

Водный раствор *N*-оксида *N*-метилморфолина как новая среда для алкилирования пиразолов

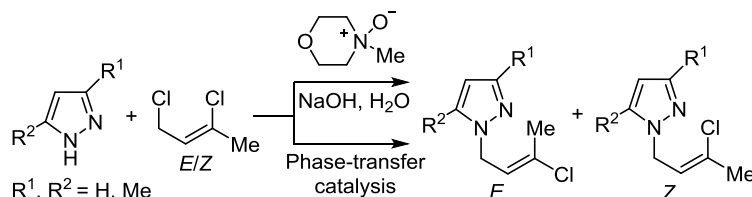
Ани Г. Асратян¹, Ашхаруи Г. Александян¹, Асмик Н. Хачатрян¹, Гехецик Б. Закарян¹, Саркис С. Айоцян¹, Геворг Г. Данагулян², Оганес С. Агтарян^{2*}

¹ Институт органической химии Научно-технологического центра органической и фармацевтической химии НАН Республики Армения, пр. Азатутян, 26, Ереван 0014, Армения; e-mail: hasmikjasmin1@gmail.com

² Российско-армянский (славянский) университет, ул. Овсепя Эмина, 123, Ереван 0051, Армения; e-mail hovelennatt@mail.ru

Поступило 22.02.2018

Принято после доработки 27.04.2018



Показано, что алкилирование пиразолов (*E*)/(*Z*)-1,3-дихлорбут-2-енами можно проводить в водно-щелочной среде в присутствии *N*-оксида *N*-метилморфолина. В некоторых случаях такая методика позволяет заменить межфазный катализ. Анализ конформации продуктов реакции показал, что образуется смесь (*E*)/(*Z*)-изомеров в соотношении 9:1.

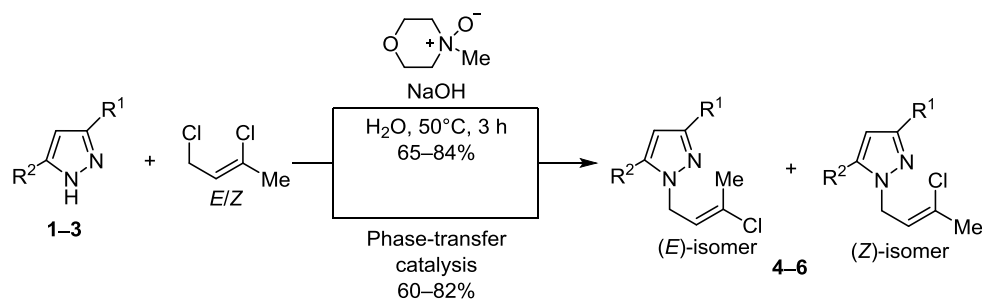
Ключевые слова: *N*-оксид *N*-метилморфолина, 1,3-дихлорбут-2-ен, пиразол, альтернативная реакционная среда, межфазный катализ.

Метод межфазного катализа (МФК) более полувека широко используется в исследовательской практике.^{1–8} В литературе нами не обнаружено альтернативы катализаторам межфазного переноса в реакциях алкилирования пиразолов.

Продолжая исследования реакций алкилирования азолов в системе *N*-оксид *N*-метилморфолина – вода (NMO–H₂O),^{9–12} мы провели в указанной системе дегидрохлорирование хлорэтилазолов,¹³ а также формилирование вторичных аминов.¹⁴ Полученные результаты позволяют считать, что нами разработана новая среда для проведения нуклеофильной реакции.

