

В. А. Павлов, Дж. А. С. Смит

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ
ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ ФОСФОРИЛАЦЕТАЛЬДЕГИДОВ
С БРОМАЦЕТАЛЕМ

Реакцией незамещенных тиосемикарбазонов фосфорилацетальдегидов с бромацеталем получены гидробромиды тиазолинов, имеющие в кристаллической фазе строение азина фосфорилацетальдегида и 1,3-тиазолин-2-она. Их растворение сопровождается тиазолин-тиазольным таутомерным превращением в гидробромид тиазолилгидразона фосфорилацетальдегида. Взаимодействие 2-метилзамещенного тиосемикарбазона фосфорилацетальдегида с бромацеталем приводит к гидробромиду N-метил-N-2-(1,3-тиазолил)гидразона фосфорилацетальдегида, тиазольная структура гетероцикла которого сохраняется и при его растворении, ввиду невозможности таутомерных переходов из-за структурных особенностей. Во всех случаях солеобразование происходит по эндоциклическому атому азота. Перевод солеобразных соединений в свободные основания не приводит к изменению тиазольного строения гетероцикла.

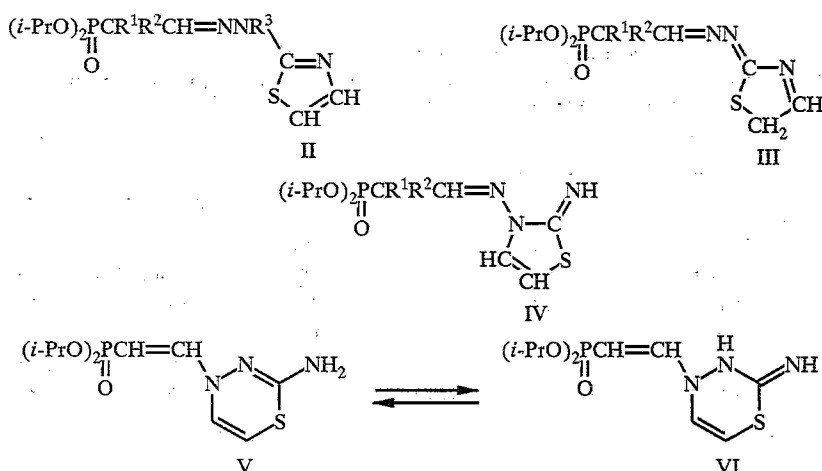
Фосфорсодержащие тиосемикарбазоны, обладающие высокой антивирусной активностью [1], представляют большой интерес как исходные для синтеза некоторых классов фосфорорганических соединений, в частности гетероциклических. В задачу настоящего исследования входила разработка удобного метода синтеза фосфорсодержащих тиазолов и тиазолинов из фосфорилированных тиосемикарбазонов, поскольку нефосфорилированные производные этих гетероциклов обнаруживают широкий спектр биологической активности [2] и, в частности, в комбинации с некоторыми фосфорсодержащими соединениями используются как радиопротекторы [3, 4]. Однако в литературе мало сведений о тиазолах и тиазолинах с фосфорсодержащими заместителями. В связи с этим мы изучили взаимодействие тиосемикарбазонов фосфорилацетальдегидов с бромацеталем, т. е. для получения функционально замещенного гетероцикла применялась модифицированная конденсация по Ганчу [5], где вместо α -галогенкарбонильного соединения был взят его ацеталь. При этом следовало учитывать, что в превращении могут участвовать различные реакционные центры, содержащиеся в молекулах тиосемикарбазонов Ia—в, с образованием соответствующих тиазолов или тиазолинов — тиазолилгидразона II, азина тиазолинона III или тиазолинилимина IV. Не исключалось также образование 4-(2-этенилдиалкоксифосфорил)-1,3,4-тиадиазин в виде двух таутомерных форм — аминной V и иминной VI. Возникновение последних предполагает участие в реакции атома водорода активной метиленовой группы тиосемикарбазона фосфорилацетальдегида. Возможность такого участия с образованием фосфонвинильного фрагмента в конечном продукте реакции была продемонстрирована нами ранее на примере реакции семикарбазонов фосфорилацетальдегидов с ортомуравьиным эфиром, когда выделенные соединения имели енаминную структуру [6].

