

85.12.20

ISSN 0514-7492

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Журнал ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ 28
ВЫПУСК 6
ИЮНЬ
1992



«НАУКА»
С.-Петербургское отделение

УДК 547.413-547.475

© 1992 г.

ПОЛИФТОРЗАМЕЩЕННЫЕ АЛКИНЫ И АЛКАДИИНОВЫЕ КИСЛОТЫ
III. ЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОПАРГИЛОВЫЕ ЭФИРЫ И ИХ РЕАКЦИИ

Е. В. Прошакова, О. А. Радченко, А. Я. Ильченко

При взаимодействии ацетиленовых спиртов с 2-бromo-1,1,1-трифторо-2-хлорэтаном (фторотаном) в двухфазной системе вода-бензол в присутствии межфазного переносчика хлорида бензилтриметиламмония или в другом варианте — бензол, пылеобразный гидроксид калия, дибензо-18-краун-6-эфир получены ацетиленовые эфиры с 2-бromo-1,1-дифторо-1-хлорэтокси группой. Последние в присутствии солей двухвалентной меди гидролизуются до кетонов.

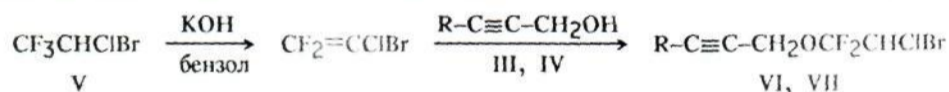
Взаимодействием 1,3,3,4,10-пентагидроперфтор-1-децин-4-ол с серной кислотой синтезирован соответствующий ненасыщенный кетон.

В последнее время стало перспективным использование фторсодержащих алкинов для биологического тестирования в медицинской химии, а также в синтезе биологически активных молекул [1].

Ранее нами были синтезированы два типа фторсодержащих алкинов: 3-(1,1,7-тригидрододекафтородекагептоксид)-1-пропин (I) из фторированного спирта-теломера и хлористого пропаргила, и 1,3,3,4,10-пентагидрододекафторо-1-децин-4-ол (II) из 7-моногидрододекафтородекапентанала и пропаргилалюминийсесквибромида [2]. На основе последнего получены диацетиленовые карбоновая и гидроксамовая кислоты, обладающие антилипоксигиназной активностью [3].

Настоящее сообщение посвящено синтезу ацетиленовых соединений с фармакофорной 2-бromo-1,1-дифторо-1-хлорэтоксигруппой [4].

Нами найден удобный метод получения ацетиленовых эфиров, основанный на взаимодействии ацетиленовых спиртов — 2-пентин-1-ола (III) и 3-фенил-2-пропин-1-ола (IV) с доступным ингаляционным анестетиком 2-бromo-1,1,1-трифторо-2-хлорэтаном (V) (фторотаном).



R = C₂H₅ (VI), C₆H₅ (VII).

Реакцию проводили в двухфазной системе вода-бензол в присутствии межфазного переносчика технического хлорида бензилтриметиламмония или в другом варианте — бензол, пылеобразный гидроксид калия в присутствии дибензо-18-краун-6-эфира. Взаимодействие фторотана с основанием сопровождается элиминированием фтористого водорода и промежуточным образованием 2-бromo-1,1-дифторо-2-хлорэтилена, как описано в работе [4].

Последний присоединяет ацетиленовые спирты (III) и (IV) и дает 1-(2-бromo-1,1-дифторо-2-хлорэтоксид)-2-пентин (VI) или 3-(2-бromo-1,1-дифторо-2-хлорэтоксид)-1-фенил-1-пропин (VII).

Отметим препаративную значимость предложенного метода, поскольку данная

и

n =

Однотипно при наших успешных результатах в щелочной среде образуются алкины легко ретицируются на термически устойчивые в анализе (II). Данные фенолгид

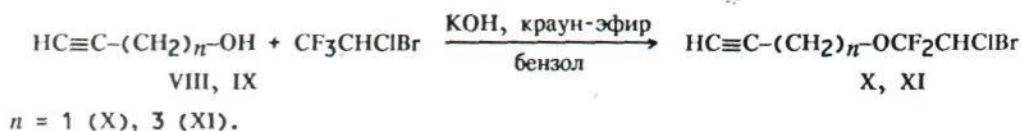
I, II,

R = HCl

Интересно превращение происходит с енина.