Цель настоящей работы – изучить алкилирование пиразолов **1–3** 1,3-дихлорбут-2-еном (1,3-ДХБ-2) в системе NMO–H₂O в присутствии гидроксида натрия (схема 1) и сравнить результаты с результатами, полученными по методу МФК в присутствии различных катализаторов межфазного переноса. Выбор 1,3-ДХБ-2 был обоснован тем, что он в больших количествах образуется в виде отхода в процессе производства хлоропренового каучука.¹⁵ С другой стороны, 1,3-ДХБ-2 часто описывается как реагент для алкилирования NH-производных гетероциклических соединений.¹⁶

Схема 1



1, 4 R¹ = R² = H; **2, 5** R¹ = Me, R² = H and R¹ = H, R² = Me; **3, 6** R¹ = R² = Me

Phase-transfer catalysis conditions:

PhCH₂N⁺(Cl)[–]Et₃ or 16-crown-6 or benzalkonium chloride or Aliquat 336; NaOH, H₂O, 50°C, 3 h

Таблица 1. Выходы продуктов алкилирования пиразолов 1–3 в зависимости от условий, %

Условия алкилирования	Субстрат			
	1	2	3	2**
NMO–H ₂ O	84	80	65	2 использование: 81 3 использование: 76 4 использование: 75 5 использование: 72
PhCH ₂ N ⁺ (Cl)Et ₃ *	77	77	63	–
16-Краун-6	82	80	64	–
Хлорид бензалкония	82	80	62	–
Аликват 336	78	75	60	–

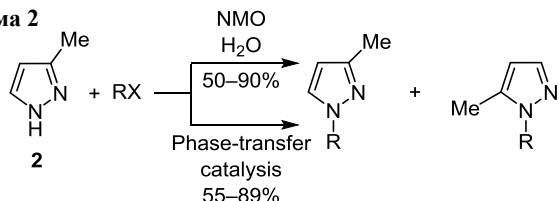
* Без катализаторов межфазного переноса выход продукта 4 – 30%.

** Повторные использования NMO–H₂O.

При взаимодействии пиразолов 1–3 с 1,3-ДХБ-2 в системе NMO–H₂O в присутствии гидроксида натрия образуются продукты замещения 4–6 с выходами 65–84%, что сопоставимо с выходами тех же продуктов, полученных по методу МФК (60–82%, табл. 1).

Далее проведенные нами исследования по алкилированию 3-метилпиразола (2) различными галогеналканами в системе NMO–H₂O показали, что выходы алкилированных продуктов также сопоставимы с выходами продуктов, полученных методом МФК^{9,16–21} (схема 2, табл. 2).

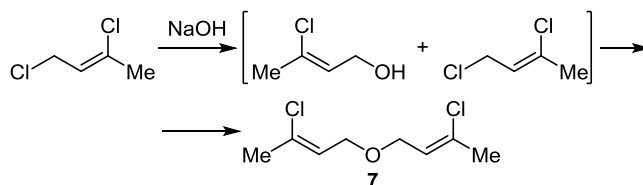
Преимуществом системы NMO–H₂O, в сравнении с методом МФК, является возможность многократного (до 5 раз) использования фазы NMO–H₂O после выделения продуктов реакции. Так, на примере субстрата 2 было показано, что для реакции получения продукта 4 систему NMO–H₂O можно использовать 5 раз с некоторым понижением выхода продукта (табл. 1). Экспериментально обнаружено, что алкилирование пиразолов 1–3 успешно можно проводить в 40–50% водном растворе NMO.

Схема 2R = Et, CH₂CH=CH₂, PhCH₂, CH₂C≡CH; X = BrR = (CH₂)₂Cl, (CH₂)₂O(CH₂)₂Cl, CH₂CO₂Et, (CH₂)₂OH; X = Cl

Реакция в системе NMO–H₂O, по сути, протекает в двух несмешивающихся фазах, одна из которых включает NMO–H₂O и основание, а вторая фаза является нуклеофилом и реагентом (доказано хромато-масс-спектральным анализом). Известно, что, ввиду образования специфических водородных связей, NMO используется в качестве растворителя целлюлозы,^{22–26} поэтому мы предполагаем, что реакция алкилирования пиразолов 1–3 протекает в фазе NMO–H₂O.

