

Д. Н. Кузнецов\*, А. Г. Ручкина, К. И. Кобраков

СИНТЕЗ 1-АРИЛ(ГЕТАРИЛ)ПИРАЗОЛ-5-ОЛОВ  
И АЗОПИРАЗОЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Взаимодействием 3,5-дихлорпирид-2-илгидразина, моно- и динитрофенилгидразинов с ацетоуксусным эфиром получены гидразоны и продукты их циклизации – пиразололы. Показано, что 2,4-динитрофенилгидразон ацетоуксусного эфира циклизуется в пиразолол только под действием ПФК, в то время как другие изученные гидразоны в этих условиях осмоляются. Продукты азосочетания пиразололов с солями 2-гидрокси-3-нитро-4-сульфофенилдиазония или 2-гидрокси-5-нитрофенилдиазония способны окрашивать текстильные материалы. Исследована фунгицидная активность синтезированных соединений.

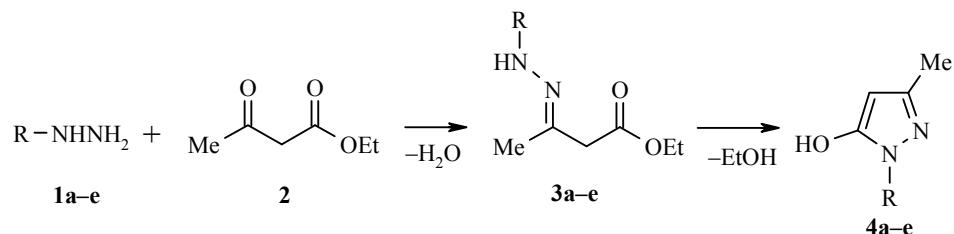
**Ключевые слова:** азопиразолы, ацетоуксусный эфир, гидразоны, 3,5-дихлорпирид-2-илгидразин, моно- и динитрофенилгидразин, пиразол-5-олы, биологическая активность, колорирование.

Анализ литературных источников, выполненный нами по базе данных CAS, доступной через STN, показал, что интерес к синтезу и исследованию свойств производных пиразола держится на стабильно высоком уровне, причём в последние 20 лет прослеживается даже тенденция роста количества публикаций и отмечается выраженный скачок числа патентов – до 30–35 патентов в год [1, 2].

Отмеченный факт объясняется тем, что среди производных пиразола известны химические средства защиты растений, химико-фармацевтические препараты, антиоксиданты, реагенты для химического анализа и органического синтеза, красители и пигменты.

В настоящей работе мы синтезировали ряд производных пиразол-5-олов, содержащих в положении 1 заместители, способные к дальнейшим химическим трансформациям, и азопиразолов на их основе.

Одним из наиболее удобных и широко используемых способов получения пиразол-5-олов является гетероциклизация замещённых гидразинов с ацетоуксусным эфиром [3], причём известно, что процесс можно проводить как с выделением, так и без выделения гидразонов **3**.



**1,3,4 a** R = Ph, **b** R = 4-нитрофенил, **c** R = 2,4-динитрофенил,  
**d** R = 2-метокси-5-нитрофенил, **e** R = 3,5-дихлорпиридин-2-ил

С целью изучения влияния строения заместителя в арилгидразине на ход циклизации и строения радикала в положении 1 пиразолола на свойства целевых азопиразолов как потенциальных азокрасителей, мы выбрали гидразины **1a–e** в качестве модельных в реакции с эфиром **2**.

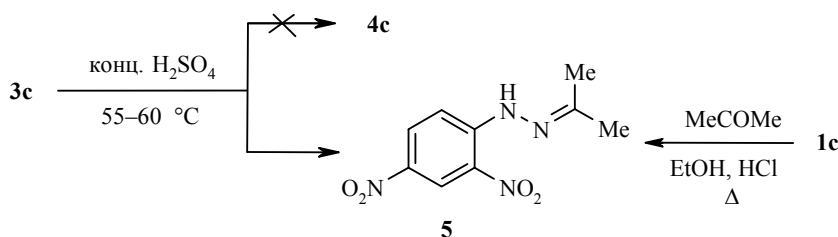
Синтез соединений **4a** и **4b** хорошо изучен и основан на проведении одностадийного процесса без выделения промежуточных гидразонов **3a** и **3b**. Реакцию проводят нагреванием реагентов в водной или водно-спиртовой среде при pH 5.5–6.8 в течение 3 ч [3, 4].