Алкины Кавица-Кавица осуществляются

...ция может быть перенесена на ацетиленовые спирты с терминальной связью, пропаргиловый спирт (VIII) и 4-пентин-1-ол (IX). Соответствующие алкины (X) и (XI) получены с выходами 43–47%. Продуктов изомеризации тройной связи при этом не наблюдалось.

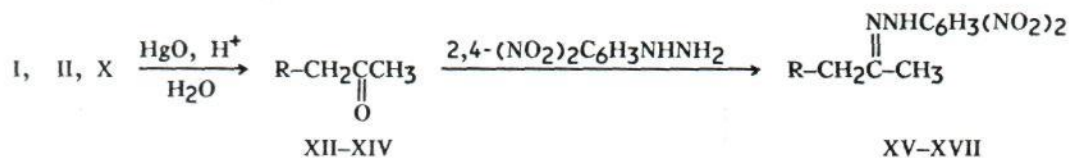


Однако, если для ацетиленовых спиртов реакция протекает достаточно гладко, то при наличии двух гидроксильных групп в алкине возникают осложнения. Наши попытки провести реакцию с 1,4-бутиндиолом или 2,4-диин-1,6-дионом успеха не имели. Наличие еще одной гидроксигруппы в алкине приводит к значительному количеству нерастворимых в органических растворителях полимерных продуктов. Последнее обстоятельство, по-видимому, связано с отщеплением в щелочной среде еще одной молекулы фтороводорода у продуктов реакции и образованием неустойчивых, способных к полимеризации ацетиленовых бисвиниловых эфиров.

Алкины (VI, VII, X, XI) представляют собой бесцветные подвижные жидкости, легко растворимые в большинстве органических растворителей и могут быть очищены перегонкой в вакууме. Соединения (X, XI) дают положительный тест на терминальную тройную связь — реакцию с ионами одновалентной меди.

Пропаргиловый эфир (X) в присутствии солей двухвалентной ртути гидролизуеться в соответствующий кетон (XII) по методу [5].

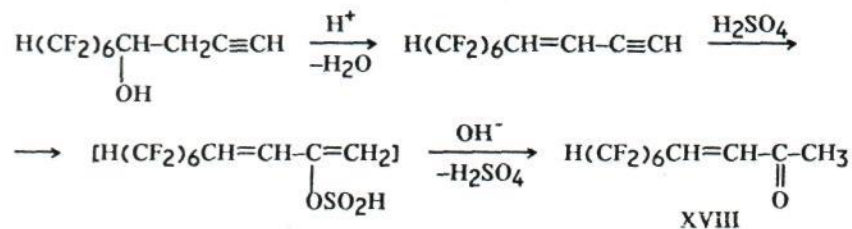
Аналогичной гидратации подвергаются полученные нами ранее алкины (I) и (II). Строение полученных кетонов (XIII) и (XIV) наряду со спектральными данными и элементарным анализом подтверждено их превращением в 2,4-динитрофенилгидразоны (XV–XVII) реакцией с реактивом Бреди.



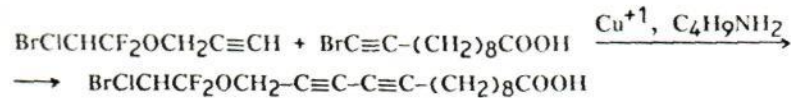
R = H(CF₂)₆CH₂O–(XV), H(CF₂)₆CH–(XVI), CHClBrCF₂O–(XVII).

|
OH

Интересно отметить, что алкин (II) в конц. H₂SO₄ после обработки водой превращается в ненасыщенный кетон (XVIII). По-видимому, первоначально происходит протонирование оксигруппы и отщепление воды до соответствующего енина. Последний гидратируется до кетона (XVIII) по следующей схеме:



Алкин (X) вступает в типичную для терминальных алкинов реакцию Ходкевича–Кадио, например, с 11-бromo-10-ундециновой кислотой. Синтез осуществляли по методике, приведенной в работе [2].