Была изучена экстрагируемость органической фазы фазой NMO–H₂O и показано, что при комнатной температуре в указанную фазу практически не переходит ни субстрат, ни реагент. При температуре реакции 50 °C растворимость составляет 7% (соотношение реагент–субстрат 2:1, по данным хромато-масс-спектрального анализа). Исходя из этого, можно заключить, что реакция алкилирования протекает в фазе NMO–H₂O благодаря части растворенных субстрата и реагента. О правильности этого предположения говорит тот факт, что основание тоже находится в водной фазе. Роль NMO предположительно состоит в облегчении депротонирования благодаря образующимся водородным связям.

Результаты алкилирования пиразолов 1–3 воздействием 1,3-ДХБ-2 показали, что, как и ожидалось,¹⁹ в зависимости от основности пиразолов (pK_a 14–22), нуклеофильное замещение сопровождается гидролизом 1,3-ДХБ-2. Введение электронодонорных метильных заместителей в пиразольный цикл увеличивает электронную плотность на атомах азота,²⁷ затрудняя генерирование пиразольного аниона, вследствие чего начинает преобладать конкурентная реакция гидролиза 1,3-ДХБ-2 и дальнейшие превращения. Таким образом, при алкилировании 3,5-диметилпиразола (3) (в отличие от соединений 1 и 2) сравнительно низкий выход продукта реакции – соединения 6 – связан с тем, что 1,3-ДХБ-2 расходуется на образование соответствующего эфира 7 по схеме 3.

Схема 3**Таблица 2.** Выходы продуктов алкилирования 3-метилпиразола (2) галогеналканами в системе NMO–H₂O и в условиях МФК

Реагент	Выход продукта, %		МФК Растворитель	Соотношение изомеров, 3-Ме : 5-Ме	Температура, °C	Время, ч	n _D ²⁰
	NMO–H ₂ O	МФК (реагент)					
CH≡CCH ₂ Br	65	70 (хлорид бензалкония) ⁹	Et ₂ O	2:1	20	5	1.4701
CH ₂ =CHCH ₂ Br	90	89 (хлорид бензалкония) ¹⁶	H ₂ O	2.5:1	50	5	1.4860
EtBr	79	72 (PhCH ₂ N ⁺ (Cl)Et ₃) ¹⁶	PhH	2.5:1	56	5	1.5000
PhCH ₂ Br	83	85 (Bu ₄ N ⁺ Br [–]) ¹⁷	PhH	1.5:1	80	4	1.5520
ClCH ₂ CO ₂ Et	50	55 (PhCH ₂ N ⁺ (Cl)Et ₃) ¹⁸	Me ₂ CO	3:2	50–55	4	1.4700
(CH ₂) ₂ Cl ₂	78	80 (PhCH ₂ N ⁺ (Cl)Et ₃) ¹⁹	H ₂ O	2.5:1	75–80	4	1.5030
O(CH ₂ CH ₂ Cl) ₂	88	90 (PhCH ₂ N ⁺ (Cl)Et ₃) ²⁰	H ₂ O	2:1	80	4	1.4930
HO(CH ₂) ₂ Cl	70	75 (PhCH ₂ N ⁺ (Cl)Et ₃) ²¹	1,4-Диоксан	1:1	80	3	1.5050

Строение соединения **7** доказано на основании данных ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрии и элементного анализа. ИК спектр соединения **7** характеризуется валентными и внеплоскостными колебаниями двойной связи при 1667 и 815–980 cm^{-1} соответственно. В спектре отмечены также колебания в интервале 1059–1084 cm^{-1} , относящиеся к эфирной группе.

