

УДК 547.233

**АЛКИЛИРОВАНИЕ 1,2,4-ТРИАЗОЛА В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ
В ПРИСУТСТВИИ N-МЕТИЛМОРФОЛИН N-ОКСИДА И НЕКОТОРЫЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ**

**А. Г. АЛЕКСАНИЯ², Л. А. БИЧАХЧЯН², А. Г. АСРАТЯН²,
Г. Г. ДАНАГУЛЯН^{1,2} и О. С. АТТАРЯН^{1,2}**

¹Российско-Армянский (Славянский) университет
ул. Овсепя Эмина 123, Ереван 0051, Армения

²Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
E-mail: ani_hasratyan@mail.ru

В работе изучено алкилирование 1,2,4-триазола различными алкилгалогенидами (1,2-дихлорэтан, пропаргилбромид, 1,4-дихлорбут-2-ен) в водно-щелочной среде в системе N-метилморфолин N-оксида/H₂O (NMO), без применения органических растворителей. Найдено, что определяющим фактором при алкилировании 1,2,4-триазола в системе NMO /H₂O с использованием МФК является его основность азота. В той же системе изучено дегидрохлорирование полученных продуктов. Исследованы трансформации 1-пропаргил-1,2,4-триазола в водно-спиртовых растворах поташа.

Библ. ссылок 28.

В настоящее время большое внимание уделяется поиску новых методов получения производных 1,2,4-триазола [1, 2], так как триазольный фрагмент обуславливает широкий спектр физиологической активности многих синтетических и природных соединений [3, 4].

Особый интерес представляют их винильные производные – полимеры на их основе широко используются в промышленности, медицине и сельском хозяйстве [5-8].

Известные методы введения винильных групп по атомам азота 1,2,4-триазола методически несовершенны и не обеспечивают хорошие выходы [9-10].

Перспективным является способ прямого винилирования 1,2,4-триазола ацетиленом под давлением [11]. Однако, широкое распростра-

нение получают, как правило, те синтезы на базе ацетилен, которые проводятся при атмосферном давлении [12].

В литературе известен также двухстадийный метод получения 1-винил-1,2,4-триазола в условиях межфазного катализа (МФК) [13, 14].

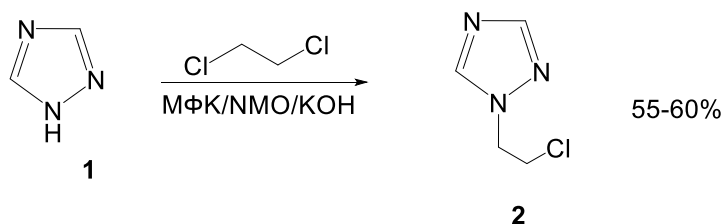
В виду того, что алкилированные продукты 1,2,4-триазола хорошо растворяются в воде и их выделение из реакционной среды затруднено, все реакции по алкилированию, как правило, проводят в апротонных растворителях [10, 13-15].

В настоящей работе рассматривается возможность алкилирования 1,2,4-триазола алкилгалогенидами без применения органических растворителей. Необходимость разработки такого метода диктовалась тем, что алкилированные продукты реакций одновременно являются промежуточными веществами в синтезе важных классов соединений – 1-винил- и 1-бутадиенилтриазолов [11, 15].

В предыдущем сообщении [16] было показано, что при применении межфазного катализа (МФК) в системе N-метилморфолин N-оксида (NMO) имидазол успешно алкилируется 1,2-дихлорэтаном (ДХЭ) и алкилированный продукт *in situ* дегидрохлорируется с образованием 1-винилимидазола.

Найдено, что определяющим фактором при алкилировании 1,2,4-триазола (**1**) является его основность (pK_a – 2.2). В сравнении с имидазолом (pK_a – 6.95) он легко депротонируется под воздействием щелочи (KOH), вследствие чего алкилирование алкилгалогенидами, в частности, реакция с ДХЭ, в системе МФК/NMO протекает без каких-либо осложнений, в отличие от реакции с имидазолом [16] (схема 1).