XIX

Полученная кислота (XIX) при хранении постепенно приобретает розовую окраску вследствие топохимической полимеризации, подобно фторсодержащим диинновым кислотам, полученным нами в работе [2].

ИК спектры ацетиленовых соединений (VI–VII) имеют слабые полосы валентных колебаний группы $\text{C}\equiv\text{C}$ в области $2245-2258 \text{ см}^{-1}$. Для монозамещенных алкинов (X, XI) эти колебания сдвинуты в область $2130-2145 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, у последних имеется характеристическая полоса поглощения связи CH ацетиленовой группы в виде интенсивной полосы в области $3315-3318 \text{ см}^{-1}$, а также уширенная полоса ее деформационных колебаний в области 650 см^{-1} . Для большинства синтезированных соединений валентные колебания $\text{C}-\text{H}$ проявляются при $2860-3018 \text{ см}^{-1}$.

Валентные колебания карбонильной группы в кетонах (XII–XIV) дают сильную полосу поглощения в области $1720-1740 \text{ см}^{-1}$.

Спектры ПМР и ^{19}F ЯМР соединений приведены в экспериментальной части и подтверждают их строение. Для моноацетиленовых соединений характерно спин-спиновое взаимодействие протонов через 4 и 5 связей, одна из которых является тройной: $^4J_{\text{H,H}}$ 2.4–2.6 Гц [соединения (X, XI)], $^5J_{\text{H,H}}$ 1.4–2.2 Гц [соединение (VI)]. Для концевых протонов полифторированных соединений (XII, XIII, XVI) характерен триплет триплетов, указывающий на его спин-спиновое взаимодействие с геминальными и вицинальными атомами фтора ($^2J_{\text{H,F}}$ 50–51.8 Гц, $^3J_{\text{H,F}}$ 5.2–5.4 Гц).

Экспериментальная часть

ИК спектры записывали на спектрометре UR-20 и Specord M-80. Спектры ПМР записывали на приборе Gemini-200 с рабочей частотой 200 МГц в виде растворов CD_2Cl_2 с ГМДС в качестве внутреннего стандарта или в растворе $\text{DMCO}-d_6$. ТСХ проводили на пластинах Silufol-254 в системе гексан–ТГФ, 3:1.

1-(2-Бromo-1,1-дифторо-2-хлороэтокси)-2-пентин (VI). К смеси 6 г порошкообразного гидроксида калия и 0.9 г дибензо-18-краун-эфира в 60 мл абсолютного бензола при перемешивании прибавляли по каплям смесь 15 мл фторотана (V) и 6 г ацетиленового спирта (III). Перемешивали 1 ч, затем поднимали температуру до 60°C и выдерживали смесь при этой температуре 15–20 мин. Охлаждали, отфильтровывали выпавший осадок. Растворитель отгоняли. Остаток фракционировали в вакууме. Собирали фракцию от $95-105^\circ\text{C}$ (20 мм рт.ст.). Продукт тщательно отмывали водой. Экстрагировали гексаном. Сушили MgSO_4 . После отгонки растворителя остаток перегоняли в вакууме. Температура кипения алкина (VI) $100-103^\circ\text{C}$, выход 67.8%, n_D^{20} 1.4572. ИК спектр (ν , см^{-1}): 2258 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 2860–3010 (CH). Спектр ПМР (δ , м.д., CD_2Cl_2 , ГМДС): 1.080 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{H,H}}$ 7.4 Гц), 2.195 т.кв (2H, CH_2-CH_3 , $^3J_{\text{H,H}}$ 7.4 Гц, $^5J_{\text{H,H}}$ 2.2 Гц), 4.553 т (2H, CH_2O , $^5J_{\text{H,H}}$ 2.2 Гц), 5.751 т (1H, CHClBr , $^3J_{\text{H,F}}$ 5.4 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д., CD_2Cl_2 , CF_3Cl): -82.46 д (2F, CF_2 , $^3J_{\text{H,F}}$ 5.4 Гц). Найдено, %: C 31.58; H 2.99. $\text{C}_7\text{H}_8\text{BrClF}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 32.15; H 3.08.