Анализ продуктов реакции – пиразолов **4–6** – показал, что в результате реакции образуется смесь (*E*)/(*Z*)-изомеров в соотношении 9:1. Препаративной хроматографией из смеси (*E*)/(*Z*)-изомеров соединения **4** нам удалось выделить и охарактеризовать один изомер, который, согласно спектру NOESY, имеет *транс*-конфигурацию. Поскольку проведение эксперимента NOESY для минорного (*Z*)-изомера соединения **4** не представлялось возможным при соотношении изомеров 9:1, то для определения конформации структурных изомеров, а также отнесения сигналов протонов в спектре ЯМР ^1H мы обогатили смесь (*E*)/(*Z*)-изомеров до содержания 60 и 40% (*E*)- и (*Z*)-изомеров соответственно. Уже при таком соотношении NOESY эксперимент показал, что наблюдается ЯЭО между протонами метильной и метиленовой групп лишь для мажорного изомера, тогда как ЯЭО между олефиновым протоном и протонами метильной группы фиксируется лишь для минорного изомера. Отнесение же сигналов к протонам в положениях С-3 и С-5 сделано на основании того, что протон в положении С-5 в обоих изомерах показывает ЯЭО с протонами метиленовой группы, тогда как у протона Н-3 отмечается ЯЭО лишь с протоном Н-4.

Как и следовало ожидать, при алкилировании 3-метилпиразола (**2**) воздействием 1,3-ДХБ-2 также образуется смесь изомеров с метильной группой в положениях С-3 и С-5 цикла. По данным спектроскопии ЯМР ^1H , соотношение изомеров соединения **5** составляет 3:1. Отнесение изомеров (3-Ме и 5-Ме) сделано на основании данных спектров ЯМР ^1H по значениям химических сдвигов метильной группы в ДМСО– CCl_4 и в бензоле.¹⁸ Согласно работе,²⁸ в спектре ЯМР ^1H изомера 5-Ме в ДМСО– CCl_4 сигнал метильной группы находится в более слабом поле (2.35 м. д) по сравнению со спектром изомера 3-Ме (2.20 м. д.). В спектре, записанном в бензоле, сигнал метильных протонов изомера 5-Ме смещается в сильное поле (2.52 м. д.). Аналогичного смещения сигнала метильной группы изомера 3-Ме в сильное поле при записи спектра ЯМР ^1H в бензоле не наблюдается.

Таким образом, мы показали, что реакция алкилирования азолов в системе $\text{NMO-H}_2\text{O}$ вместо различных катализаторов межфазного переноса не уступает по выходам реакции при межфазном катализе. Предложенный нами метод позволяет многократно использовать водную фазу после выделения продуктов реакции, что решает и экологические проблемы.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Termo Nicoletion Nexus в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и NOESY записаны на спектрометре Varian Mercury-300 VX (300 и 75 МГц соответственно)

при температуре 300 К в растворе ДМСО- d_6 - CCl_4 , 1:3, внутренний стандарт ТМС. Время смешивания в эксперименте NOESY 1 с. Хромато-масс-спектр (ЭУ, 70 эВ) записан на приборе GC MS Bruker EM640S. Элементный анализ выполнен на приборе Eurovector EA 3000. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, в системе PhH– Me_2CO , 4:1, проявление парами иода. В исследованиях использован NMO производства фирмы "АРИАК" (Армения).

(E)-1-(3-Хлорбут-2-ен-1-ил)-1H-пиразол (4). К смеси 6.8 г (0.1 моль) пиразола (**1**), 6.0 г (0.15 моль) NaOH и 50 мл 50% водного раствора NMO при температуре 50 °С по каплям добавляют 18.7 г (0.15 моль) 1,3-дихлорбут-2-ена в течение 0.5 ч и продолжают перемешивать в течение 3 ч при температуре 50 °С. Реакционную смесь экстрагируют CHCl_3 . После удаления растворителя остаток перегоняют при пониженном давлении. Выход 13.0 г (84%), т. кип. 55–58 °С (2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5440. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1520 (цикл), 1680, 1720 (C=C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.19 (3H, д. т., *J* = 1.3, *J* = 1.3, CH_3); 4.83 (2H, д. к., *J* = 6.4, *J* = 1.3, NCH_2); 5.85 (1H, т. к., *J* = 6.4, *J* = 1.3, =CH); 6.16 (1H, д. д., *J* = 2.3, *J* = 1.8, Н-4); 7.32 (1H, д. д., *J* = 1.8, *J* = 0.6, Н-3); 7.47 (1H, д. д., *J* = 2.3, *J* = 0.6, Н-5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.5; 49.2; 104.8; 122.1; 128.2; 133.3; 138.2. Найдено, %: С 53.81; Н 5.78; N 17.76. $\text{C}_7\text{H}_9\text{ClN}_2$. Вычислено, %: С 53.68; Н 5.79; N 17.89.