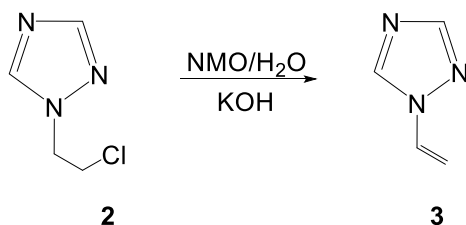
Схема 1



Экспериментально найдено, что оптимальным является мольное соотношение реагентов – триазол:KOH:ДХЭ, в системе МФК/NMO/KOH 0.1:0.1:0.6, в течение 6 ч обеспечивает 55-60% выход 1-(2'-хлорэтил)-1,2,4-триазола (**2**).

В отличие от 1-(2'-хлорэтил)пиразолов [17] дегидрохлорирование 1-(2'-хлорэтил)-1,2,4-триазола в системе 50% водного раствора NMO в щелочной среде, протекает в гораздо более мягких условиях, при температуре 20-25°C (схема 2), а выход 1-винил-1,2,4-триазола (**3**) составляет 70%.

Схема 2

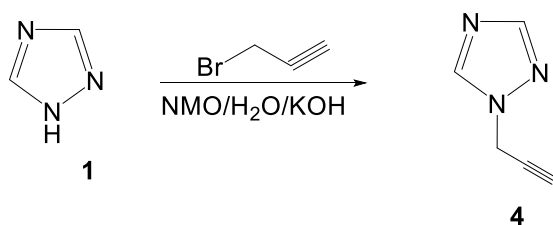


Синтез N-пропаргилзамещенных гетероциклов, а также разработка доступных и технологически моделируемых процессов их получения – одна из задач органической химии в виду того, что они являются исходными мономерами для получения полисопряженных полимерных соединений, обладающих полупроводниковыми свойствами, а также компонентами, используемыми в синтезе радиофармацевтических препаратов [17-20].

Известные методы введения пропаргильных групп по атому азота у азолов (пиразол, триазол) методически несовершенны [21-25]. Использование в качестве среды NMO и гидроксида калия позволило [26] получить пропаргилазолы (пиразол, 3-метилпиразол, 3,5-диметилпиразол, 3-нитро-1,2,4-триазол) с выходом 53-79%, при этом образования побочного алленового производного не наблюдалось.

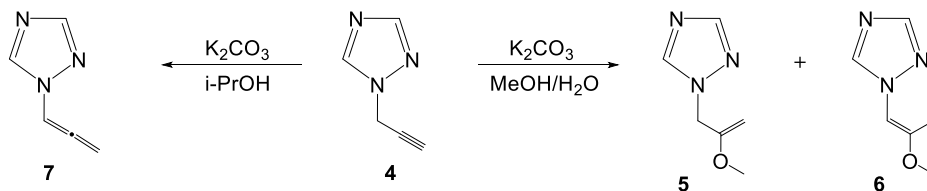
Показано, что в отмеченной выше системе легко протекает также пропаргилирование 1,2,4-триазола пропаргилбромидом. Это позволило получить 1-пропаргил-1,2,4-триазол (4) с выходом 51% (схема 3).

Схема 3



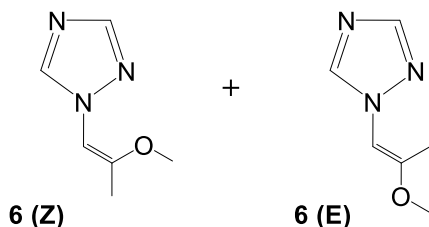
С целью получения новые гетероциклические соединения 1,2,4-триазольного ряда, которые могут быть применены в качестве добавок к взрывчатым веществам [27], нами изучена трансформация 1-пропаргил-1,2,4-триазола (4) в водно-метанольном растворе поташа (схема 4).

Схема 4



Модификация тройной связи у атома азота триазольного кольца успешно протекает с образованием 1-(2-метоксиаллил)-1*H*-1,2,4-триазола (**5**) и E[1-(2-метоксипроп-1-ен-1-ил)]-1*H*-1,2,4-триазола (**6**) с общим выходом 75% (схема 4).