Чтобы установить пути протекания реакции, в качестве исходных соединений использовали как незамещенный тиосемикарбазон диизопропоксифосфорилацетальдегида (Ia), так и его 2-метилзамещенный аналог Ib, а также тиосемикарбазон диизопропоксифосфилоксиминоацетальдегида (Iв) с частично заблокированными реакционными центрами. Опираясь на данные работ [7, 8], где показано, что тиосемикарбазоны Ia—в существуют

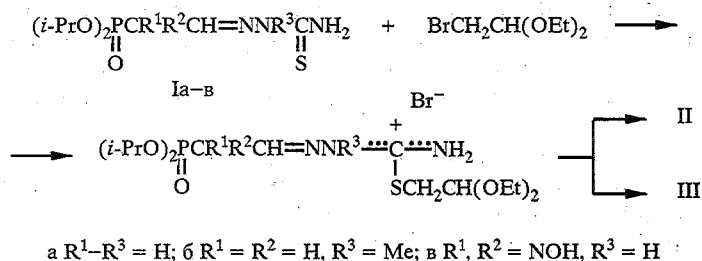
Параметры спектров ЯМР ^1H и ^{31}P (δ , м. д., J , Гц) гидробромидов тиазолилгидразонов диизопропоксифосфорилацет-(IIa,б) и оксиминоацет-(IIв) альдегидов в различных растворителях

Соединение	R^1 R^2	R^3	ЯМР ^{31}P	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$			PCH_2	$^3J_{\text{NH}}$	$^3J_{\text{PH}}$	NCH_3	$\text{CH}\alpha=\text{CH}\beta$			$\text{CH}=\text{N}$	$^3J_{\text{PH}}$	$^1J_{\text{NH}}$ $^1J_{\text{NH}}$	Растворитель
				CH_3	OCH	$^3J_{\text{NH}}$					$\alpha\text{-H}$	$\beta\text{-H}$	$^3J_{\text{HH}}$				
IIa	H_2	H	20,0	1,14	4,50	6	*	—	—	—	7,06	7,35	4	7,60	—	10,00	DMCO
			19,7	1,14	4,56	6	2,81	6	22	—	6,75	7,22	5	7,72	5	10,94	CDCl_3
IIб	H_2	CH_3	21,0	*	*	—	*	—	—	*	6,93	7,27	4	7,02	—	10,00	DMCO
			—	1,32	4,67	6	3,01	6	21	3,89	7,06	7,37	4	7,40	—	—	Ацетон- D_6
			—	1,20	4,62	6	2,90	6	24	3,90	6,87	7,30	4	7,30	—	12,60	CDCl_3
IIв	NOH	H	—	*	*	—	* ²	—	—	—	6,86	7,18	4	8,11	23	10,60	DMCO

*.2. Параметры не определены из-за наложения сигналов растворителя.
ONOH 13,40 м. д.



в одной тионной форме, и исследования по изучению реакции тиомочевин с бромалкилами [9—11], можно полагать, что первой стадией реакции тиосемикарбазонов с бромацеталем является образование соли изотиурония, протекающее по механизму нуклеофильного замещения атома брома тионным атомом серы. Последующая циклизация, в которую вовлекается аминный атом азота тиосемикарбазона, приводит к тиазольной (II) или тиазолиновой (III) структуре в зависимости от строения исходного тиосемикарбазона. Выделенные кристаллические соединения, согласно данным элементного анализа и спектральным исследованиям, представляют собой бромистоводородные соли.



ИК спектральные данные продукта реакции, полученного на основе тиосемикарбазона Ib, в котором подвижный атом водорода у атома азота N(2) замещен метильной группой и исключена возможность прототропных смещений, показали их совпадение для кристаллической фазы и растворов в CHCl_3 . В спектрах наблюдаются полоса валентных колебаний при 1240 ($\text{P}=\text{O}$) и три полосы поглощения в области кратных связей: 1570 ($\text{C}=\text{N}$) экзоциклическая, 1600 ($\text{C}=\text{N}$) эндоциклическая и 1640 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). Дополнительным подтверждением наличия в цикле кратной связи ($\text{CH}=\text{CH}$) с *цис*-расположением атомов водорода может служить полоса деформационных колебаний δ 770 cm^{-1} . В спектре содержится также широкая размытая полоса в области 2400...2800 с максимумом 2620 cm^{-1} , соответствующая колебаниям группы ^+NH .