3-(2-Бromo-1,1-дифторо-2-хлороэтокси)-1-фенил-1-пропин (VII). К суспензии 2.8 г хлорида бензилтриметиламмония в 20 мл бензола и 10 мл 40%-ного раствора гидроксида калия прибавили по каплям при размешивании смесь 2 г фенилпропаргилового спирта (IV) в 10 мл фторо-

тана (туры, экстра сушил 3.4 г ИК сп м.д., 5.4 Г м.д., С 42 3-1 К сусп 20%-н по каплю ную см подкис (5x1С отгоня. 66-6 (С≡С) ГМДС 2.4 Г относ. Н 1.0 5-(Получа (IX) г Очища. 93-96 (С≡С) ГМДС) 2.274 CH_2O , ^{19}F (δ %: С 1-((XII) прибав при 60 сушил 1.99 ИК спе (CH) 4.01 (1H, C_{10}H_8 1,1 кано 39-4 (С=О (3H, 20.8 (1H, C_{10}H_8

(V). Смесь нагревали 15 ч при 80°C, охлаждали до комнатной температуры, вылили на лед, подкисляли 2N H₂SO₄ до pH 3–4. Органический слой экстрагировали эфиром (3×25 мл), отмывали водой до нейтральной реакции, сушили MgSO₄. Растворитель отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Выход 3.4 г (69.4%), т. кип. 119–120°C (0.06 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5392. ИК спектр (ν , см⁻¹): 2245 (C≡C), 2890–3110 (CH). Спектр ПМР (δ , м. д., CD₂Cl₂, ГМДС): 4.773 с (2H, CH₂O), 5.756 т (1H, CHClBr, ³J_{H,F} 5.4 Гц), 7.38, 7.27, 7.28 (o-H, m-H, p-H, C₆H₅). Спектр ЯМР ¹⁹F (δ , м. д., CD₂Cl₂, CF₃Cl): -82.47 д (2F, CF₂, ⁴J_{H,F} 5.9 Гц). Найдено, %: C 42.50; H 2.55. C₁₁H₈BrClF₂O. Вычислено, %: C 42.66; H 2.6.

3-(2-Бromo-1,1-дифторо-2-хлороэтокси)-1-пропин (X). К суспензии 93 г хлорида бензилтриметиламмония в 300 мл бензола и 120 мл 20%-ного гидроксида натрия при интенсивном перемешивании прибавляли по каплям раствор 28 г пропаргилового спирта в 120 г фторотана. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при 20°C и 10 ч при 80°C, выливали на лед, подкисляли 2N H₂SO₄ до pH 3–4. Органический слой экстрагировали эфиром (5×100 мл), тщательно промывали водой, сушили MgSO₄. Растворитель отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Выход 50.6 г (43.4%), т. кип. 66–67°C (15 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4464. ИК спектр (ν , см⁻¹): 2145 (C≡C), 2965, 3018 (CH), 3315 (C≡CH). Спектр ПМР (δ , м. д., CD₂Cl₂, ГМДС): 2.59 т (1H, ≡CH, ⁴J_{H,H} 2.4 Гц), 4.57 д (2H, CH₂, ⁴J_{H,H} 2.4 Гц), 5.75 т (1H, CF₂, ²J_{H,F} 5.4 Гц). ЯМР ¹⁹F (δ , м. д., CD₂Cl₂, относ. CFCl₃): -82.60 д (2F, CF₂, ⁴J_{H,F} 5.2 Гц). Найдено, %: C 25.50; H 1.60. C₅H₄BrClF₂O. Вычислено, %: C 25.72; H 1.73.