После отделения соединения **5** от соединения **6**, анализ спектров ЯМР ^1H показал, что соединение **6** является смесью цис (Z) и транс (E) изомеров.



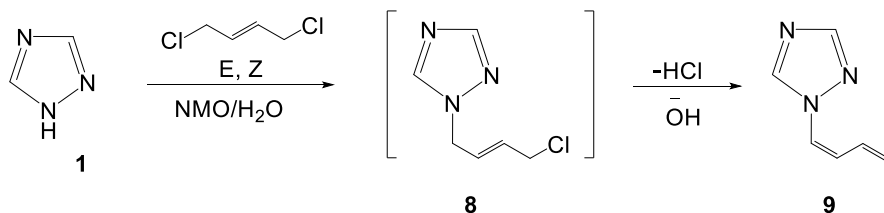
При переходе от метанола к изо-пропанолу выяснилось, что тройная связь 1-пропаргил-1,2,4-триазола хемоселективно претерпевает прототропную перегруппировку с образованием 1-алленил-1*H*-1,2,4-триазола (7) (схема 4).

В отличие от 1-винил-1,2,4-триазола (**3**) синтез и свойства 1-(1,3-бутадиенил)-1,2,4-триазола в литературе описываются лишь в работах [15, 28].

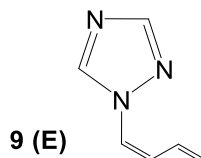
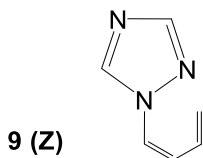
В работе [28] синтез 1-(1,3-бутадиенил)-1,2,4-триазола осуществляется в гетерогенной системе твердая фаза – жидкость (диоксан – КОН-ТЭБАХ), алкилированием 1,2,4-триазола цис- и транс-1,4-дихлорбут-2-енами (1,4-ДХБ) и последующим дегидрохлорированием продуктов алкилирования *in situ*, поскольку продукты моноалкилирования при перегонке подвергаются спонтанной поликватернизации по атому N4 триазольного кольца с образованием полисоли триазола [28].

В представленной работе мы исключили применение органических растворителей, в частности, диоксана, и синтез 1-(1,3-бутадиенил)-1,2,4-триазола (**9**) осуществили в системе НМО/Н₂О алкилированием 1,2,4-триазола (**1**) Z- и E-4-дихлорбут-2-енами (1,4-ДХБ) и последующим дегидрохлорированием продуктов алкилирования **8** in situ (схема 5).

Схема 5



По данным ЯМР ^1H спектроскопии 1-(1,3-бутадиенил)-1,2,4-триазол (**9**) является смесью цис (Z) и транс (E) изомеров в соотношении 1:2.



Экспериментальная часть

ИК-спектры зарегистрированы на спектрометре "Thermo Nicolet On Nexus" в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Varian "Mercury-300" (300 МГц) при температуре 300К в растворе DMSO- d_4 /CCl $_4$:1/3, внутрениий стандарт-ТМС.

Элементный анализ выполнен на приборе "Eurovector EA 3000". В исследованиях использовали НМО производства фирмы "Ariak" (Армения), пропаргилбромид, 1,2,4-триазол, 1,4-дихлорбут-2-ен фирмы "Sigma-Aldrich".

1-(2'-Хлорэтил)-1,2,4-триазол (2). Смесь 6.9 г (0.1 моля триазола **1**), 5.6 г (0.1 моля) едкого кали, 50 мл 50% водного раствора НМО перемешивают в течение 1 ч. При температуре 70°C. Затем реакцию смесь охлаждают и добавляют 49.5 г (0.5 моля) 1,2-дихлорэтана. Перемешивание продолжают в течение 5 ч при температуре 70°C. Реакционную смесь экстрагируют CH $_2$ Cl $_2$. После удаления растворителя остаток перегоняют при пониженном давлении. Выход 1-(2'-хлорэтил)-1,2,4-триазола (**2**) 7.8 г (60%), т.кип. 85°C /2 мм рт ст, n_D^{20} =1.503 [14].

