

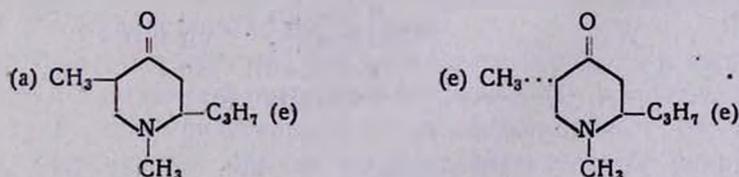
НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,5-ДИМЕТИЛ-2-ПРОПИЛ-4-ПИПЕРИДОНА

С. А. ВАРТАНЯН, А. С. НОРАВЯН и В. Н. ЖАМАГОРЦЯН

С помощью газо-жидкостной хроматографии исследованы некоторые продукты превращений 1,5-диметил-2-пропил-4-пиперидона (I). Показано, что при взаимодействии пиперидона (I) с бутил-, фенил-литием и ацетиленом получается смесь двух эпимеров (II, III, IV) тогда, как с этиллитием и винилацетиленом получается только один (V, VI) из двух возможных изомеров. При взаимодействии литиевых производных 1,5-диметил-2-пропил-4-фенил-4-пиперидола (III) с хлорангидридами уксусной и пропионовой кислот получаются смеси двух эпимеров сложных эфиров (IX, X). При каталитическом восстановлении 4-пиперидона (I) с Pt-катализатором и NaBH_4 получаются одни и те же эпимеры 4-пиперидолов (XI). При конденсации 4-пиперидона с цианистым водородом получаются два геометрических изомера циангидрина (VII). Ацетиленовые спирты (IV) при окислении марганцевокислым калием дают два соответствующих изомера кислоты (VIII), которые получены также при нагревании циангидрина (VII) с соляной кислотой.

С целью изыскания новых болеутоляющих препаратов и выяснения зависимости анальгетической активности от пространственной конфигурации в течение последних лет были проведены систематические исследования стереоизомеров 1-алкил-2,5-диметил-4-замещенных-4-пиперидолов [1—6]. В результате этих исследований были получены новые отечественные препараты: промедол, изопромедол, α -промедол, превосходящие по своей анальгетической активности морфин и нашедшие применение в клинической практике. С этой точки зрения представляло интерес исследование некоторых превращений не изученного ранее 1,5-диметил-2-пропил-4-пиперидона (I).

Как видно из строения этого пиперидона, он может существовать в виде двух геометрических изомеров:



1

Однако, все наши попытки выделить оба изомера путем хроматографического разделения остались безуспешными. По-видимому, во всех случаях получается только один изомер, который, по всей вероятности, является *транс*-изомером, поскольку энергетически более

выгодно его образование. Попытки изомеризовать пиперидон (I) с помощью Al_2O_3 при 100° и в растворе метанола в присутствии едкого кали не венчались успехом, как это видно из данных газожидкостной хроматографии (рис. 1).

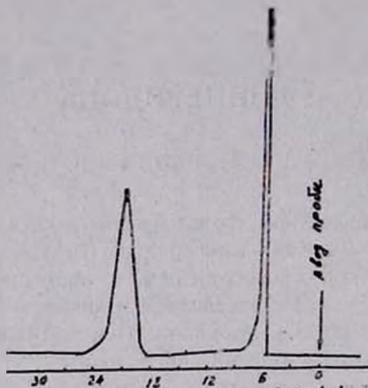
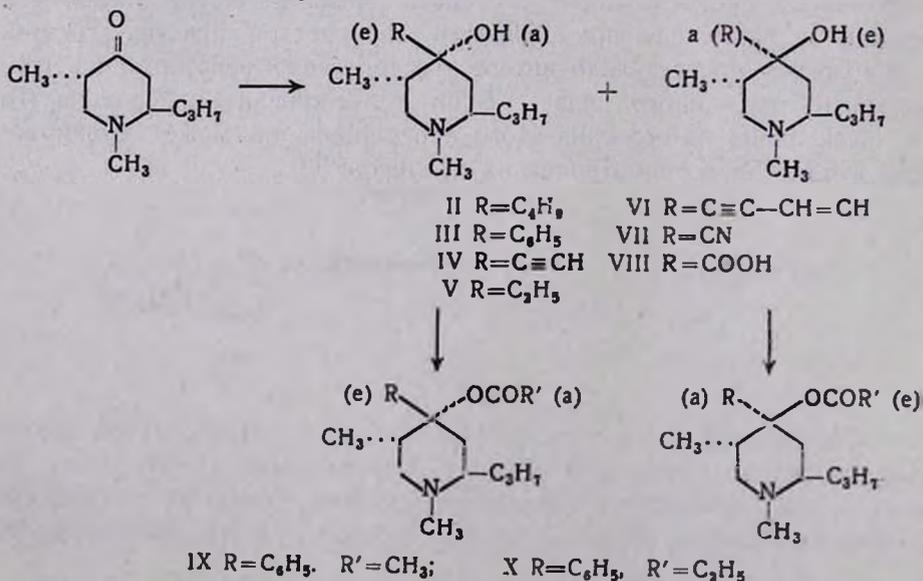