Спектры ЯМР гидробромида IIб в различных растворителях (табл. 1) дают основание утверждать, что рассматриваемое соединение имеет строение гидробромида N-метил-N-2-(1,3-тиазолил)гидразона диизопропоксифосфилацетальдегида (IIб).

ИК спектр кристаллов гидробромида, синтезированного из незамещенного тиосемикарбазона Ia, в области двойных связей существенно отличается

Параметры спектров ЯКР ^{14}N (ν , кГц),
 константы квадрупольного взаимодействия e^2qQ/h и параметры асимметрии (η)
 кристаллических гидробромидов (IIб и IIIа)

Соединение	Группа	ν_z	ν_y	ν_x^*	e^2qQ/h	η
IIб	$=\text{N}^+\text{H}$	968	1048	2004	2035	0,940
	$-\text{N}(\text{CH}_3)-$	794	3093	3876	4646	0,337
	$-\text{CH}=\text{N}-$	1361	2940	4338	4852	0,576
IIIа	$=\text{N}^+\text{H}$	920	1070	1990	2040	0,902
	$-\text{N}=\text{C}-$	1477	2216	3700	3944	0,753
	$-\text{CH}=\text{N}-$	1150	2988	4141	4753	0,485

* Отнесение всех частот ν_x проведено в соответствии со сдвигами Зеемана [12].

от рассмотренного спектра вещества IIб. В ИК спектре содержатся полосы валентных колебаний ($\text{P}=\text{O}$) 1255 и только две полосы поглощения в области кратных связей. Первая с максимумом поглощения 1585 отнесена к экзоциклической связи $\text{C}=\text{N}$, второе более интенсивное поглощение с максимумом 1615 см^{-1} характеризует колебания эндоциклической связи $\text{C}=\text{N}$. Смещение поглощения эндоциклической связи $\text{C}=\text{N}$ в сторону высоких частот по сравнению с гидробромидом IIб обусловлено, возможно, нарушением сопряжения и копланарности. В спектрах фиксируется широкая полоса поглощения $2400\ldots 3100$ с максимумом 2680 см^{-1} , принадлежащая валентным колебаниям групп ^+NH солеобразной структуры. ИК спектр этого гидробрида в растворе хлороформа претерпевает изменения по сравнению с твердой фазой и становится весьма близким спектру гидробрида IIб. В нем найдены полосы валентных колебаний при 1240 ($\text{P}=\text{O}$), 1570 ($\text{C}=\text{N}$) экзоциклическая, 1615 ($\text{C}=\text{N}$) эндоциклическая, 1630 ($\text{C}=\text{C}$) и широкая полоса в области $2500\ldots 3200$ с максимумом при 2900 см^{-1} (^+NH).

Полученные данные ИК спектров свидетельствуют о том, что выделенная соль в кристаллической фазе имеет структуру гидробрида азина диизопропоксифосфорилацетальдегида и 1,3-тиазолин-2-она (IIIа). Растворение соединения IIIа приводит к таутомерному переходу в пентадной системе от тиазолинилазиновой формы IIIа к тиазолилгидразону IIа.

Приведенные данные относительно строения соединения в кристаллах и в растворе допускают и иную интерпретацию, не позволяя сделать окончательный вывод. Кроме того, предстояло выяснить, какой из трех атомов азота, имеющих в молекуле, является наиболее основным и участвует в солеобразовании. Привлечение методов ПМР для растворов и ЯКР ^{14}N для кристаллической фазы могло бы дать однозначный ответ на поставленные вопросы, поскольку частоты ядерного квадрупольного резонанса атома азота прямо зависят от характера химических связей и электронного окружения ядра.

Исследование полученного соединения IIIа методом ПМР с применением методики двойных гомоядерных резонансов на ядрах водорода позволило подтвердить вывод, сделанный на основании изучения ИК спектров, о его существовании в растворах в тиазолилгидразонной таутомерной форме IIа.