1-Винил-1,2,4-триазол (3). Смесь 13.1 г (0.1 моля) 1-(2'-хлорэтил)-1,2,4-триазола (**1**), 11.2 г (0.2 моля) КОН и 50 мл 50% водного раствора НМО интенсивно перемешивают 5 ч. При 20-25°C. Затем экстрагировали хлороформом. После удаления хлороформа остаток перегоняют при пониженном давлении. Выход 1-винил-1,2,4-триазола 6.6 г (70%), т. кип. 58°C/1 мм рт ст, n_D^{20} 1.5200. Литературные данные [14]- т. кип. 58°C/10 мм рт ст, n_D^{20} 1.5120.

1-Пропаргил-1,2,4-триазол (4). Смесь 6.9 г (0.1 моля) 50% водного раствора НМО перемешивают в течение 1 ч, при температуре 70°C. Затем реакцию смесь охлаждают до температуре 40°C и по каплям добавляют 19.3 г (0.15 моля) пропаргилбромида, после добавления пропаргилбромида перемешивание продолжают при 40°C в течение 5 ч. Продукт реакции экстрагируют CH $_2$ Cl $_2$. После удаления растворителя остаток перегоняют при пониженом давлении. Выход 1-пропаргил-1,2,4-триазола (**4**) 5.4 г (51%) с т. кип. 69-70°C (1 мм рт ст) т. пл. 39-40°C. ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 2100 (C $\equiv$ C), 1500 (кольцо). Спектр ЯМР ^1H , д

(DMSO-d₆ : CCl₄-1/3), δ, м. д., Гц: 3.05 т (1H, ≡CH, J=2.6), 5.06 д (2H, N-CH₂, J=2.6), 7.81 с (1H, 3-H), 8.40 с (1H, 5-H). Литературные данные [15]- т. кип. 69°C (1 мм рт ст) т. пл. 39-40°C.

1-(2-Метоксиаллил)-1H-1,2,4-триазол(5) и 1-(2-метоксипроп-1-ен-1-ил)-1H-1,2,4-триазол (6). К смеси 10.7 г (0.1 моля) 1-пропаргил-1,2,4-триазола(4), 6.8 г (0.05 моля) K₂CO₃ добавляют 1.0 мл воды и 50 мл метанола и нагревают с обратным холодильником в течение 5 ч. Метанол удаляют при пониженном давлении, после чего добавляют 10 мл воды и экстрагируют CH₂Cl₂. После удаления CH₂Cl₂, остаток перегоняют при пониженном давлении. Выход 10.3 г (75%), т. кип. 97-100°C (1 мм рт ст) n_D^{20} =1.4950. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1510 (кольцо), 1640 (C=C). Найдено, %: С 52.38; Н 6.3; N 30.68; C₆H₉N₃O. Вычислено, %: С 51.79; Н 6.47; N 30.21. После разделения соединения 5 от соединения 6, спектр ЯМР ¹H показал, что соединение 6 состоит из Е и Z изомеров. Спектр ЯМР ¹H, д (DMSO-d₆ : CCl₄-1/3), δ, м. д., Гц: Е-изомер: 2.06 д (3H, OCH₃, =1.0), 3.78 с (3H, OCH₃), 6.21 кв (1H, =CH, j=1.0) 7.70 с (1H, 3-H), 8.75 с (1H, 5-H). Спектр ЯМР ¹H, д. (DMSO-d₆:CCl₄-1/3), δ, м. д., гц: Z-изомер: 1.81 уш. с. (3H, OCH₃), 3.56 с (3H, OCH₃), 6.3 кв (1H, =CH, J=1.0) 7.8 с (1H, 3-H), 8.18 с (1H, 5-H). Спектр ЯМР ¹H, д (DMSO-d₆ : CCl₄-1/3), δ, м. д., Гц: Соединение 5: 3.70 с (3H, OCH₃), 4.09 и 4.14 дд (1H и 1H, =CH₂, J= 2.7), 4.75 с (2H, NCH₂) 7.74 с (1H, 3-H), 18.23 с (1H, 5-H).