Рис. 1. Хроматограмма 1,5-диметил-2-пропил-4-пиперидона (I). Колонка: макрокапилляр, медный, $l=50$ см, d внутрь=1 мм. Неподвижная фаза: 0,5% твина из ацетона и 10% динонилфталат из изопентана, расход газа-носителя — азота 0,3 мл/мин, $150^\circ C$.

При взаимодействии пиперидона (I) с бутиллитием, фениллитием и ацетиленом образуются два изомерных 1,5-диметил-2-пропил-4-бутил-4-пиперида (II), 1,5-диметил-2-пропил-4-фенил-4-пиперида (III) и 1,5-диметил-2-пропил-4-этинил-4-пиперида (IV) соответственно, следующей общей формулы.



Строение синтезированных веществ на некоторых примерах доказано идентификацией их кристаллических производных с известными образцами, газожидкостной хроматографией и спектральным анализом. Хроматографическое разделение проводилось на приборе с пламенно-ионизационным детектором [8]. Колонка $200 \times 0,4$ см с 4%-ным полиэтиленгликолем на рисорбе, обработанном 1%-ным КОН.

Экспериментальная часть

1,5-Диметил-2-пропил-4-пиперидол (XI, α , β). а) К охлажденному до 0° раствору 3,2 г 1,5-диметил-2-пропил-4-пиперидона (I) [9] в 18 мл воды прибавлялся постепенно охлажденный раствор 0,38 г NaBH_4 в 7,5 мл воды, охлаждение убиралось, через 1,5 часа часть

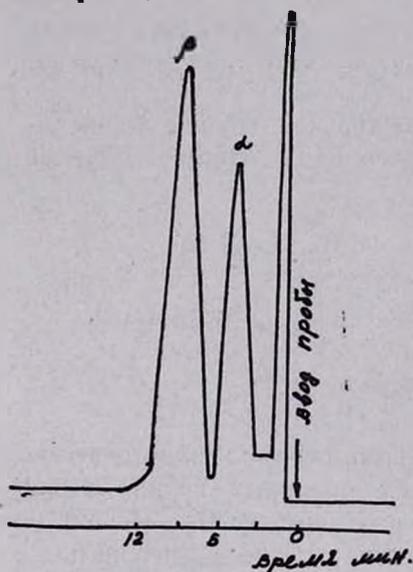


Рис. 2. Хроматограмма смеси 1,5-диметил-2-пропил-4-пиперидола (XI, α , β). Колонка $200 \times 0,4$ см с 4%-ным полиэтиленгликолем на рисорбе, обработанном 1%-ным КОН, расход газоносителя—азота 60 мл/мин; 150°C . 1 (а) гидроксилсодержащий 1,5-диметил-2-пропил-4-пиперидол (XI α), 2 (б) гидроксилсодержащий 1,5-диметил-2-пропил-4-пиперидол (XI β).