(E)-1-(3-Хлорбут-2-ен-1-ил)-3-метил-1H-пиразол и (E)-1-(3-хлорбут-2-ен-1-ил)-5-метил-1H-пиразол (5) (смесь изомеров в соотношении 3:1) получают аналогично методике получения соединения **4** из 8.2 г (0.1 моль) 3-метилпиразола (**2**). Выход 13.6 г (80%), 13.7 г (81%, при повторном использовании NMO), т. кип. 72–78 °С (2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5020. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1530 (цикл), 1730 (C=C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): **(E)-1-(3-хлорбут-2-ен-1-ил)-3-метил-1H-пиразол**: 2.16–2.18 (3H, м, = CCH_3); 2.19 (3H, с, 3- CH_3); 4.71–4.78 (2H, м, NCH_2); 5.83 (1H, д. д. д., *J* = 7.7, *J* = 5.1, *J* = 1.3, =CH); 5.92 (1H, с, Н-4); 7.37 (1H, д., *J* = 2.2, Н-5); **(E)-1-(3-хлорбут-2-ен-1-ил)-5-метил-1H-пиразол**: 2.20–2.22 (3H, м, = CCH_3); 2.28 (3H, с, 5- CH_3); 4.63–4.70 (2H, м, NCH_2); 5.74 (1H, д. д. д., *J* = 7.5, *J* = 5.0, *J* = 1.3, =CH); 5.91 (1H, с, Н-4); 7.19 (1H, д., *J* = 2.2, Н-3). Спектр ЯМР ^{13}C (смесь), δ , м. д.: 10.5; 12.0; 25.4; 47.5; 104.8; 122.3; 130.5; 137.8; 142.4. Найдено, %: С 56.45; Н 6.49; N 16.25. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClN}_2$. Вычислено, %: С 56.31; Н 6.50; N 16.42.

(E)-1-(3-Хлорбут-2-ен-1-ил)-3,5-диметил-1H-пиразол (6) получают аналогично методике получения соединения **4** из 9.6 г (0.1 моль) 3,5-диметилпиразола (**3**). Выход 11.9 г (65%), т. кип. 75–80 °С (1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5210. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1540 (цикл), 1700 (C=C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 2.09 (3H, уш. с, 3- CH_3); 2.16 (1H, к., *J* = 1.3, = CCH_3); 2.20 (3H, д., *J* = 0.6, 5- CH_3); 4.64 (2H, д. к., *J* = 6.2, *J* = 1.3, NCH_2); 5.66 (1H, уш. с, 4H-4); 5.71 (1H, т. к., *J* = 6.2, *J* = 1.3, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 10.2; 12.9; 25.4; 46.4; 104.3; 121.7; 130.9; 137.3; 145.8. Найдено, %: С 58.67; Н 7.07; N 14.97. $\text{C}_3\text{H}_{13}\text{ClN}_2$. Вычислено, %: С 58.54; Н 7.10; N 15.17.

3-Хлор-1-[(3-хлорбут-2-ен-1-ил)окси]бут-2-ен (7) (смесь (*E,E*)- и (*E,Z*)-изомеров в соотношении 5:1).

Выделен перегонкой экстракта реакционной смеси при получении соединения **6**. Выход 2.9 г (15%), т. кип. 55–57 °С (1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4700. ИК спектр, ν , см⁻¹: 815, 980, 1667 (C=C), 1059–1084 (COC). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): (*E,E*)-изомер: 2.14 (6H, к, *J* = 1.3, =CCH₃); 4.04 (4H, д, к, *J* = 5.9, *J* = 1.3, OCH₂); 5.64 (2H, т. к, *J* = 5.9, *J* = 1.3, =CH); (*E,Z*)-изомер: 2.10 (6H, д, к, *J* = 1.1, *J* = 0.7, =CCH₃); 3.93 (4H, д, к, *J* = 7.1, *J* = 0.7, OCH₂); 5.70 (2H, т. к, *J* = 7.1, *J* = 1.1, =CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: (*E,E*)-изомер: 25.5; 95.2; 128.1; 131.4; (*E,Z*)-изомер: 25.4; 85.2; 127.9; 131.4. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 195 [M]⁺ (100), 159 [C₈H₁₂ClO] (23). Найдено, %: С 49.35; Н 6.13; О 8.22. С₈H₁₂Cl₂O. Вычислено, %: С 49.25; Н 6.20; О 8.20.