1-Аленил-1H-1,2,4-триазол (7). К смеси 10.7 г (0.1 моля) 1-пропаргил-1,2,4-триазола (4), 6.8 г (0.05 моля) K₂CO₃ добавляют 2.0 мл воды и 50 мл изо-PrOH и нагревают при температуре 80°C в течение. Изо-PrOH удаляют при пониженном давлении после чего добавляют 10 мл H₂O и экстрагируют CH₂Cl₂. После удаления CH₂Cl₂ остаток перегоняют при пониженном давлении. Выход 6.9 г (65%), т. кип. 65°C (1 мм рт ст) n_D^{20} =1.5050. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1510 (кольцо), 1590 (C=C-C=C). Спектр ЯМР ¹H, дмд (J, Гц): 5.61 д (2H, =CH₂, J=6.5), 7.05 т (1H, =CH, J=6.5), 7.82 с (1H, 3-H), 8.18 с (1H, 5-H). Найдено, %: С 56.21; Н 4.91; N 39.69; C₅H₅N₃. Вычислено, %: С 56.07; Н 4.67; N 39.25.

1-(Бутадиен-1,3-ил)-1,2,4 триазола (9). Смесь 6.9 г (0.1 моля) 1,2,4-триазола, 5.6 г (0.1 моля) гидроксида калия 50 мл 50% водного раствора NMO, выдерживают 30 мин при 70°C. После охлаждения к смесь добавляют (0.5 моля) 1,4-ДХБ-2 и перемешивают 5 ч. При 60°C. После охлаждения реакционный смесь до температуры 20°C добавляют еще 11.2 г (0.2 моля) гидроксида кали, при это температура реакционной среды поднимается до 60°C, при этой температуре интенсивно перемешивают еще 2 ч. После охлаждения реакционную смесь экстрагируют CH₂Cl₂. Удаляют растворитель и избыток 1,4-ДХБ-2, остаток перегоняют при пониженном давлении. Выход 2.2 г (35%), т. кип. 72-

75°C (1 мм рт ст) n_D^{20} =1.5600. ИК спектр, ν , см^{-1} : 730 (C=C, цис), 970 (C=C, транс), 1510 (кольцо), 1640 (C=C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., гц:

Соединение 9 (цис) – 5.21 д (1H, =CH₂, J =10.2), 5.45 д (1H, =CH₂, J =17.1), 5.91 дд (NCH=CH, J =11.0 и 9.6), 6.35д (1H, NCH, J =9.6), 7.69 ддд (1H, CH=CH₂, J = **17.1, 11.96**), 7.65 с (1H, 3-H), 8.63 с (1H, 5-H).

Соединение 9 (транс) – 5.15 д (1H, =CH₂, J =10.0), 5.38 д (1H, =CH₂, J =17.0), 6.58 ддд (1H, CH=CH₂, J = **17**, J = **10** и **10.8**), 6.70 д (1H, NCH=CH, J =14 и 10.8), 7.25д (1H, NCH, J =14.0), 7.60 с (1H, 3-H), 8.58 с (1H, 5-H). Найдено, %: C 58.95; H 5.34; N 34.99; C₆H₇N₃. Вычислено, %: C 59.50; H 5.78; N 34.71.

Исследование выполнено в Российско-Армянском университете за счет средств, выделенных в рамках субсидии МОН России на финансирование научно-исследовательской деятельности РАУ, а также при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта № 21T-1D020.

1,2,4-ՏՐԻԱԶՈՒԻ ԱԼԿԻԼԱՅՈՒՄԸ ԶՐԱՏԻՄՆԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ N-ՄԵԹԻԼՄՈՐՓՈԼԻՆ-N-ՕՔՍԻԴԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԵՎ ՍՏԱՅՎԱԾ ՎԵՐՋՆԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա. Ղ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Լ. Ա. ԲԻՉԱԽՉՅԱՆ, Ա. Ն. ՆԱՍՐԱԹՅԱՆ,