воды отгонялась в небольшом вакууме при температуре не выше 40° . Органические продукты экстрагировались эфиром, высушены сульфатом магния и после отгонки эфира продукт разогнан в вакууме. Получено 2,8 г смеси эимеров 1,5-диметил-2-пропил-4-пиперидола (XI, α , β) с т. кип. $90-92^\circ$ при 3 мм; n_D^{20} 1,4790. Найдено %: N 7,64. $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}$. Вычислено %: N 8,18.

Как видно из хроматограммы смеси (рис. 2) в ней (XI α), составляет 31,13%, а (XI β)—67,87%.

Пикрат пиперидола (XI β), т. пл. $218-219^\circ$ (из спирта). Найдено %: N 14,08. $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_8$. Вычислено %: N 14,00.

б) 3 г свежеперегнанного 1,5-диметил-2-пропил-4-пиперидона (I) гидрировалось в 20 мл этилового спирта в присутствии Pt-катализатора. После отгонки спирта, получено 2,7 г смеси эимеров пиперидола (XI, α , β) с т. кип. $107-108^\circ$ при 10 мм, n_D^{20} 1,4780. Из хрома-

тограммы смеси вычислено, что в ней (XI α), составляет 21,91%, а (XI β)—78,09%. Температура плавления пикрата в смеси с предыдущим образцом не дала депрессии.

1,5-Диметил-2-пропил-4-этинил-4-пиперидол (IV, α , β). Смесь 10 г порошкообразного едкого кали и 170 мл абсолютного эфира в течение 1 часа насыщалась ацетиленом при -2 до $+2^\circ$. Затем в тех

же условиях в течение 1,5 часов прибавлено 10 г раствора 4-пиперидона (I) в 15 мл абсолютного эфира. Реакционная смесь перемешивалась еще 7 часов при той же температуре и при непрерывном пропускании ацетилен, после чего оставлена на ночь и затем гидролизована 30 мл воды. Эфирный экстракт отделен, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира продукт разогнан в вакууме. Получено 6,3 г смеси эпимеров 1,5-диметил-2-пропил-4-этинил-4-пиперидола (IV, α , β) с т. кип. 115—116° при 4 мм. Найдено %: N 7,66. $C_{13}H_{21}NO$. Вычислено %: N 7,17. Как видно из хроматограммы смеси (рис. 3) в ней (IV α) составляет 45,75%, а (IV β) 54,25%.

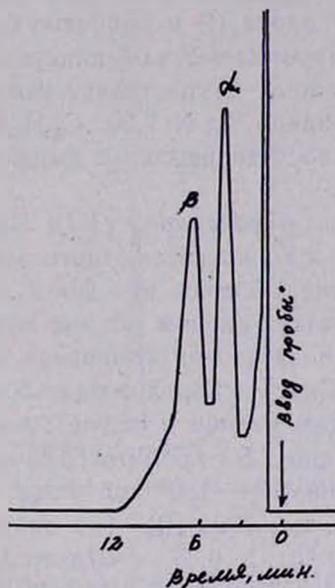


Рис. 3. Хроматограмма смеси 1,5-диметил-2-пропил-4-этинил-4-пиперидола (IV α , β). Колонка $200 \times 0,4$ см с 4%-ным полиэтиленгликолем на рисорбе, обработанном 1%-ным KOH, расход газа-носителя—азота 60 мл/мин, 146°C.

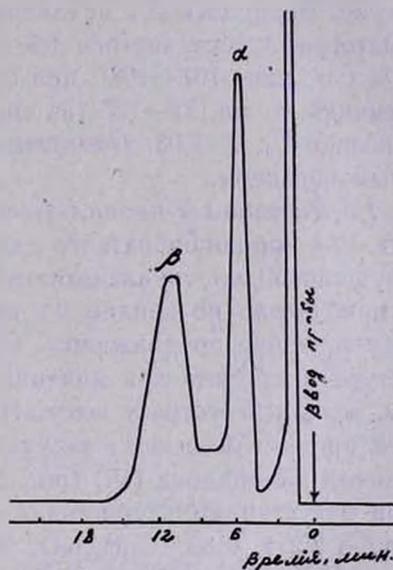


Рис. 4. Хроматограмма 1,5-диметил-2-пропил-4-этил-4-пиперидола (V, α , β). Колонка $200 \times 0,4$ см с 4%-ным полиэтиленгликолем на рисорбе, обработанном 1%-ным KOH, расход газа-носителя—азота 50 мл/мин, 153°C.