Аналогично кипячением эквимольных количеств гидразина **1e** и ацетоуксусного эфира (**2**) в этаноле в присутствии конц. HCl в течение 8 ч был получен 1-(3,5-дихлорпирид-2-ил)-3-метил-1H-пиразол-5-ол (**4e**). В этом случае существенное увеличение времени реакции свидетельствует об относительно низкой реакционной способности гидразина **1e** в изученной конденсации [5].

В литературе имеется противоречивая информация о получении 1-(2,4-динитрофенил)-3-метил-1H-пиразол-5-ола (**4c**). Так, в работах [6, 7] описано получение соединения с т. пл. 93–93.5 °С при кипячении ацетоуксусного эфира **2** и гидразина **1c** в метаноле в присутствии соляной кислоты, которому авторы приписали строение пиразолола **4c**. По описанной в этих работах методике мы также с выходом 95% получили вещество, имеющее т. пл. 93 °С. Однако данные спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и элементного анализа позволили нам сделать вывод, что выделенное соединение является не пиразололом, а гидразоном **3c**, описанным в работе [8]. Спектральные данные и данные элементного анализа синтезированного гидразона **3c** приведены в экспериментальной части.

По методике, предложенной Хромовым-Борисовым, при нагревании 2,4-динитрофенилгидразона ацетоуксусного эфира **3c** в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> вместо пиразолола **4c**, как предполагал автор работы [8], образуется соединение **5** (выход 40%, т. пл. 121–122 °С), которое является продуктом кислотного расщепления гидразона **3c**.

Для доказательства строения полученного соединения, кроме использования спектральных данных и данных элементного анализа, мы получили его встречным синтезом. Таким образом, мы подтвердили выводы авторов работы [9] о невозможности получения пиразолола **4c** по методу Хромова-Борисова.



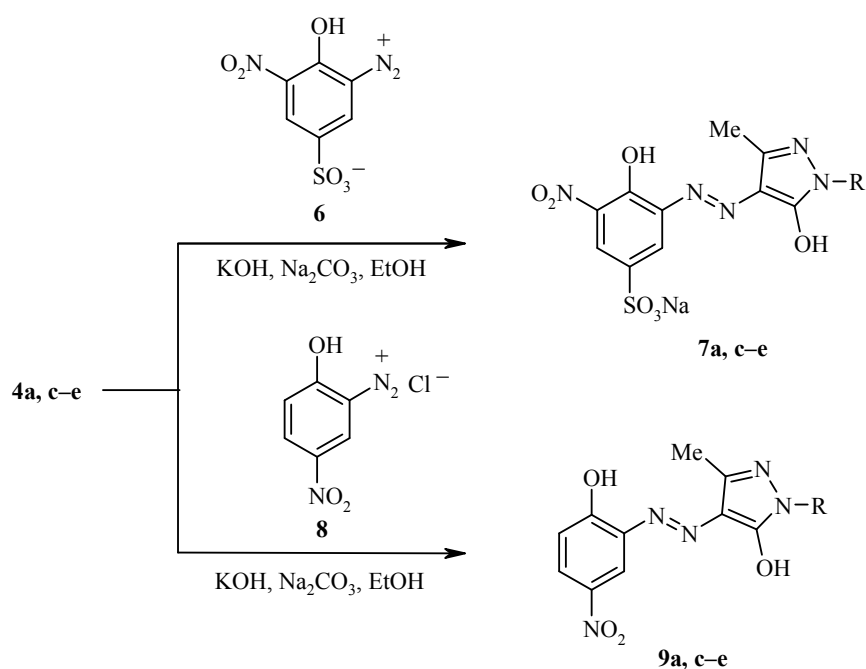
Неудачными оказались также наши попытки циклизации гидразона **3c** в спиртовой среде с добавлением каталитических количеств водных растворов NaOH, HCl или AcOH. Во всех изученных случаях из реакции вернулись исходные соединения.