Գ. Գ. ԴԱՆԱԳՈՒԼՅԱՆ և Ն. Ս. ԱԹԹԱՐՅԱՆ

Տվյալ աշխատանքում ուսումնասիրվում է 1,2,4-տրիազոլի ալկիլացումը տարբեր հալոգենալկաններով, ինչպիսիքն են 1,2-դիբրոմէթանը, պրոպարգիլբրոմիդը և 1,4-դիբրոբուլթ-2-ենը, առանց օրգանական լուծիչների կիրառման, ջրահիմնային միջավայրում, N-մեթիլմորֆոլին-N-օքսիդ/ջուր համակարգի առկայությամբ: Որոշված է, որ 1,2,4-տրիազոլի ալկիլման որոշիչ գործոն է հանդիսանում վերջինիս հիմնայնությունը, որը ալկալու ազդեցությամբ հանգեցնում է դեպրոտոնացման և ՄՖԿ/ՆՄՄՕ համակարգում ալկիլման ռեակցիաներն ընթանում են առանց որևէ բարդության: Նույն համակարգում ուսումնասիրված է նաև ստացված վերջնանյութերի դեհիդրոբրոնացումը: Ուսումնասիրվել է պոտալի ջրա-սպիրտային լուծույթներում 1-պրոպարգիլ-1,2,4-տրիազոլի մոդիֆիկացիան:

ALKYLATION OF 1,2,4-TRIAZOLE IN AN AQUEOUS ALKALINE MEDIUM IN THE PRESENCE OF N-METHYLMORPHOLINE N-OXIDE AND SOME TRANSFORMATIONS OF THE OBTAINED PRODUCTS

A. G. ALEKSANYAN², L. A. BICHA KHCHYAN², A. H. HASRATYAN²,
G. G. DANAGULYAN^{1,2} and H. S. ATTARYAN^{1,2}

¹ Russian-Armenian (Slavonic) University
Hovsep Emin str., 123, Yerevan, Armenia, 0051

² The Scientific-Technological Center of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
26, Azatutyan Ave., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: ani_hasratyan@mail.ru

In this work, we have studied the alkylation of 1,2,4-triazole with various haloalkanes, such as 1,2-dichloroethane, propargyl bromide, and 1,4-dichlorobut-2-ene, without the use of organic solvents in an aqueous-alkaline medium in the N-methylmorpholine N-oxide/H₂O system. It was found that the determining factor in the alkylation of 1,2,4-triazole is its basicity, which leads to deprotonation under the influence of alkali, and the alkylation reactions in the PTC/NMO system proceed without any complications. It was experimentally found that the optimum is the molar ratio of the reagents – triazole: KOH: dichloroethane, in the PTC/NMO/KOH system is 0.1: 0.1: 0.6, which 55-60% yield of 1-(2'-chloroethyl)-1,2,4-triazole. In contrast to 1-(2'-chloroethyl)pyrazoles, the dehydrochlorination of 1-(2'-chloroethyl)-1,2,4-triazole in a 50% aqueous solution of NMO in an alkaline medium proceeds in much milder conditions, at a temperature of 20-25°C, and the yield of 1-vinyl-1,2,4-triazole is 70%. The modification of 1-propargyl-1,2,4-triazole in aqueous-alcoholic solutions of potash has been studied. The modification of the triple bond at the nitrogen atom of the triazole ring proceeds successfully with the formation of 1-(2-methoxyallyl)-1H-1,2,4-triazole and E [1-(2-methoxyprop-1-en-1-yl)]-1H-1,2,4-triazole with a total yield of 75%. When passing from methanol to isopropanol, it was found that the triple bond of 1-propargyl-1,2,4-triazole chemoselectively undergoes prototropic rearrangement with the formation of 1-allenyl-1H-1,2,4-triazole.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Totobenazara J., Burke A.J. / Tetrahedron Letters, 2015 doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.03.136>
- [2] Lee B.Y. / Tetrahedron Letters 47 (2006) 5105–5109
- [3] Bhat R., Varadaraj Bhat G., Gautham Shenoy G. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 2001, 53, p. 267.
- [4] Zoumpoulakis P., Camoutsis Ch., Pairas G., Sokovic M., Glamoc lija J., Potamitis C., Pitsas A. Bioorg. Med. Chem., 2012, p. 1569.
- [5] Ming-Xia Song, Xian-Qing Deng. Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry, 2018, P. 453-478, DOI: 10.1080/14756366.2017.1423068.
- [6] Li Y.-H., Zhang B., Yang H.-K., Li Q., Diao P.-C., You W.-W., Zhao P.-L. European Journal of Medicinal Chemistry, 2016, doi: 10.1016/j.ejmech.2016.10.051.
- [7] Strzelecka M., Swiatek P. Pharmaceuticals, 2021, v. 14, p. 224, <https://doi.org/10.3390/ph14030224>.
- [8] Li-Ya Wang, Wen-Che Tseng, Hui-Yi Lin, Fung Fuh Wong. Tetrahedron 2011, 67, 5339, DOI: 10.1055/s-0030-1260759.