Йодметилат пиперидола (IV α), т. пл. 122—123° (из ацетона). Найдено %: N 4,33; C 45,98; H 6,41. $C_{13}H_{24}INO$. Вычислено %: N 4,15; C 46,26; H 6,52; пиперидол (IV β) с йодистым метилом кристаллического производного не дает.

1,5-Диметил-2-пропил-4-этил-4-пиперидол (V, α , β). а) 4,2 г 1,5-диметил-2-пропил-4-этинил-4-пиперидола (IV, α , β) в 29 мл безводного спирта гидрировалось над Pt-катализатором. Получено 3,7 г смеси эпимеров 1,5-диметил-2-пропил-4-этил-4-пиперидола (V, α , β) с т. кип. 107—108° при 3 мм.

Из хроматограммы смеси (рис. 4) вычислено, что в ней (V, α) составляет 44,70%, (V, β)—55,30%: Найдено %: N 7,11. $C_{12}H_{25}NO$.

Вычислено %: N 7,03. *Йодметилат* пиперидола (V, β) т. пл. 197—199° (из ацетона). Найдено %: N 4,04; C 45,31; H 8,05. $C_{13}H_{23}NO$. Вычислено %: N 4,10; C 45,71; H 8,21. Пиперидол (V, α) с йодистым метилом кристаллического производного не дает.

б) К раствору этиллития, полученного из 30 г бромистого этила и 3,5 г лития в 100 мл абсолютного эфира, при охлаждении до -5° и перемешивании в течение 30 минут добавлено 8,5 г 4-пиперидона (I). Перемешивание продолжалось еще 3,5 часа при 20° , после чего реакционная масса разложена 50 мл воды. Эфирный слой отделен, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Вернулось 2 г исходного 4-пиперидона (I) и получено 5,9 г хроматографически чистого 1,5-диметил-2-пропил-4-этил-4-пиперидола (V, β) с т. кип. $107-108^{\circ}$ при 3 мм, который закристаллизовался в приемнике, т. пл. $72-73^{\circ}$ (из спирта). Найдено %: N 7,20. $C_{12}H_{23}NO$. Вычислено %: N 7,03. *Йодметилат*, не дает депрессии с вышеописанным образцом.

1,5-Диметил-2-пропил-4-винилэтинил-4-пиперидол (VI). Через смесь 10 г порошкообразного едкого кали и 75 мл абсолютного эфира пропущено 60 мл винилацетилена в течение 1,5 часов при $0^{\circ}-2^{\circ}$. Затем прибавлено по каплям 9 г пиперидона (I) в равном объеме эфира. Перемешивание продолжалось в течение 6 часов при комнатной температуре и 1,5 часа при кипении эфира. Смесь гидролизована 30 мл воды, эфирный экстракт высушен сульфатом магния и после отгонки эфира продукт разогнан в вакууме. Получено 7,5 г хроматографически чистого 4-пиперидола (VI) (рис. 5) с т. кип. $134-136^{\circ}$ при 4 мм, который при стоянии закристаллизовался, т. пл. $100-101^{\circ}$ (из спирта). Найдено %: N 6,83. $C_{14}H_{23}NO$. Вычислено %: N 6,33. *Йодметилат*, т. пл. $159-159,5^{\circ}$ (из спирта). Найдено %: N 4,50, C 49,49; H 7,46. $C_{13}H_{23}NO$. Вычислено %: N 3,85; C 49,47; H 7,15.