Алкилирование пиразолов 1–3 1,3-дихлорбут-2-еном в условиях МФК (общая методика). К смеси 0.1 моль соответствующего пиразола, 6.0 г (0.15 моль) NaOH, 0.005 моль соответствующего катализатора межфазного переноса и 50 мл H₂O при интенсивном перемешивании по каплям добавляют 18.7 г (0.15 моль) 1,3-дихлорбут-2-ена в течение 0.5 ч. Перемешивание продолжают в течение 3 ч при температуре 50 °С. Реакционную смесь экстрагируют (3 × 15 мл) CHCl₃. После удаления растворителя остаток перегоняют при пониженном давлении.

Алкилирование 3-метилпиразола (2) галогеналканами в условиях МФК (общая методика). К смеси 8.2 г (0.1 моль) 3-метилпиразола (2) 6.0 г (0.15 моль) NaOH, 0.005 моль соответствующего реагента МФК и 50 мл растворителя при интенсивном перемешивании и при соответствующей температуре по каплям добавляют 0.15 моль алкилирующего реагента (табл. 2). Перемешивание продолжают в течение 3 ч. Реакционную смесь экстрагируют CHCl₃ (3 × 15 мл). После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выходы и физико-химические константы приведены в табл. 2.

Алкилирование 3-метилпиразола (2) галогеналканами в системе NMO–H₂O (общая методика). К смеси 8.2 г (0.1 моль) 3-метилпиразола (2), 6.0 г (0.15 моль) NaOH и 50 мл 50% водного раствора NMO по каплям добавляют 0.15 моль алкилирующего реагента и при соответствующей температуре интенсивно перемешивают в течение 3 ч (табл. 2). Реакционную смесь экстрагируют CHCl₃ (3 × 15 мл). После удаления растворителя остаток перегоняют при пониженном давлении. Выходы и физико-химические константы приведены в табл. 2.

Исследование выполнено в Российско-армянском университете за счет средств, выделенных в рамках субсидии Минобрнауки России на финансирование научно-исследовательской деятельности РАУ, а также при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта №15 T-1D348.