Из спектральных данных (табл. 1) видно, что квадруплет протонов метиленовой группы PCH_2 , наблюдаемый в сильном поле 2,81 м. д. ($^2J_{\text{PH}} 22$, $^3J_{\text{NH}} 6$ Гц), в условиях двойного гомоядерного резонанса превращается в дублет, обусловленный спин-спиновым взаимодействием этих протонов с фосфором. Азотинный протон $\text{CH}=\text{N}$ резонирует в слабом поле в виде мультиплета при 7,72 м. д. В спектре ДЯМР $^1\text{H}-\{^1\text{H}\}$ его резонансный

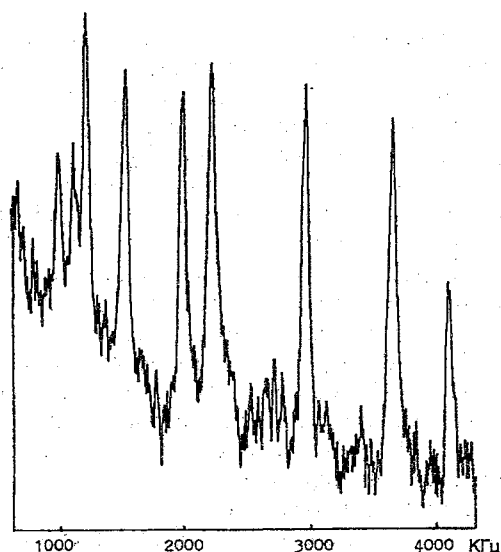


Рис. 1. Спектр ЯКР ^{14}N

гидробромида азина фосфорилацетальдегида и тиазолинона Ша

сигнал представляет четкий дублет с $\text{KCCB } ^3J_{\text{NH}} = 5 \text{ Гц}$. Этиленовые протоны представлены классическим АВ-квартетом 6,75 м. д. ($\alpha\text{-H}$) и 7,22 м. д. ($\beta\text{-H}$, $^3J_{\alpha\beta} = 4 \text{ Гц}$), не усложненным взаимодействием с протоном NH при связи $\text{C}=\text{N}$ тиазольного кольца. При рассмотрении ширины линии сигнала протона NH на полувысоте (10,94 м. д.) в отсутствие ДЯМР и в условиях развязки от протона $\beta\text{-H}$ обнаруживается ее заметное сужение с 24 до 19 Гц в последнем случае, что указывает на дополнительный вклад в ширину линии сигнала протона NH взаимодействия с протоном $\beta\text{-H}$. То, что в результате реакции не образуется шестичленный тиадiazиновый цикл V или VI, подтверждается спектрами ПМР, в которых не обнаружены сигналы этиленовых протонов фрагмента $\text{P}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$. В дополнение к этому проведена реакция циклизации тиосемикарбазона диизопропоксифосфорил оксиминоацетальдегида Ib (в котором протоны активной метиленовой группы заменены оксимной группировкой), приводящая к соединению, имеющему в растворе ДМСО, согласно спектрам ПМР (табл. 1), тиазолилгидразонное строение IIв.

Исследование полученных солей, проведенное с помощью метода ядерного квадрупольного резонанса, подтвердило правильность предположения об их строении в кристаллическом состоянии, сделанного на основании ИК спектров. Спектры ЯКР ^{14}N записаны для твердых образцов при

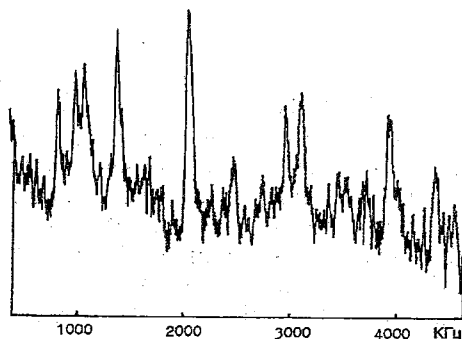
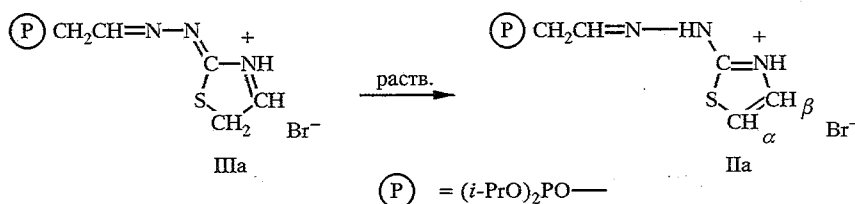