1,5-Диметил-2-пропил-4-бутил-4-пиперидол (II, α, β). а) К раствору бутиллития, полученного из 16,2 г бромистого бутила и 1,7 г лития в 80 мл абсолютного эфира, при охлаждении до -10° и перемешивании добавлено в течение 40 минут 8 г 4-пиперидона (I). Перемешивание продолжалось еще 4 часа при комнатной температуре и один час при кипении эфира. Продукт гидролизован 100 мл 15%-ной соляной кислоты. Водный раствор солей органических оснований насыщался поташем, продукт экстрагировался эфиром и сушился сульфатом магния. В результате разгонки в вакууме, получено 5,7 г смеси эимеров 1,5-диметил-2-пропил-4-бутил-4-пиперидола (II, α, β) с т. кип. $118-123^{\circ}$ при 3 мм. Как видно из хроматограммы смеси (рис. 6) в ней (II α) составляет 22,25%, а (II β) 77,5%. Найдено %: N 6,65; $C_{14}H_{29}NO$. Вычислено %: N 6,16. *Йодметилат* пиперидола (II, α) при 174° обугливается. Найдено %: N 3,51; C 49,05; H 8,60. $C_{13}H_{29}NO$. Вычислено %: N 3,64; C 48,80; H 8,68. *Йодметилат* пиперидола (II, β), т. пл. 221° (из ацетона), не дал депрессии с описанным ниже образцом.

б) 3,5 г свежеперегнанного 4-пиперида (VI) в 25 мл безводного спирта гидрировалось над Pt-катализатором. Получено 3 г хроматографически чистого 1,5-диметил-2-пропил-4-бутил-4-пиперида (II, β) с т. пл. 84—85° (из спирта). Найдено %: N 6,25. $C_{14}H_{29}NO$. Вычислено %: N 6,16. *Йодметилат*, т. пл. 221° (из ацетона). Найдено %: N 3,42, C 48,76; H 8,85. $C_{15}H_{31}NO$. Вычислено %: N 3,64; C 48,80; H 8,68.

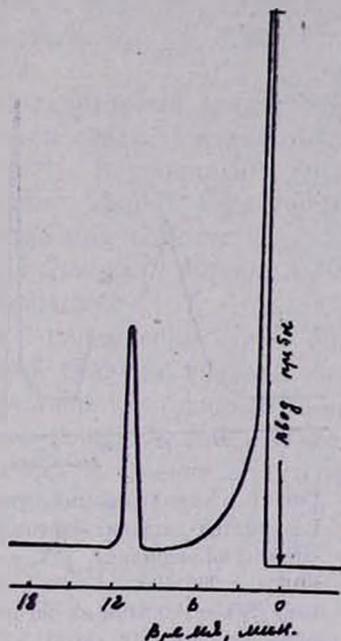


Рис. 5. Хроматограмма 1,5-диметил-2-пропил-4-винилэтинил-4-пиперида (VI). Колонка 200×0,4 см с 4%-ным полиэтиленгликолем на рисорбе, обработанном 1%-ным КОН, расход газа-носителя—азота 60 мл/мин, 148°C.

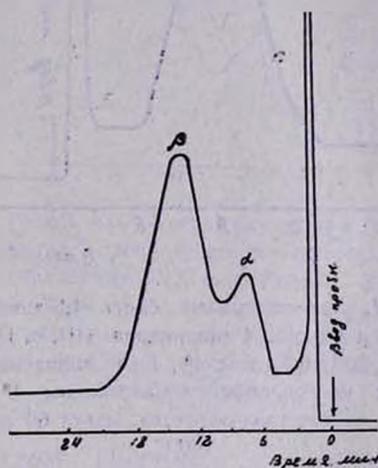


Рис. 6. Хроматограмма смеси 1,5-диметил-2-пропил-4-бутил-4-пиперида (II, α , β). Колонка 200×0,4 см с 4%-ным полиэтиленгликолем на рисорбе, обработанном 1%-ным КОН, расход газа-носителя—азота 70 мл/мин. 155°C.

1,5-Диметил-2-пропил-4-фенил-4-пиперидол (III, α , β). Из 13 г 4-пиперидона (I) предыдущим способом получено 12 г смеси эпимеров 4-пиперида (III, α , β) с т. кип. 139—141° при 3 мм.

Из хроматограммы смеси (рис. 7) вычислено, что в ней (III, α) составляет 50,87%, а (III, β) 49,13%. Найдено %: N 6,16. $C_{16}H_{25}NO$. Вычислено %: N 5,66; *Йодметилат* пиперида (III, β), т. пл. 238° (из ацетона). Найдено %: N 3,90; C 52,12; H 7,32; $C_{17}H_{29}NO$. Вычислено %: N 3,59; C 52,43; H 7,22. *Йодметилат* пиперида (III, α), т. пл. 225—226° (из ацетона). Найдено %: N 4,21; C 52,40; H 7,05.