- [9] Grohn H., Roh N. // *Plast and Kautshuk*, 1963, v. 10, №11, p. 676.
- [10] Hopff H., Lipey M. // *Makr. Chem.*, 1963, v. 66, p. 157.
- [11] Махно Л.П., Ермакова Т.Е., Домнина Е.С., Татарова Л.А., Скварцова Г.Г., Лопарев В.А. Способ получения 1-винил-1,2,4-триазола, 1975, А. С 464584 (СССР), Б. И. 11.
- [12] Асратян А.Г., Багдасарян Г.А., Маркосян А.Дж., Бадалян К.С., Аттарян О.С. *ЖПХ*, 2018, т. 91, вып. 2, с. 298.
- [13] Асратян Г.В., Аттарян О.С., Погосян А.С., Элиазян Г.А., Дарбинян Э.Г., Мацюян С.Г., *ЖПХ*, 1986, №6, с. 1296.
- [14] Аттарян О.С., Асратян Г.В., Элиазян Г.А., Дарбинян Э.Г., Мацюян С.Г. *Арм. хим. ж.*, 1986, т. 39, №10, с. 630.
- [15] Аттарян О.С., Асратян Г.В., Гавалян Б.Б., Киноян Ф.С., Элиазян Г.А., Дарбинян Э.Г. *Коорд. химия*, 1989, т. 15, вып. 5, с. 707.
- [16] Hasratyan A.H., Suqoyan A.H., Danagulyan A.A., Attaryan H.S. *Chem. J. of Armenia* 2019, vol. 72, issue 4, p. 517.
- [17] Юсупбеков А.Х., Вахябов И.Т., Кучкаров А.Б., Курбанов Ф.К., Мирзабеков М.А., *Высокомолек. Соед. Б*, т. 15, №7, с. 563.
- [18] Bejot R., Carroll L., Bhakoo K., Deelerk J., Gouverneur V. // *Bioorg Med. Chem.* 2012, v. 20, p. 324.
- [19] Schmidt A., Dreger A. *Curr. // Org. Chem.* 2011, 15, 1423.
- [20] Rahcimzadeh M., Pordel M., Bakavoli M., Rezaeian S., Sadeghian A., *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 2010, v. 26, p. 317.
- [21] Diez-Barra E., Hoz A., Sanchez Migalion A., Tajeua J. *Synth. Commun.* 1990, v. 20, №18, p. 2849.
- [22] Diez-Barra E., Hoz A., Loupy A., Sanchez-Migalion A. *Heterocycles*, 1994, v. 38, №6, p. 1367.
- [23] Mohr F., Mendia A., Laduna M. // *Eur. Inorg. Chem.*, 2007, №19, p. 3115
- [24] Dou H.M., Elquero J., Espada M.E., Hassanaly P., *An. Quin.*, 1978, 74, p. 1137.
- [25] Reimlinger H., Noels A., Jadot J., Overstrachten A., *Chem. Ber.*, 1970, 103, p. 1954-1956
- [26] Закарян Г.Б., Айоцян С.С., Аттарян О.С., Асратян Г.В., *ЖОХ*, 2015, т. 85, вып. 7, с. 1212.
- [27] Беляев П.Г., Моисеев И.К. Перспективы издания мощных В. В.- М. ЦНИИНТИ, 1980, с. 225
- [28] Аттарян О.С., Асратян Г.В., Элиазян Г.А., Паносян Г.А., Киноян Ф.С., Дарбинян Э.Г. // *ХГС*, 1989, №4, с. 497.