Рис. 2. Спектр ЯКР ^{14}N

гидробромида N-метил-N-тиазолилгидразона фосфорилацетальдегида Пб

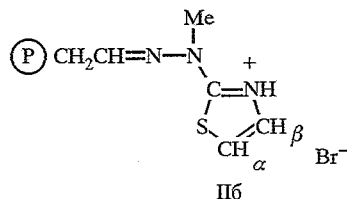
комнатной температуре методом кросс-релаксации (см. экспериментальную часть). Поскольку все три квадрупольных резонансных перехода азота $^{14}\text{N}(\nu_x, \nu_y, \nu_z)$ наблюдаются в кросс-релаксационных спектрах (рис. 1 и 2) [12], можно применить суммарное правило $\nu_x = \nu_y + \nu_z$ для отнесения наблюдаемых переходов; это уравнение было использовано для расчета констант квадрупольного взаимодействия (e^2qQ/h) и параметров асимметрии (η), приведенных в табл. 2. Отнесения к специфическим атомам азота для соединений IIб и IIIа согласуются с их структурой и известными [13] квадрупольными параметрами для подобных соединений. Поскольку величина параметра асимметрии определяется распределением электронной плотности на ядре, то в наблюдаемом случае приближение его значения к единице свидетельствует о ^+NH -иммниевом характере. Кроме того, учитывая, что константа квадрупольного взаимодействия имеет минимальное значение у эндоциклического атома азота (2035 и 2040 кГц), можно сделать заключение об участии в солеобразовании неподеленной пары электронов атома азота, находящегося в цикле. Это, очевидно, объясняется ее доступностью для протонирования.

Таким образом, взаимодействие незамещенного тиосемикарбазона диизопропоксифосфилацетальдегида Ia с бромацеталем приводит к соединению IIIа. Растворение его сопровождается полным таутомерным переходом в бромистоводородную соль тиазолилгидразона фосфилацетальдегида IIа.



Взаимодействие 2-метилзамещенного тиосемикарбазона диизопропоксифосфилацетальдегида Ib с бромацеталем дает гидробромид N-метил-N-2-(1,3-тиазолил)гидразона диизопропоксифосфилацетальдегида (IIб), протонирование которого также происходит по эндоциклическому атому азота.

Тиазолилгидразонная структура IIб сохраняется и при растворении этого соединения ввиду невозможности таутомерных переходов вследствие структурных особенностей.



Обработка гидробрида IIа спиртовым раствором КОН привела к выделению густой маслообразной жидкости темно-коричневого цвета, спектральные характеристики которой показали, что это тиазолилгидразон диизопропоксифосфилацетальдегида IIа в виде свободного основания. В его ИК спектре присутствуют полосы валентных колебаний при 1250 (P=O), 1580 (C=N) — экзоциклическая, 1610 (C=N) — эндоциклическая, 1630 (C=C), 3000...3700 с максимумом при 3440 cm^{-1} (NH), деформационные колебания связи $\text{CH}=\text{CH}$ -*цис* при 780 cm^{-1} . Спектр ПМР (CDCl_3): 1,30 (12H, д, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Гц, $\text{CH}_3\text{-Pr-i}$); 2,87 (2H, д, д, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Гц, $^2J_{\text{PH}} = 22$ Гц, PCH_2); 4,57 (2H, м, OCH-Pr-i); 6,51 (1H, д, $^3J_{\text{HH}} = 3,5$ Гц, $\alpha\text{-H}$); 7,10 (1H, д, $^3J_{\text{HH}} = 3,5$ Гц, $\beta\text{-H}$); 6,90 (1H, уш. с, NH); 7,31 (1H, м, $\text{CH}=\text{N}$).