ИК-спектр показал следующие частоты, которые полностью совпадают с литературными данными [10].

α изомер 940, 980, 1240 см^{-1} и ряд частот в области КВг 644, 652 (сл.), 696 см^{-1} ;

β изомер 1010, 1080, 1180, 1220 см^{-1} и в области КВг 665 (ср.), 676 (сл.) 730 (ср.) см^{-1} .

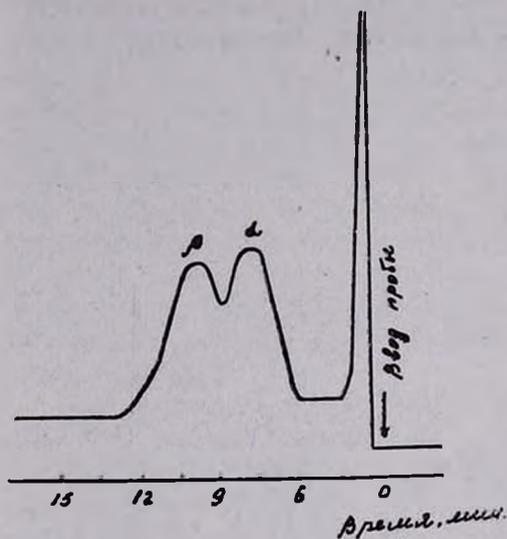


Рис. 7. Хроматограмма смеси 1,5-диметил-2-пропил-4-фенил-4-пиперида (III, α , β). Колонка $200 \times 0,4$ см с 4%-ным полиэтиленгликолем на рисорбе, обработанном 1%-ным КОН, расход газа-носителя—азота 60 мл/мин, 160°C .

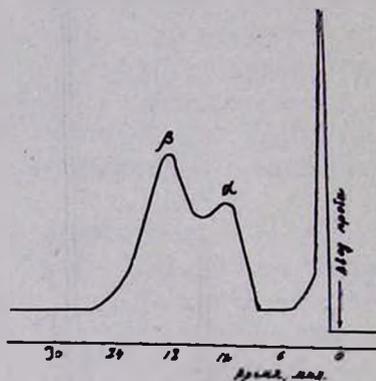


Рис. 8. Хроматограмма смеси 1,5-диметил-2-пропил-4-фенил-4-ацетоксипиперидина (IX, α , β). Колонка $200 \times 0,4$ см с 4%-ным полиэтиленгликолем на рисорбе, обработанном 1%-ным КОН, расход газа-носителя — азота 60 мл/мин, 156°C .

1,5-Диметил-2-пропил-4-фенил-4-ацетоксипиперидин (IX, α , β).

Литиевый алкоголят был получен, как описано выше, из 2,5 г лития, 28,5 г бромбензола и 10 г 4-пиперида (I) в 12 мл абсолютного эфира. Затем при сильном перемешивании реакционной массы и охлаждении колбы ледяной водой из капельной воронки в течение 30 минут прилито 35 г хлористого ацетила, растворенного в 40 мл эфира. Перемешивание при комнатной температуре продолжалось к течению 2-х часов, а затем 1,5 часа при кипении эфира. Получено 7,14 г смеси эимеров 4-ацетоксипиперидина (IX, α , β) с т. кип. $137\text{--}138^\circ$ при 3 мм. Из хроматограммы смеси (рис. 8) вычислено, что в ней (IX, β) составляет 66,07%, а (IX α)—33,93%; Найдено %: N 5,23. $\text{C}_{16}\text{O}_{27}\text{NO}_2$. Вычислено %: N 4,84; Йодметилат (IX, β), т. пл. $115\text{--}116,5^\circ$ (из этилацетата). Найдено %: N 3,98; C 52,97; H 6,87. $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{JNO}$. Вычислено %: N 3,24; C 52,90; H 6,96; Эфир (IX, α) с йодистым метилом кристаллического производного не дает.