Циклизацию гидразона **3c** в пиразолол **4c** удалось осуществить в ПФК при 100 °С в течение 40 мин с выходом 76%. Характеристики полученного пиразолона **4c** полностью совпадают с константами 1-(2,4-динитрофенил)-3-метил-1Н-пиразол-5-ола, полученного ранее другим способом [10].

Замена одной нитрогруппы на метоксигруппу в фенольном радикале (гидразин **1d**) позволила нам успешно провести синтез пиразолола **4d** как в одну, так и в две стадии. Так, кратковременное (5 мин) кипячение эквимольных количеств гидразина **1d** и ацетоуксусного эфира **2** в этаноле в присутствии следов соляной кислоты приводит к образованию с практически количественным выходом гидразона **3d**. При использовании вместо гидразина **1d** его солянокислой соли реакция идёт без дополнительного добавления соляной кислоты. Циклизация гидразона **3d** в пиразолол **4d** протекает при кипячении в спирте в течение 3 ч только в присутствии соляной кислоты. Использование в качестве конденсирующего реагента ПФК приводит к осмолению исходного гидразона **3d**. Пиразолол **4d** можно получить в одну стадию из гидразина **1d** и ацетоуксусного эфира **2** кипячением (3 ч) в присутствии соляной кислоты.

Из синтезированных пиразололов **4a,c-e** получены азопиразолы **7** и **9**, строение которых позволяет оценивать их как потенциальные кислотные (соединения **7a,c-e**) и дисперсные (соединения **9a,c-e**) азокрасители для крашения шерсти и полиакпроамида соответственно.

Азопиразолы синтезированы по стандартной методике реакцией азосочетания пиразололов **4a,c-e** с солями диазония **6** и **8**.



**4,7,9 a** R = Ph, **c** R = 2,4-динитрофенил, **d** R = 2-метокси-5-нитрофенил,  
**e** R = 3,5-дихлорпирид-2-ил

Характеристики азопиразолов **7a,c-e** и **9a,c-e**

Соединение	Т. пл., °С	$R_f^*$	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	УФ спектр, $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ )**	Выход***, %
<b>7a</b>	–	0.76	3600–3300, 1536, 1324, 1264, 1188, 1044, 640	496.0 (4.21)	90
<b>7c</b>	–	0.79	1608, 1540, 1348, 1208, 1052	504.0 (4.24)	83
<b>7d</b>	–	0.71	1504, 1344, 1252, 1208, 1180	498.0 (2.84)	76
<b>7e</b>	–	0.63	3600–3400, 1516, 1324, 1260, 1220, 1188, 1044, 608	500.0 (3.86)	80
<b>9a</b>	330	0.69	3300–3000, 1540, 1488, 1344, 1280, 1232, 1160, 1044	409.8 (3.78)	85
<b>9c</b>	170	0.66	1604, 1536, 1344, 1304, 1160, 832	419.4 (4.18)	89
<b>9d</b>	185	0.54	–	417.2 (3.97)	80
<b>9e</b>	350	0.63	1532, 1504, 1448, 1344, 1308, 1084, 744	426.6 (3.75)	80

\* Система растворителей: вода–25% раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ –этанол, 1:1:1 (**7a,c-e**), этилацетат (**9a,c-e**).

\*\* Спектры азосоединений **7a,c-e** записаны в воде; **9a,c-e** – в этаноле.

\*\*\* Выход неочищенных красителей.

В электронных спектрах поглощения красителей наблюдается сдвиг  $\lambda_{\text{max}}$  в длинноволновую часть спектра относительно исходных компонентов. Так, максимум поглощения синтезированных красителей лежит в области от 390 до 550 нм в отличие от исходных диазо- и азокомпонентов, максимум поглощения которых находится в интервале 230–370 нм.

