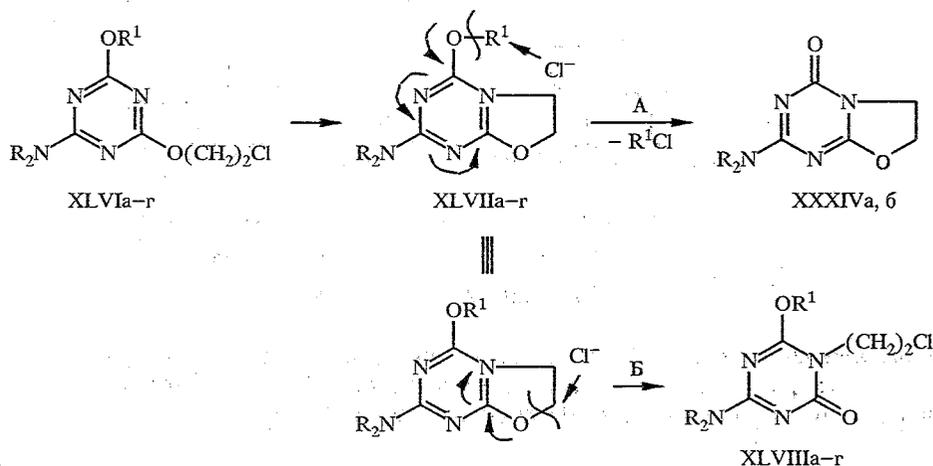


2.2. 2-Алкокси-4-диметиламино-6-хлоралкокси-*сим*-триазины

Особенность термоллиза 2-метокси-4-диалкиламино-6-(2-хлорэтоксид)-*сим*-триазинов заключается в элиминировании хлористого метила, а не хлористых алкилов, что приводит к образованию оксазоло-*сим*-триазинонов XXXIVa,б [14]:



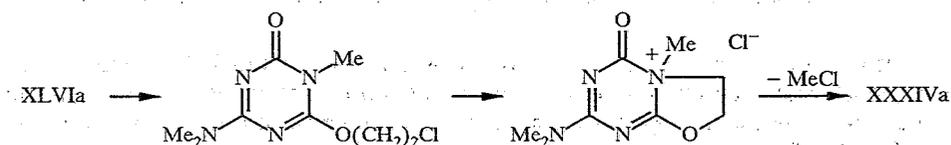
Этот результат может быть удовлетворительно интерпретирован с учетом кватернизации исходных соединений XLVIa,б и непосредственного отрыва хлористого метила от солей XLVIIa,б (путь А). Образование соединений XXXIVa,б может протекать также через обычные для данной перегруппировки интермедиаты — N-2-хлорэтилпроизводные XLVIIIa,б (путь Б):



XLVI-XLVIII a R = R¹ = Me; б R = Et, R¹ = Me; в R = Me, R¹ = Et; г R = Me, R¹ = Pr

При осуществлении этого превращения на примере соединения XLVIa, содержащего группу CH₃O¹⁸, получено соединение XXXIVa, в котором меченый кислород найден не в оксазолидиновом кольце, а в карбонильной группе, что свидетельствует о перегруппировке по схеме А. При переходе от соединений XLVIa,б к их этокси- и пропоксианалогам XLVIв,г ход реакции меняется. Нуклеофильной атаке аниона хлора в соли XLVII, ввиду стерических затруднений, подвергается алкоксигруппа, а не оксазолидиновый цикл, что приводит к разрыву его связи —O—C с образованием интермедиата XLVIII, переходящего далее в соединение XXXIV (путь Б).

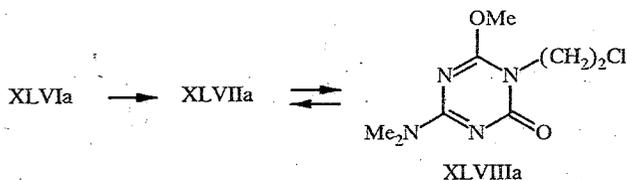
В работе [14] обсуждается также альтернативный механизм перегруппировки, основанной на возможной изомеризации XLVI в N-метилпроизводное по схеме:



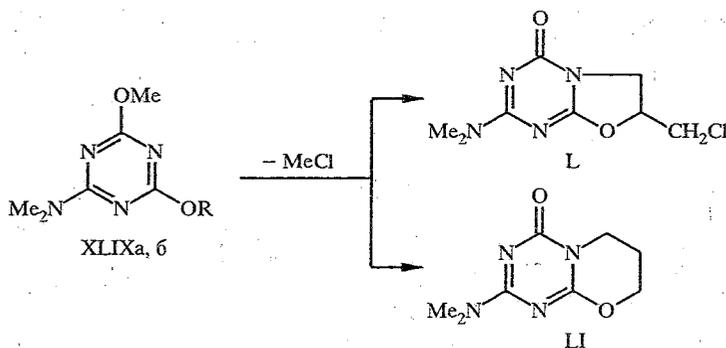
Выяснилось, что при оптимальной для перегруппировки температуре метокси-*сим*-триазины вообще не изменяются. Указанная в схеме O—N-изомеризация, по литературным данным, возможна лишь при 170...195 °C [30].

Между тем при температуре кипящего *n*-гептана или толуола при непродолжительном нагревании, а также длительном выдерживании при комнатной температуре соединения XLVIa,б количественно перегруппировываются в XXXIVa,б [14].

При нагревании водной суспензии соединения XLVIa образуется стабильная в воде соль XLVIIa. Стабилизация таких солей в воде, по-видимому, объясняется фактором сольватации. При выпаривании воды соль XLVIIa полностью превращается в соединение XLVIIIa, которое при растворении в воде снова переходит в соль XLVIIa [16]:



Показано, что при термоллизе 2-метокси-4-диметиламино-6-(1,3-дихлор-, 3-хлорпропокси)-сим-триазинов XLIXa,б с количественными выходами образуются хлорметилноксазоло- и оксазино-сим-триазины (L, LIa,б) [17]:

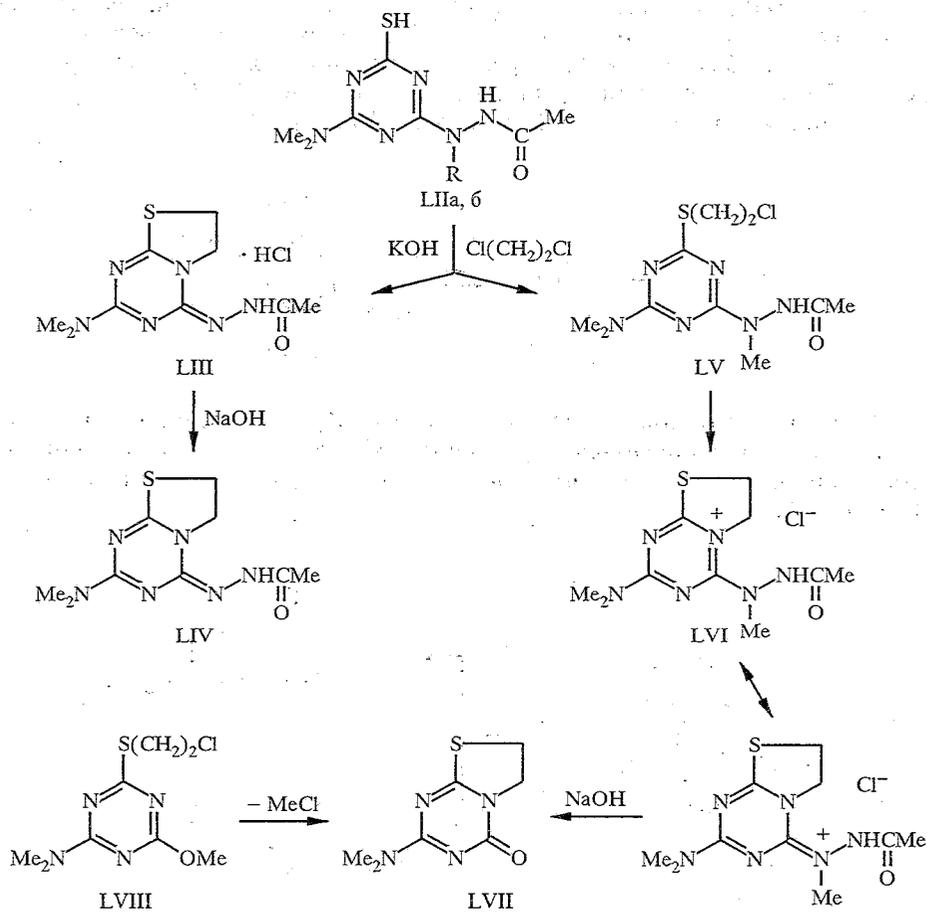


XLIX a R = CH(CH₂Cl)₂, б R = (CH₂)₃Cl

Наличие двух хлорметильных групп в соединении XLIXa повышает вероятность внутримолекулярных взаимодействий, поэтому оно легче перегруппировывается, чем родственное соединение XLVIa (40 мин и 2 ч 30 мин соответственно при 120 °С). Соединение XLIXб переходит в оксазино-сим-триазином LI в более жестких условиях (120 °С, 6 ч), что обусловлено стерическим затруднением при образовании шестичленного цикла вместо пятичленного.