1,5-Диметил-2-пропил-4-фенил-4-пропионоксипиперидин (X, α , β).

Аналогично вышеописанному из 10 г пиперида (I), 2,5 г лития,

28,5 г бромбензола и 35 г хлористого пропила получено 7,5 г смеси эимеров (X, α , β) с т. кип. 150—151° при 3 мм. Из хроматограммы смеси (рис. 9) вычислено, что в ней (X, β) составляет 65,77%, а (X, α) 34,23%. Найдено %: N 5,10. C₁₉H₂₃NO₂. Вычислено %: N 4,62; *Йодметилат* эфира (X, β), т. пл. 265,5—266° (из ацетона). Найдено %: N 3,64; C 51,40; H 7,22; *Йодметилат* эфира (X, α), т. пл. 254—254,5° (из ацетона). Найдено %: N 3,60; C 51,14; H 7,27; C₂₀H₂₃NNO₂. Вычислено %: N 3,26; C 51,23; H 7,19.

Спектральный анализ показал: α изомер следы; β изомер 675, 703, 722 см⁻¹. Карбонильная группа в сложном эфире характеризуется частотой при 1730 см⁻¹.

1,5-Диметил-2-пропил-4-циан-4-пиперидол (VII, α , β). К 10 г смеси 4-пиперидона (I) и 55,5 мл 20%-ной соляной кислоты прибавлен раствор 15 г цианистого натрия в 35 мл воды. Перемешивание продолжалось в течение 2-х часов при комнатной температуре. Маслообразный слой отделен, водный слой насыщен поташом, и трижды экстрагирован эфиром. Эфирные вытяжки присоединены к отделенному слою. Получено 10 г густого масла (при перегонке в вакууме частично разлагается в исходный пиперидон (I)). Найдено %: N 14,04. C₁₁H₂₀N₂O. Вычислено %: N 14,29. *Йодметилат*, т. пл. 158—159,5° (из ацетона). Найдено %: N 8,62; C 42,93; H 6,75. C₁₂H₂₃N₂O. Вычислено %: N 8,28; C 42,90; H 6,62.

1,5-Диметил-2-пропил-4-карбокци-4-пиперидол (VIII, α , β). а) Смесь 10 г 2,5-диметил-2-пропил-4-циан-4-пиперидола (VII, α , β) и 40 мл концентрированной соляной кислоты нагревалась 10 часов на кипящей водяной бане. После упаривания раствора твердый остаток обработан 50%-ным раствором NaOH до щелочной реакции с нагреванием до прекращения выделения аммиака. Твердый остаток трижды экстрагирован (по 20 мл) кипящим безводным спиртом и горячий раствор отфильтрован от хлористого натрия. После отгонки спирта получено 7,9 г натриевой соли *1,5-диметил-2-пропил-4-карбокципиперидола* (VIII, α , β), т. пл. 284° (из этилацетата). Найдено %: N 5,88. C₁₁H₂₁NO₃Na. Вычислено %: N 5,90;

б) К смеси 70 мл воды, 2,5 мл концентрированной соляной кислоты и 2,5 г 4-этинилпиперидола (IV, α , β) при интенсивном перемешивании и охлаждении до 0° в течение 1,5 часа прибавлен раствор 7,5 г KMnO₄ в 40 мл воды и реакционная смесь перемешивалась при

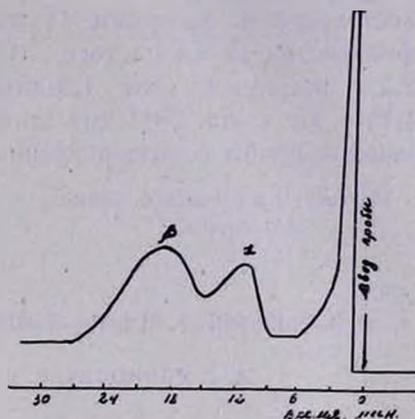


Рис. 9. Хроматограмма смеси 1,5-диметил-2-пропил-4-фенил-4-пропионксипиперидина (X, α , β). Колонка 200××0,4 см с 4%-ным полиэтиленгликолем на рисорбе, обработанном 1%-ным KOH, расход газа-носителя — азота 75 мл/мин, 177°С.