Образцы шерстяной и поликапроамидной ткани, окрашенные, соответственно, кислотными **7a,c-e** и дисперсными **9a,c-e** красителями, имеют красно-коричневый цвет и хорошую (4–5 баллов) устойчивость к сухим и мокрым обработкам.

Испытания образцов, окрашенных синтезированными азопиразолами, к действию света показали результаты на уровне 2–4 балла.

Ряд синтезированных в работе соединений (**3c,d**, **4c-e**, **7c,d**, **9a,c-e**) исследованы на активность по отношению к микромицетам, наиболее часто встречающимся на текстильных материалах и вызывающим как механические, так и химические разрушения волокон [11].

Методика проведения испытаний приведена в экспериментальной части.

Недостаточный массив испытанных образцов не позволяет сделать

однозначных выводов о влиянии строения изученных соединений на их фунгицидную активность. Среди испытанных соединений только гидразон **3c** проявил нулевую активность относительно всех тест-объектов при концентрациях 0.1 и 1.0%. Остальные исследованные соединения оказались среднеактивными (40–60%) относительно развития грибка *Aspergillus niger* (v. *Teigh*). По отношению к другим тест-объектам активность изученных соединений была низкой (0–20%) за исключением пиразолола **4e**, который активен и относительно грибов *Aspergillus flavus* (Link Fr.) и *Penicillium chrysogenum* (Thom). Переход от гидразона **3c** к пиразолу **4c** и азопиразолу **9c** сопровождается увеличением активности (от 0 до 40–60%). В ряду азокрасителей **9** наибольшую активность имеет соединение **9c** (60%), содержащее в положении 1 2,4-динитрофенильный заместитель; замена одной нитрогруппы на метоксигруппу приводит к потере активности – **9d** (0–20%); уменьшается активность также при замене 2,4-динитрофенильного радикала на 3,5-дихлорпирид-2-ильный – **9e** (20–40%) или фенильный радикал – **9a** (20–40%).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Specord M80-2 в таблетках KBr с использованием призмы KBr в интервале частот 600–3800 см<sup>-1</sup>. Электронные спектры поглощения растворов в воде и этаноле (соединения **3c**, **4c–e**) с  $c = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л получены на приборе Specord M-40, толщина слоя 0.5–1.0 см. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H зарегистрированы на спектрометре Bruker AC-200 (200 Гц) в DMSO-d<sub>6</sub> (соединения **3c,d**, **4c,d** и **5**) и CDCl<sub>3</sub> (соединение **4e**), внутренний стандарт TMS, при 22–24 °С. Элементный анализ проводился с помощью прибора Carlo Erba-110, контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений – с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254.

В работе использованы солянокислые гидразины **1a–c** марки х. ч., фирмы Acros Organics. Гидразины **1d,e** синтезированы по методикам [12, 13].

**3-Метил-1-фенил-1Н-пиразол-5-ол (4a)** и **3-метил-1-(4-нитрофенил)-1Н-пиразол-5-ол (4b)** синтезированы по методикам [3, 4].

**2-Гидрокси-3-нитро-4-сульфобензидиазоний (6)** и **2-гидрокси-5-нитрофенилдиазонийхлорид (8)** синтезируют по методике [14].

**2,4-Динитрофенилгидразон ацетоуксусного эфира (3c)** [5]. Смесь 1.98 г (10 ммоль) гидразина **1c**, 1.3 г (10 ммоль) ацетоуксусного эфира с добавлением конц. HCl в MeOH кипятят 3 ч. После охлаждения реакционной массы выпадает ярко-жёлтый осадок. Выход гидразона 3.0 г (95%), т. пл. 93 °С (из спирта),  $R_f$  0.15 (хлороформ–бензол, 1:1). УФ спектр,  $\lambda_{max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 354.1 (4.29). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.35 (3H, т,  $J = 6.9$ , CH<sub>3</sub>); 2.20 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.55 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 4.15 (2H, к,  $J = 6.9$ , CH<sub>2</sub>); 7.80 (1H, д,  $J = 5.8$ , H-6); 8.40 (1H, д,  $J = 5.8$ , H-5); 8.91 (1H, с, H-3); 10.80 (1H, с, NH). Найдено, %: С 45.95; Н 4.37; N 17.93. C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 46.45; Н 4.55; N 18.06.