5-(2-Бromo-1,1-дифторо-2-хлороэтокси)-1-пентин (XI). Получали аналогично соединению (VI) из фторотана и 2 г ацетиленового спирта (IX) нагреванием в бензоле в присутствии 0.3 г дибензо-18-краун-6-эфира. Очищали двухкратной перегонкой в вакууме. Выход 2.9 г (47%), т. кип. 93–96°C (20 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4528. ИК спектр (ν , см⁻¹): 2130 (C≡C), 2860–3010 (CH), 3318 (C≡CH). Спектр ПМР (δ , м. д., CD₂Cl₂, ГМДС): 1.893 м (2H, CH₂), 1.964 т (1H, HC≡, ⁴J_{H,H} 2.6 Гц), 2.274 д.т (2H, CH₂C≡, ³J_{H,H} 6.6 Гц), ⁴J_{H,H} 2.6 Гц), 4.029 т (2H, CH₂O, ³J_{H,H} 6.2 Гц), 5.740 т (1H, CHClBr, ³J_{H,F} 5.2 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F (δ , м. д., CD₂Cl₂, CFCl₃): -82.46 д (2F, CF₂, ³J_{H,F} 5.2 Гц). Найдено, %: C 32.10; H 2.95. C₇H₈BrClF₂O. Вычислено, %: C 32.15; H 3.08.

1-(1,1,7-Тригидрододекафторогептокси)-2-пропанон (XII). К смеси из 0.62 г HgO, 1 мл конц. H₂SO₄ и 23.5 мл H₂O при 60°C прибавляли по каплям 3 г алкина (I). После образования осадка нагревали 1 ч при 60°C. Экстрагировали эфиром, промывали водой до нейтральной реакции, сушили MgSO₄, отгоняли растворитель. Остаток перегоняли в вакууме. Выход 1.99 г (63.5%), т. кип. 90–91°C (0.07 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.3368. ИК спектр (ν , см⁻¹): 1620, 1740 (C=O), 1140, 1205 (CF), 2860–3040 (CH). Спектр ПМР (δ , м. д., CD₂Cl₂, ГМДС): 2.059 с (3H, CH₃), 4.013 т (2H, CH₂CF₂, ³J_{H,F} 14.0 Гц), 4.172 с (2H, CH₂O), 6.072 т.т (1H, CHF₂, ²J_{H,F} 51.8 Гц, ³J_{H,F} 5.2 Гц). Найдено, %: C 30.92; H 2.06. C₁₀H₈F₁₂O₂. Вычислено, %: C 30.95; H 2.08.

1,1,1,3,3,4,10-Гептагидро-4-гидроксидодекафторо-2-деканон (XIII). Получен аналогично кетону (XII) за 3 ч при 60°C, т. пл. 39–40°C (из гексана). ИК спектр (ν , см⁻¹): 1150, 1210 (CF), 1735 (C=O), 3420–3510 (OH). Спектр ПМР (δ , м. д., ДМСO-d₆): 2.118 с (3H, CH₃), 2.748 д (2H, CH₂, ³J_{H,H} 6.2 Гц), 4.548 д.т (1H, CH, ³J_{H,F} 20.8 Гц, ³J_{H,H} 6.2 Гц), 6.339 д (1H, OH, ³J_{H,H} 7.2 Гц), 7.122 т.т (1H, HCF₂, ²J_{H,F} 50.0 Гц, ³J_{H,F} 5.4 Гц). Найдено, %: C 30.72; H 2.10. C₁₀H₈F₁₂O₂. Вычислено, %: C 30.95; H 2.08.

1-(2-Бромо-1,1-дифторо-2-хлороэтокси)-пропанон-2 (XIV). Получен аналогично кетону (XII) из 6.5 г алкина (X). Выход 2 г (30.76%), т. кип. 90–91°C (20 мм рт.ст.), n_D^{20} 1.4450. ИК спектр (ν , см⁻¹): 1720, 1750 (C=O), 2950, 3015 (CH). Спектр ПМР (δ , м.д., CD₂Cl₂, ГМДС): 2.17 с (3H, CH₃), 4.42 с (2H, CH₂), 5.85 т (1H, CHClBr, ³J_{H,F} 5.2 Гц). Найдено, %: C 23.79; H 2.54. C₅H₆BrClF₂O₂. Вычислено, %: C 23.88; H 2.41.