комнатной температуре в течение 12 часов. Двухокись марганца отфильтрована и промыта тремя порциями (по 30 мл) горячей воды. Водный слой ожидаемых кислот упарен в вакууме до четверти первоначального объема, подкислен концентрированной соляной кислотой на конго, и после упаривания раствора твердый остаток обработан 50%-ным раствором NaOH до щелочной реакции. Остаток трижды экстрагирован кипящим безводным спиртом и горячий раствор отфильтрован от хлористого натрия. После отгонки спирта получено 2,2 г натриевой соли 1,5-диметил-2-пропил-4-карбокси-4-пиперидола (IV, α , β), т. пл. 284° (из этилацетата). Температура плавления смешанной пробы с вышеописанным образцом депрессии не дала.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 31 VIII 1966

1,5-ԴԻՄԵԹԻԼ-2-ՊՐՈՊԻԼ-4-ՊԻՊԵՐԻԴՈՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Ն. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ե Վ. Ն. ԺԱՄԱԳՈՐՄՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Գազ-հեղուկային քրոմատոգրաֆիայի օգնությամբ ուսումնասիրված են 1,5-դիմեթիլ-2-պրոպիլ-4-պիպերիդոնի (I) փոխարկումներից ստացվող պրոպիլատները, ծուլց է սրված, որ պիպերիդոնի (I) և բուտիլ-, ֆենիլլիթիումի ու ացետիլենի փոխազդեցությամբ ստացվում է երկու իզոմերների խառնուրդ (II, III, IV α , β), մինչդեռ էթիլլիթիումից և վինիլացետիլենից ստացվում են միայն մեկական իզոմերներ (V, VI):

1,5-Դիմեթիլ-2-պրոպիլ-4-ֆենիլ-4-պիպերիդոնի (III α , β) լիթիումական ածանցյալների վրա քաջացախաթթվի և պրոպիտոնաթթվի քլորանհիդրիդներով ազդելով ստացվում են համապատասխան էսթերների երկու իզոմերների խառնուրդներ (IX, X, α , β), 4-Պիպերիդոնը (I) Pt-կատալիզատորով և NaBH₄-ի ներկայությամբ վերականգնելով առաջանում է պիպերիդոնի նույն իզոմերների խառնուրդը (XI α , β), 4-Պիպերիդոնը (I) ցիանջրածնական թթվի հետ կոնդենսելով ստացվում են ցիանհիդրիդի երկու իզոմերներ (VII α , β), Վերջիններս ազաթթվի հետ տաքացնելով առաջացնում են համապատասխան թթուներ (VIII, α , β): Այդ նույն թթուներն ստացվում են նաև ացետիլենային սպիրտները (IV α , β) կալիումի պերմանգանատով օքսիդացնելիս:

Ստացված միացությունների իզոմերներն իրարից բաժանված են գազ-հեղուկային քրոմատոգրաֆիայի միջոցով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, Н. С. Простаков, Н. И. Швецов, ЖОХ, 26, 2798 (1956).
2. И. Н. Назаров, В. Я. Райгородская, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 631.
3. И. Н. Назаров, В. Я. Райгородская, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 504.
4. И. Н. Назаров, С. Н. Простаков, ЖОХ, 26, 2834 (1956).

5. *И. Н. Назаров, Г. Н. Унковский, И. П. Мохир, Г. С. Гусаков*, ЖОХ, 29, 2292 (1959).
6. *Н. И. Швецов, Б. В. Унковский, И. А. Мохир, В. Ф. Кучеров*, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 843.
7. *D. H. R. Barton*, *Experientia*, 6, 316 (1950); *J. Chem. Soc.* 1958, 1027.
8. *J. Herley, W. Nel, V. Pretorius*, *Nature*, 181, 760 (1958).
9. *С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, А. С. Нораян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 391 (1963).
10. *Н. И. Простаков, Т. В. Ягодковская, Н. Н. Михеева*, ЖОХ, 34, 234 (1964).