**2,4-Динитрофенилгидразон ацетона (5)** [7, 8]. Раствор 1.55 г (5 ммоль) гидразона **3c** в 22.8 г (224 ммоль) конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> нагревают 1 ч при 55–60 °С, охлаждают и выливают в 300 мл воды, нейтрализуют до pH 6–7, при этом выделяется жёлтый осадок. Выход 0.5 г (40%), т. пл. 121–122 °С (из спирта),  $R_f$  0.23 (хлороформ–бензол, 1:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.10 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 7.80 (1H, д,  $J = 5.8$ , H-6); 8.40 (1H, д,  $J = 5.8$ , H-5); 8.91 (1H, с, H-3); 10.80 (1H, с, NH). Найдено, %: С 45.29; Н 4.13; N 23.24. C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %:

C 45.38; H 4.23; N 23.52.

**1-(2,4-Динитрофенил)-3-метил-1H-пиразол-5-ол (4c).** Смесь 3.48 г (11 ммоль) гидразона **3c**, 31.6 г ПФК нагревают 40 мин при 100 °С. Затем горячую смесь выливают при интенсивном перемешивании в 40 мл воды со льдом, при этом образуется светло-жёлтый осадок. Выход 2.2 г (76%), т. пл. 160 °С (из спирта),  $R_f$  0.43 (хлороформ). УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 311.7 (3.86). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.18 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 5.40 (1H, с, Н-4 пиразолола); 7.80 (1H, д,  $J = 5.8$ , Н-6 Ar); 8.40 (1H, д,  $J = 5.8$ , Н-5 Ar); 8.91 (1H, с, Н-3 Ar); 12.20 (1H, с, OH). Найдено, %: C 45.18; H 3.01; N 21.0.  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$ . Вычислено, %: C 45.46; H 3.05; N 21.2.

**2-Метокси-5-нитрофенилгидразон ацетоуксусного эфира (3d).** Смесь 0.91 г (5 ммоль) гидразина **1d**, 0.64 г (5 ммоль) ацетоуксусного эфира в 10 мл этанола кипятят 10 мин с добавлением конц. HCl. После охлаждения реакционной массы выпадает жёлтый осадок. Выход 1.32 г (90%), т. пл. 125 °С (из спирта),  $R_f$  0.31 (хлороформ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.35 (3H, т,  $J = 6.9$ ,  $\text{CH}_3$ ); 2.20 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.40 (2H, с,  $\text{CH}_2$ ); 3.95 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 4.15 (2H, к,  $J = 6.9$ ,  $\text{CH}_2$ ); 7.20 (1H, д,  $J = 9.1$ , Н-3); 7.70 (1H, д,  $J = 9.1$ , Н-4); 8.20 (1H, с, Н-6). Найдено, %: C 52.54; H 5.57; N 14.10.  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$ . Вычислено, %: C 52.88; H 5.80; N 14.23.

**3-Метил-1-(2-метокси-5-нитрофенил)-1H-пиразол-5-ол (4d).** Раствор 0.5 г (2 ммоль) гидразона **3d** в 20 мл этанола кипятят 3 ч с добавлением конц. HCl. После удаления растворителя получают пиразолон **4d** в виде желтоватого масла. Выход 0.42 г (86%),  $R_f$  0.16 (гексан–бензол–метанол, 5:1:1) УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 221.6 (4.00), 246.5 (3.93), 295.5 (3.86). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.20 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.90 (3H, с,  $\text{OCH}_3$ ); 5.60 (1H, с, Н-4 пиразолола); 7.20 (1H, д,  $J = 9.1$ , Н-3 Ar); 7.70 (1H, д,  $J = 9.1$ , Н-4 Ar); 8.00 (1H, с, Н-6 Ar); 12.20 (1H, с, OH). Найдено, %: C 52.94; H 4.57; N 16.97.  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 53.01; H 4.45; N 16.86.