Список литературы

1. Демлов, Э.; Демлов, З. *Межфазный катализ*; Мир: Москва, 1987, с. 485.
2. Гольдберг, Ю. Ш. *Избранные главы межфазного катализа*; Зинатне: Рига, 1989, с. 553.
3. Яновская, Л. А.; Юфит, С. С. *Органический синтез в двухфазных системах*; Химия: Москва, 1982, с. 184.
4. Naik, S. D.; Doraiswamy, L. K. *AIChE J.* **1998**, *44*, 612.
5. Deshayes, S.; Liagre, M.; Lopy, A.; Luche, J.-L.; Petit, A. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 10851.
6. Keglevich, G.; Grün, A.; Balint, E. *Curr. Org. Synth.* **2013**, *10*, 751.
7. Park, E. J.; Kim, M. H.; Kim, D. V. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6897.
8. Lygo, B.; Andrews, B. I. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 518.
9. Zakaryan, G. B.; Hayotsyan, S. S.; Attaryan, H. S.; Hasratyan, G. V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2015**, *85*, 1773. [*Журн. общ. химии* **2015**, *85*, 1212.]
10. Zakaryan, G. B.; Hayotsyan, S. S.; Attaryan, H. S.; Hasratyan, G. V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2016**, *86*, 1195. [*Журн. общ. химии* **2016**, *86*, 859.]
11. Zakaryan, G. B.; Hayotsyan, S. S.; Ayzvazyan, A. G.; Tamazyan, R. A.; Panosyan, G. A.; Danagulyan, G. G.; Attaryan, H. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, *52*, 253. [*Химия гетероцикл. соединений* **2016**, *52*, 253.]
12. Zakaryan, G. B.; Hayotsyan, S. S.; Mkrtchyan, D. A.; Attaryan, H. S. In *5th International Conference of Young Scientists, Chemistry Today-2016 "Alternative Reaction Medium for Alkylation of Phenoles"*, September, 2016, Tbilisi, Georgia; Tbilisi, 2016, p. 84.
13. Zakaryan, G. B.; Hayotsyan, S. S.; Attaryan, O. S.; Hasratyan, G. V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2016**, *86*, 414. [*Журн. общ. химии* **2016**, *86*, 337.]
14. Zakaryan, G. B.; Hayotsyan, S. S.; Mkrtchyan, D. A.; Attaryan, H. S. In *XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry "The Investigation of the Reaction of Morpholine with Dichlorocarbene Generation in the Basic Aqueous Solution in the Presence of N-oxide of N-methylmorpholine"*, September, 2016, Ekaterinburg; Ekaterinburg, 2016, p. 500.
15. Бадасян, Е. Б.; Рахманкова, Т. Н. *Основы технологии синтеза хлоропренового каучука*; Мир: Москва, 1971, с. 53.
16. Дарбинян, Э. Г.; Торосян, Г. О.; Церунян, В. В.; Бабаян, А. Т.; Мацоян С. Г. А. с. СССР 996414; *Бюл. изобрет.* **1983**, (6), 19.
17. Tarrago, G.; Ramdani, A.; Elguero, J.; Espada, M. *J. Heterocycl. Chem.* **1980**, *17*, 137.
18. Rstakyan, V. I.; Hakobyan, A. E.; Zakaryan, G. B.; Hayotsyan, S. S.; Attaryan, O. S.; Asratyan, G. V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2014**, *84*, 1641. [*Журн. общ. химии* **2014**, *84*, 1397.]
19. Attarian, O. S.; Matsoyan, S. G.; Martirosyan, S. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2005**, *41*, 452. [*Химия гетероцикл. соединений* **2005**, 533.]
20. Attaryan, O. S.; Martirosyan, S. S.; Panosyan, G. A.; Matsoyan, S. G. *Russ. J. Gen. Chem.* **2004**, *74*, 1264. [*Журн. общ. химии* **2004**, *74*, 1365.]
21. Baltayan, A. O.; Rstakyan, V. I.; Antanosyan, S. K.; Kinoyan, F. S.; Attaryan, O. S.; Asratyan, G. V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2009**, *79*, 2417. [*Журнал общей химии* **2009**, *79*, 1890.]
22. Chanzy, H.; Nawrot, S.; Peguy, A.; Smith, P.; Chevalier, J. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1982**, *20*, 1909.
23. Zhang, L.; Lu, H.; Yu, J.; Wang, Z.; Fan, Y.; Zhou, X. *J. Agric. Food Chem.* **2017**, *65*, 9587.
24. Fink, H.-P.; Weigel, P.; Purz, H. J.; Ganster, J. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1473.
25. Rosenau, T.; Potthast, A.; Sixta, H.; Kosma, P. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1763.
26. Marsano, E.; Corsini, P.; Arosio, C.; Boschi, A.; Mormino, M.; Freddi, G. *Biol. Macromol.* **2005**, *37*, 179.
27. Trofimov, B. A.; Golovanova, N. I.; Mikhaleva, A. I.; Korostova, S. E.; Vasil'ev, A. N.; Balabanova, L. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1977**, *13*, 734. [*Химия гетероцикл. соединений* **1977**, 910.]
28. Bertrand, M.; Elguero, J.; Jacquier, R.; Le Gras, J. C. R. *Seances Acad. Sci., Ser. C* **1966**, *262*, 782.