Таким образом, перевод соли IIа в свободное основание не изменяет положение таутомерного равновесия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯКР ^{14}N записаны для твердых образцов при комнатной температуре методом кросс-релаксации на спектрометре двойного ЯМР—ЯКР резонанса перемещаемого образца [12]. При этом сигнал протонного магнитного резонанса фиксировался в высоком магнитном поле (40 МГц) и затем образец механически перемещался в низкочастотный соленоид, в котором постоянный ток генерировал магнитное поле. В нем частота магнитного резонанса ^1H налагалась на одну из частот квадрупольного резонанса ^{14}N . При этом более быстрая релаксация ядер ^{14}N приводила к существенной потере в протонном намагничивании, которая записывалась как ослабление сигнала магнитного резонанса ^1H при возвращении в высокое поле. Спектры записывались отключением тока в низкочастотном соленоиде после каждого цикла и были преобразованы в частоту с использованием конверсионной константы $367,5 \text{ кГц} \cdot \text{А}^{-1}$. Время резонанса в высоком поле 9 с, в низком поле — от 0,15 до 0,25 с.

Спектры ПМР зарегистрированы на спектрометрах Varian T-60, Tesla BS-567 (100 МГц) и Bruker WP-80 с гомоядерной спиновой развязкой ^1H — ^1H . Спектры ЯМР ^{31}P записаны на спектрометрах Bruker WP-80 (32,38 МГц) и ЯМР — КГУ-4 (10,2 МГц) с использованием спиновой развязки ^{31}P — ^1H . Химические сдвиги ^1H определены относительно ТМС, фосфора — относительно H_3PO_4 . ИК спектры получены на приборе UR-20. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных веществ осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254.

Тиосемикарбазон диизопропоксифосфорилацетальдегида (Ia) получен по методу [14]. Синтез тиосемикарбазонов Ib и Iv описан в работах [7] и [8] соответственно.

Гидробромид азина диизопропоксифосфорилацетальдегида и 1,3-тиазолин-2-она (IIIa). К раствору 5 г (18 ммоль) тиосемикарбазона диизопропоксифосфорилацетальдегида (Ia) в 50 мл абсолютного изопропилового спирта добавляют 3,5 г (18 ммоль) бромацетата. Кипятят с обратным холодильником 4,5 ч при температуре $105\text{--}110^\circ\text{C}$ до исчезновения исходных веществ (контроль ТСХ). Растворитель удаляют в вакууме, выпавшие кристаллы промывают ацетоном (если выделяется масло, то его промывают ацетоном, после чего масло кристаллизуется). Выделяют 5 г (72%) соединения IIIa с $T_{\text{пл}} 151\text{--}153^\circ\text{C}$ (разл.). Найдено, %: Br 19,60, N 10,86, P 8,00. $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{BrN}_3\text{O}_3\text{PS}$. Вычислено, %: Br 20,72, N 10,88, P 8,03. ИК спектр: 3140, 2400...3100 с макс 2680, 1615, 1585, 1525, 1300, 1255, 1210, 1190, 1133, 1111, 1095, 1065, 1040, 1018, 990, 950, 900, 880, 870, 860, 840, 815, 748, 730, 718, 615 см^{-1} .

Гидробромид N-метил-N-2-(1,3-тиазолил)гидразона диизопропоксифосфорилацетальдегида (IIIб). Получают по методу, описанному для соединения IIIa. Из 4,5 г (15 ммоль) 2-метилтиосемикарбазона диизопропоксифосфорилацетальдегида (Iб), растворенного в 60 мл изопропилового спирта, и 3,1 г (15 ммоль) бромацетата получают 2,5 г (41%) тиазолигидразона IIIб с $T_{\text{пл}} 145\text{--}146^\circ\text{C}$ (разл.). Найдено, %: Br 19,60, N 10,60, P 7,20. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{BrN}_3\text{O}_3\text{PS}$. Вычислено, %: Br 20,00, N 10,50, P 7,55. ИК спектр: 3075, 2400...2800 с макс 2630, 1640, 1602, 1570, 1550, 1345, 1255, 1240, 1185, 1150, 1115, 1087, 1020, 1000, 950, 940, 895, 860, 840, 820, 770, 725, 555 см^{-1} .