**1-(3,5-Дихлорпиридин-2-ил)-3-метил-1H-пиразол-5-ол (4e).** Смесь 1.79 г (10 ммоль) гидразина **1e**, 1.28 г (10 ммоль) ацетоуксусного эфира и несколько капель конц. HCl в 15 мл этанола кипятят 15 ч и упаривают досуха в вакууме. Остаток обрабатывают 15 мл 5% раствора NaOH, экстрагируют эфиром (2 × 20 мл), экстракт сушат  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель удаляют в вакууме. Полученное вещество представляет собой вязкое масло тёмно-жёлтого цвета, кристаллизующееся при затирании и длительном выдерживании при -15 °С, растворимо в этаноле. Выход 2.0 г (85%), т. пл. 40–42 °С,  $R_f$  0.74 (бензол–метанол, 20:1). УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 322.8 (3.81). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1.97 (3H, с, 3- $\text{CH}_3$ ); 2.88 (1H, с, Н-4 пиразолола); 7.74 (1H, д,  $J = 2.4$ , Н-4 пиридина); 7.90 (1H, д,  $J = 2.4$ , Н-6 пиридина). Найдено, %: C 44.37; H 2.91; N 17.60.  $\text{C}_9\text{H}_7\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}$ . Вычислено, %: C 44.26; H 2.87; N 17.21.

**Азопиразолы 7a,c-e.** Азокомпонент готовят растворением 3.24 г (18.6 ммоль) пиразолола **4a** в 20 мл воды или соединений **4c-e** в 15 мл этанола при 80 °С в присутствии 0.74 г (18.6 ммоль) NaOH и 1.97 г (18.6 ммоль)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Азосочетание ведут при температуре 5–10 °С, постепенно добавляя в течение 25 мин раствор диазокомпонента **6** к раствору азокомпонента при постоянном перемешивании. После добавления всего раствора диазокомпонента реакционную массу перемешивают 1 ч–1 ч 30 мин при температуре 20–25 °С. Полученный краситель либо отфильтровывают, либо высаливают твёрдым NaCl.

**Азопиразолы 9a,c-e.** Азокомпонент готовят растворением 1.83 г (10 ммоль) пиразолола **4a** в 20 мл воды или соединений **4c-e** в 15 мл этанола при 80 °С к полученному раствору добавляют 0.43 г (10 ммоль) NaOH и 2 г (24 ммоль)  $\text{AsONa}$  и охлаждают до 5 °С. При температуре 5–10 °С к реакционной массе прибавляют в течение 15–20 мин суспензию диазосоединения **8**. При прибавлении диазокомпонента необходимо всё время поддерживать щёлочную среду

### Зависимость развития тест-культур от активности фунгицидов

Фунгицидная активность, %	Характеристика развития тест-культур, балл
0	Обильный рост мицелия, спороношение есть, 5
20	Ограниченный рост мицелия, подавленное спороношение, 4
40	Подавленный рост мицелия, 3
60	Паутинистый мицелий, 2
80	Полное подавление роста, 1
100	Полное подавление роста, образование зоны подавления роста, 0

помощью 10% раствора NaOH. Реакционную смесь перемешивают 1 ч 30 мин–2 ч. при температуре 20–25 °С. После завершения реакции азосочетания полученный раствор подкисляют (до pH 5–6) и отфильтровывают образовавшийся осадок.

**Крашение образцов шерстяного и поликапроамидного волокна азопиразолами 7a,c-e и 9a,c-e соответственно.** Крашение шерстяного и поликапроамидного волокна проводят по методике крашения кислотными и дисперсными красителями соответственно [15].

**Устойчивость окраски образцов** к сухому и мокрому трению, мокрым обработкам оценивалась по пятибалльной системе, к действию света по восьмибалльной системе в соответствии с ГОСТ (ГОСТ 9733.27–83, ГОСТ 9733.4–83 и ГОСТ 9733.0–83) [16].