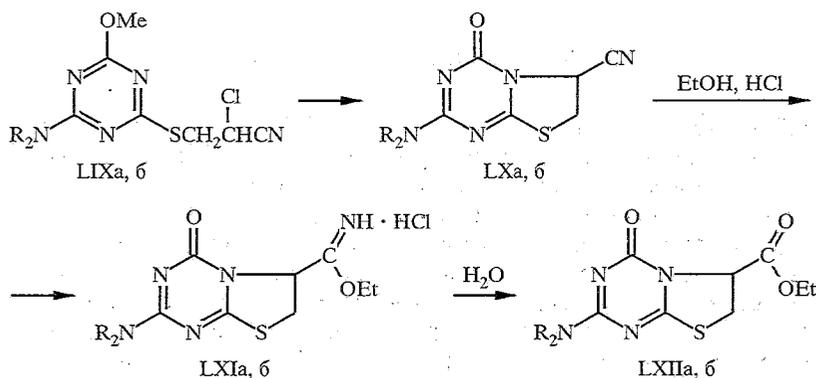
2.3. Хлоралкилтио-сим-триазины

В работе [26] описано взаимодействие 2-меркапто-4-диметиламино-6-(2-ацетил-1-метил-2-ацетилгидразино)-сим-триазинов LIIa,б с дихлорэтаном в присутствии едкого кали. При этом соединение LIIa вместо ожидаемого хлорэтиламинопроизводного превращается в продукт его внутримолекулярной гетероциклизации LIII, который под действием щелочи образует устойчивое в воде свободное основание LIV. Соединение LIIб в тех же условиях образует 2-хлорэтилтио-4-диметиламино-6-(1-метиламино-2-ацетилгидразино)-сим-триазин (LV), термоллиз которого в ксилоле приводит к получению хлорида тиазоло-сим-триазиния LVI. Последний, реагируя в форме экзоциклического ониевого катиона, под действием щелочи образует тиазоло-сим-триазином LVII, идентичный продукту термоллиза 2-метокси-4-диметиламино-6-(2-хлорэтилтио)-сим-триазина (LVIII) [25]:



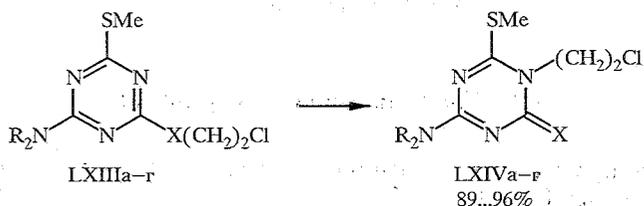
a R = H, б R = Me.

Показана принципиальная возможность получения функционально замещенных тиазоло-сим-триазинов LXa,6—LXIIa,6 при термоллизе 2-метокси-4-диалкиламино-6-(2-хлор-2-цианэтил)-сим-триазинов LIXa,6 [27]:



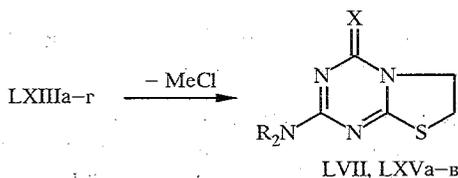
LIX-LXII a R = Me, б R = Et

На основании приведенных данных можно заключить, что перегруппировка хлоралкилтио-*сим*-триазинов, содержащих амино-, гидразино- и метоксигруппы, по направленности принципиально не отличается от перегруппировки соответствующих хлоралкоксиипроизводных. Между тем наличие метилтиогруппы вместо метоксильной существенно влияет на глубину перегруппировочных превращений хлоралкокси(тио)-*сим*-триазинов. В результате замены полярной связи С—О на менее полярную связь С—S отрыв хлористого метила по месту СН₃С группы в обычных условиях перегруппировки значительно затруднен, что приводит к повышению стабильности ее интермедиатов. Это наглядно показано на примере термоллиза 2-метилтио-4-диалкиламино-6-[2-хлорэтокси(тио)]-*сим*-триазинов LXIIIa—г. В условиях, оптимальных для полного завершения перегруппировки 2-метокси-4-диалкиламино-6-[2-хлорэтокси(тио)]-*сим*-триазинов XLVIa,б, LVIII в оксазоло(тиазоло)-*сим*-триазины LVII, соединения LXIIIa—г превращаются в 2-метилтио-3-N-хлорэтил-4-оксо(тио)-6-диалкиламино-*сим*-триазины LXIVa—г [15]:



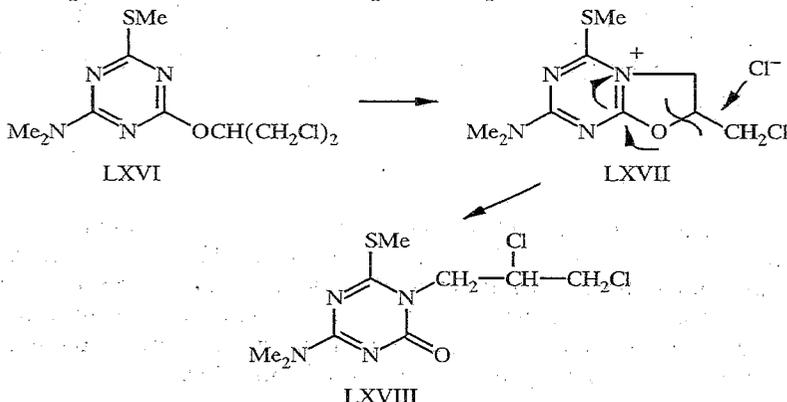
LXIII, LXIV a X = O, R = Me; б X = O, R = Et; в X = S, R = Me; г X = S, R = Et

Полученные таким образом N-2-хлорэтилпроизводные LXIVa,б при нагревании в течение 3 ч при высокой температуре (180...190 °С) элиминируют хлористый метил с образованием тиазоло-*сим*-триазинов LVII, LXVa. Последние с хорошими выходами (82...89%) образуются также непосредственно из соединений LXIIIa—г при их термоллизе в более жестких условиях [15]:

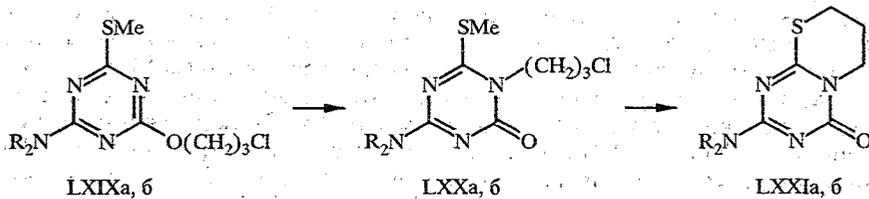


LXV a X = O, R = Et; б X = S, R = Me; в X = S, R = Et

При термоллизе 2-метилтио-4-диметиламино-6-(1,3-дихлорпропокси)-*сим*-триазина (LXVI) получено соединение с мигрировавшим атомом хлора — 2-метилтио-3-N-(2,3-дихлорпропил-1)-6-оксо-*сим*-триазин (LXVIII) [17]. Миграция атома хлора по связи С—С может быть объяснена с учетом О—N-изомеризации хлоралкилокси(тио)-*сим*-триазинов LXVIIa—г в N-хлоралкилпроизводные LXIVa—г через четвертичные соли LXVII [15]:



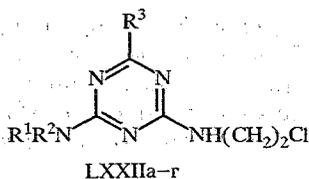
Согласно данным работы [17], 2-метилтио-4-диалкиламино-6-(3-хлорпропокси)-*сим*-триазины LXIXa,б в условиях перегруппировки метоксильных аналогов [14, 17] не претерпевают изменений, но при продолжительном нагревании (20 ч, 125 °С) перегруппировываются в 2-метилтио-3-N-3-хлорпропил-4-диметиламино-6-оксо-*сим*-триазины LXXa,б. Последние лишь при высокой температуре 180...185 °С и в течение 6,5 ч образуют тиазино-*сим*-триазины LXXIa,б:



LXIX-LXXI a R = Me, б R = Et

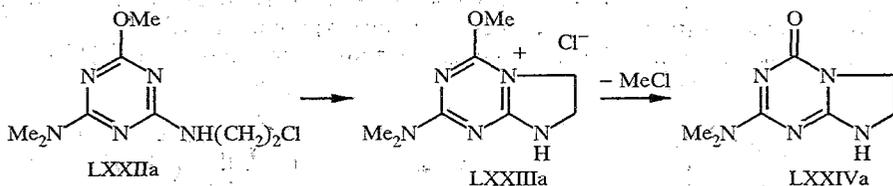
2.4. Хлорэтиламино-*сим*-триазины

Перегруппировка хлорэтиламино-*сим*-триазинов исследована на примере их производных LXXIIa-г:

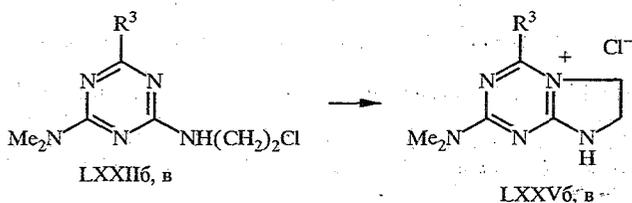


LXXII a R¹ = R² = CH₃, R³ = CH₃O; б R¹ = R² = CH₃, R³ = SCH₃; в R¹ = R² = CH₃, R³ = (CH₃)₂N;
г R¹ = H, R² = C₂H₅, R³ = C₂H₅NH

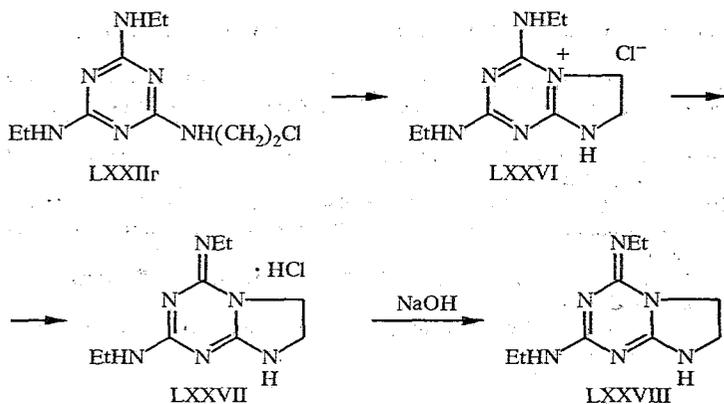
Соединения LXXIIa-г в относительно мягких условиях термоллиза с высокими выходами (80...97%) превращаются в замещенные имидазо-*сим*-триазины. Соединение LXXIIa через четвертичную соль LXXIIIa, отщепляя хлористый метил, образует соединение LXXIVa [29]:



Хотя указанный в схеме хлорид имидазо-*сим*-триазиния LXXIIIa не выделен, но вероятность его образования очевидна. Об этом свидетельствуют не только данные по перегруппировке соответствующих хлоралкокси-*сим*-триазинов, но и результат, полученный при термоллизе соединений LXXIIб,в. Последние при стандартных условиях термоллиза почти количественно трансформируются в четвертичные соли LXXVб,в [29]:



Полученные таким образом соли LXXVb, в не изменяются даже в жестких условиях термоллиза. Высокую термоустойчивость этих соединений следует объяснить наличием имидазолидинового фрагмента и заместителей Me₂N, MeS, которые ввиду электронных и стерических факторов, в отличие от оксазолидинового цикла и сравнительно лабильной MeO группы, не подвергаются нуклеофильной атаке аниона хлора. На начальной стадии перегруппировки соединение LXXIIг, по-видимому, также образует четвертичную соль LXXVI, которая далее трансформируется в гидроклорид имидазо-сим-триазинимина LXXVII; последний под действием щелочи превращается в свободное основание LXXVIII [29]:



Данные ИК, УФ, ПМР и масс-спектры исходных, промежуточных и конечных продуктов перегруппировки, строго подтверждающие строение указанных соединений, приведены в цитируемых статьях. Кроме того, многие из описанных в настоящем обзоре соединений стали предметом специальных масс-спектрометрических исследований, результаты которых приведены в работах [31—33].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев-Явщ С. Ю., Гинак А. И., Рамзи С. М. // ХГС. — 1981. — № 4. — С. 477.
2. А. с. 802283 СССР / С. М. Рамзи, С. Ю. Соловьева-Явщ, А. И. Гинак, В. Г. Сохлин // Б. И. — 1981. — № 5. — С. 86.
3. Bartholomew D. G., Allen J. B., Robins R. K., Rewenkar G. R. // J. Med. Chem. — 1978. — Vol. 21. — P. 883.
4. Pat. 246408 US / R. K. Robins, J. B. Allen, G. R. Rewenkar // С. А. — 1981. — Vol. 95. — 25544.
5. Hinkens R., Promel R., Martin R. // Helv. Chim. Acta. — 1961. — Bd 44. — S. 299.
6. Pat. 2353719 Ger. Offen / J. B. Holtwick, H. Koppe // РЖХим. — 1976. — 60П155.
7. Holtwick J. B., Leonard N. J. // J. Org. Chem. — 1981. — Vol. 46. — P. 3681.
8. Мельников Н. Н. Химия и технология пестицидов. — М.: Химия, 1974. — С. 665.
9. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Агаджанян Л. Г. // ХГС. — 1988. — № 2. — С. 262.
10. Довлатян В. В., Элиазян К. А. // Арм. хим. журн. — 1971. — № 11. — С. 1011.

11. Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н. // Арм. хим. журн. — 1979. — № 6. — С. 492.
12. Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н. // Арм. хим. журн. — 1979. — № 7. — С. 569.
13. А. с. 600142 СССР / В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Л. Г. Агаджанян // Б. И. — 1978. — № 12. — С. 99.
14. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Довлатян А. В. // ХГС. — 1977. — № 7. — С. 989.
15. Довлатян В. В., Довлатян А. В., Элиазян К. А., Мирзоян Р. Г. // ХГС. — 1977. — № 10. — С. 1420.
16. Довлатян В. В., Довлатян А. В. // ХГС. — 1979. — № 1. — С. 124.
17. Довлатян В. В., Довлатян А. В. // ХГС. — 1980. — № 3. — С. 411.
18. Довлатян В. В., Пивазян А. В., Элиазян К. А., Мирзоян Р. Г. // ХГС. — 1980. — № 11. — С. 1558.
19. Довлатян В. В., Пивазян В. А., Элиазян К. А., Мирзоян Р. Г., Саакян С. М. // ХГС. — 1981. — № 8. — С. 1122.
20. Довлатян В. В., Пивазян В. А., Элиазян К. А., Мирзоян Р. Г. // Арм. хим. журн. — 1981. — № 7. — С. 576.
21. Довлатян В. В., Хачатрян Н. Х., Гомкцян Т. А. // ХГС. — 1981. — № 8. — С. 1125.
22. Довлатян В. В., Хачатрян Н. Х., Гомкцян Т. А., Саакян С. М. // ХГС. — 1981. — № 12. — С. 1689.
23. Довлатян В. В., Пивазян А. В., Элиазян К. А., Мирзоян Р. Г. // ХГС. — 1985. — № 8. — С. 1125.
24. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Пивазян В. А., Акопян А. Г. // Арм. хим. журн. — 1988. — № 6. — С. 346.
25. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Саакян С. М., Мирзоян Р. Г. // ХГС. — 1981. — № 9. — С. 1275.
26. Довлатян В. В., Хачатрян Н. Х., Гомкцян Т. А. // Арм. хим. журн. — 1982. — № 8. — С. 534.
27. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Азатян А. В. // ХГС. — 1987. — № 7. — С. 978.
28. Довлатян В. В., Элиазян К. А., Пивазян В. А., Акопян А. Г. // ХГС. — 1989. — № 5. — С. 657.
29. Элиазян К. А., Акопян А. М., Пивазян В. А., Акопян А. Г., Довлатян В. В. // ХГС. — 1992. — № 2. — С. 228.
30. Schaefer P. C., Dudley J. K. // J. Amer. Chem. Soc. — 1951. — Vol. 73. — P. 2996.
31. Мирзоян Р. Г., Саакян С. М., Элиазян К. А., Довлатян В. В. // Арм. хим. журн. — 1981. — № 8. — С. 655.
32. Мирзоян Р. Г., Саакян С. М., Демирчян М. П., Терентьев П. Б., Довлатян В. В. // ХГС. — 1982. — № 1. — С. 124.
33. Мирзоян Р. Г., Саакян С. М., Терентьев П. Б., Элиазян К. А., Довлатян В. В. // ХГС. — 1982. — № 9. — С. 1268.

Армянская сельскохозяйственная академия,
Ереван 375000

Поступило в редакцию 03.04.95