Гидробромид азина диизопропоксифосфорилоксиминоацетальдегида и 1,3-тиазолин-2-она (IIIв). Получают по методу, описанному для соединения IIIa. Из 2 г (6,5 ммоль) тиосемикарбазона диизопропоксифосфорилоксиминоацетальдегида (Iв), растворенного в 20 мл изопропилового спирта, и 1,3 г (6,6 ммоль) бромацетата получают 0,86 г (32%) азина IIIв. Выпавшие кристаллы, загрязненные маслообразной примесью, очищают на фильтре Шемберлена. Выделенные таким образом кристаллы промывают ацетоном и получают вещество IIIв с $T_{\text{пл}} 142\text{--}144^\circ\text{C}$ (разл.). Найдено, %: N 13,50, P 7,10. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{BrN}_4\text{O}_4\text{PS}$. Вычислено, %: N 13,49, P 7,47. ИК спектр: 3450, 3370, 3150, 3130, 3080, 3200...3300 с макс 2740, 1680, 1620, 1560, 1510, 1420, 1320, 1260, 1240, 1180, 1170, 1140, 1110, 1075, 1010, 945, 925, 905, 835, 785, 740, 730, 680, 645, 625, $612, 565 \text{ см}^{-1}$.

Авторы благодарны канд. хим. наук Б. Г. Лиорбер и канд. хим. наук Л. П. Останиной за помощь в выполнении настоящей работы, а также д-ру Д. Стефенсону (Кингс колледж, Лондонский университет) за запись спектров ЯКР ^{14}N .

Часть работы выполнена при финансовой поддержке Российской научно-технической программы «Тонкий органический синтез» (грант ФТ-19).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. 639252 / Носков Ф. С., Чижов Н. П., Разумов А. И., Лиорбер Б. Г., Соколов М. П., Павлов В. А., Захонникова И. В. // Б. И. — 1979. — № 3.
2. Майковский Н. Д. Лекарственные средства. — М.: Медицина, 1993. — Т. 1. — 736 с; Т. 2. — 688 с.
3. Владимиров В. Г., Зайцева Т. Г. // Фармакол. и токсикол. — 1980. — Т. 43. — С. 244.
4. Владимиров В. Г., Джаракьян Т. К. // Военно-медицинский журн. — 1974. — № 6. — С. 86.
5. Иванский В. И. Химия гетероциклических соединений. — М.: Высшая школа, 1978. — С. 191.
6. Лиорбер Б. Г., Хаматова З. М., Урманчеева Г. В., Павлов В. А., Зыкова Т. В. // ЖОХ. — 1984. — Т. 54. — С. 1202.
7. Лиорбер Б. Г., Павлов В. А., Соколов М. П., Разумов А. И., Зыкова Т. В., Алпарова М. В. // Фосфорорганические соединения и полимеры: Межвуз. сб. — Чебоксары: Чувашский гос. ун-т, 1983. — С. 23.
8. Павлов В. А., Зябликова Т. А., Ильясов А. В., Лиорбер Б. Г., Исмаев И. Э., Бухлина Г. Н., Тарзиволева Т. А. // ЖОХ. — 1984. — Т. 54. — С. 784.
9. Федосеев В. М., Бочкарев В. Н., Силаев А. Б. // ЖОХ. — 1960. — Т. 30. — С. 3795.
10. Федосеев В. М., Бочкарев В. Н., Силаев А. Б. // ЖОХ. — 1961. — Т. 31. — С. 3929.
11. Федосеев В. М., Лыс Я. И., Сухов Л. Л., Рязанцев Г. Б. // Реакционная способность органических соединений. — Тарту: Тартуский гос. ун-т, 1976. — Т. 13, вып. 4. — С. 501.
12. Stephenson D., Smith J. A. S. // Proc. Roy. Soc. (London). — 1988. — Ser. A. — P. 149.
13. Boyd G. V., Khurshid M. M. P., Nicolau G. A., Smith J. A. S. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1988. — N 4. — P. 933.
14. А. с. 362022 / Разумов А. И., Лиорбер Б. Г., Соколов М. П., Хамматова З. М. // Б. И. — 1973. — № 2.

Казанский государственный технологический университет, Казань 420015

Поступило в редакцию 08.04.96

Кингс колледж Лондонского университета,
Лондон (Chemistry Department, King's College,
University of London, Strand, London, U. K.)