**Испытания на фунгицидную активность** проведены в биологической лаборатории ГосНИИР по ГОСТ 9.048–75 [11].

В качестве тест-культур использовали микромицеты: *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Penicillium chrysogenum*, *Ulocladium ilicis* (бывшее название *Stemphylium ilicis*).

Данные виды грибов были выбраны потому, что представители рода *Aspergillus niger* среди несовершенных грибов по активности биохимического повреждения текстиля стоят на первом месте. Конидии *Aspergillus niger* могут вызывать гибель микромицетов – конкурентов за субстрат. Известно также, что зачатки мицелия *Aspergillus niger* способны выживать в условиях, когда мицелии других видов грибов оказываются уязвимыми и отмирают, кроме того, они очень удобны для микроскопирования. Изменения, обнаруженные при росте других тест-культур в присутствии синтезированных красителей, рассматривали как дополнительную информацию о свойствах испытываемых веществ и биохимических особенностях развития микромицетов.

Биологические испытания соединений проводили методом "дисков". Контролем служили тест-культуры, выращенные в таких же условиях, но без добавления испытуемых соединений. На третьи сутки оценивали характер роста грибов по шестибалльной системе в соответствии с процентными показателями торможения роста (табл. 2).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Scientific and Technical Information Network; <http://www.stn-international.de>
2. Target Your Searching with CAS Roles; STNotes, December 2001, No. 5 Revised. <http://www.cas.org/ONLINE/STN/STNOTES/stnotes5.pdf>
3. Л. Н. Николенко, *Лабораторный практикум по промежуточным продуктам*

- и красителям*, Высшая школа, Москва, 1965, с. 143.
4. Y. Tagawa, S. Minami, T. Yoshida, K. Tanaka, S. Sato, Y. Goto, K. Yamagata, *Arch. Pharm.*, **335**, 99 (2002).
  5. К. И. Кобраков, И. И. Рыбина, В. И. Келарев, В. К. Королев, *XГС*, 877 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 749 (2003)].
  6. Z. Chao, *J. Nat. Sci.*, No. 2, 35 (1959); *Chem. Abstr.*, **59**, 2795 (1963).
  7. B. S. Holla, V. Kalluraya, *Rev. Roum. Chim.*, **37**, 10 (1992).
  8. Н. В. Хромов-Борисов, *ЖОХ*, **25**, 136 (1955); *Chem. Abstr.*, **49**, 8257 (1955).
  9. P. A. Clarke, C. R. Limon, *Chem. Ind.*, **36**, 1562 (1965).
  10. J. M. Lindley, M. McRobbie, O. Meth-Cohn, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 982 (1980).
  11. ГОСТ 9.048–75 "Изделия технические. Метод испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов", Изд-во стандартов, Москва, 1977.
  12. М.-Г. А. Швехгеймер, К. И. Кобраков, С. С. Сычев, В. К. Промоненков, Авт. свид. SU 1182035 А (1985). <http://ep.espacenet.com>
  13. М.-Г. А. Швехгеймер, К. И. Кобраков, С. С. Сычев, В. К. Промоненков, Авт. свид. SU 1325045А1 (1987). <http://ep.espacenet.com>
  14. Г. С. Станкевич, Т. И. Яковенко, *Лабораторный практикум по курсу "Химия красителей и текстильно-вспомогательных веществ"*, РИО МГТУ, Москва, 2001, с. 60.
  15. Н. Е. Булушева, *Базовый лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов*, РИО МГТУ, Москва, 2000, с. 138.
  16. ГОСТы: 9733.27–83, 9733.4–83. Методы испытаний устойчивости окрасок к физико-химическим воздействиям, Изд-во стандартов, Москва, 1985.

Московский государственный текстильный  
университет им. А. Н. Косыгина,  
ул. Малая Калужская, 1, Москва 119071, Россия  
e-mail: kki@staff.msta.ac.ru

Поступило 16.10.2009  
После доработки 01.04.2011