2,4-Динитрофенилгидразон 1-(1,1,7-тригидрододекафторогептоксидо)-2-пропанона (XV). Получен из кетона (XII) и реактива Бреда, т. пл. 54–55°C (из гексана). ИК спектр (ν , см⁻¹): 1140, 1195 (CF), 1530, 1555 (NO₂), 1610, 1635 (C=N), 3330 (NH). Спектр ПМР (δ , м.д., CD₂Cl₂, ГМДС): 2.026 с (3H, CH₃), 4.17 т (2H, CH₂CF₂, ³J_{H,F} 14.0 Гц), 4.329 с (2H, CH₂-C=), 7.144 т.т (1H, HCF₂, ²J_{H,F} 49.4 Гц, ³J_{H,F} 5.2 Гц), 8.36, 7.80, 8.83 (6-Н, 5-Н, 3-Н-C₆H₃). Найдено, %: C 33.21; H 2.12; N 9.62. C₁₆H₁₂F₁₂N₄O₅. Вычислено, %: C 33.82; H 2.13; N 9.86.

2,4-Динитрофенилгидразон 1,1,1,3,3,4,10-гептагидро-4-гидроксидодекафторо-2-деканона (XVI). Получен аналогично (XV) из кетона (XIII), т. пл. 120–123°C (из гексана). ИК спектр (ν , см⁻¹): 1140, 1190 (CF), 1520 (NO₂), 1610, 1630 (C=N), 3330 (NH). Спектр ПМР (δ , м.д., ДМСО-d₆, ГМДС): 2.030 с (3H, CH₃), 2.229 м (2H, CH₂C=), 6.931 м (1H, OH), 7.141 т.т (1H, HCF₂, ²J_{H,F} 50.2 Гц, ³J_{H,F} 5.4 Гц), 7.97, 8.41, 8.83 (6-Н, 5-Н, 3-Н-C₆H₃), 10.99 с (1H, NH). Найдено, %: C 33.01; H 1.71; N 9.79. C₁₆H₁₂F₁₂N₄O₅. Вычислено, %: C 33.82; H 2.13; N 9.86.

2,4-Динитрофенилгидразон 1-(2-бромо-1,1-дифторо-2-хлороэтокси)-2-пропанона (XVII). Получен аналогично гидразону (XV), т. пл. 110–111°C (из гексана). Спектр ПМР (δ , м.д., ДМСО-d₆, ГМДС): 2.11 с (3H, CH₃), 4.75 с (2H, CH₂), 6.93 т (1H, CF₂CH, ³J_{H,F} 5.5 Гц), 7.90 м, 8.42 м, 8.86 д (6-Н, 5-Н, 3-Н-C₆H₃), 10.83 с (1H, NH). Найдено, %: C 30.47; H 2.22; N 13.04. C₁₁H₁₀BrClF₂N₄O₅. Вычислено, %: C 30.61; H 2.34; N 12.98.

1,1,1,3,4,10-Гексагидрододекафторо-3-децен-2-он (XVIII). Смесь 6 г алкина (II) и 12 мл конц. H₂SO₄ выдерживали 10 мин при 0°C, затем выливали на лед и экстрагировали эфиром, сушили MgSO₄. После отгонки растворителя остаток перегоняли в вакууме. Выход 3.6 г (61%), т. кип. 39–40°C (0.03 мм рт.ст.), n_D^{23} 1.3482. ИК спектр (ν , см⁻¹): 1150, 1220 (CF), 1680 (CH=CH), 1725 (C=O), 3040, 3090 (CH). Спектр ПМР (δ , м.д., CD₂Cl₂, ГМДС): 2.295 с (3H, CH₃), 6.071 т.т (1H, HCF₂, ²J_{H,F} 51.6 Гц, ³J_{H,F} 5.2 Гц), 6.541–6.740 м (2H, CH=CH). Найдено, %: C 32.25; H 1.62. C₁₀H₆F₁₂O. Вычислено, %: C 32.54; H 1.63.

14-(2-Бромо-1,1-дифторо-2-хлороэтокси)-10,12-тетрадекандиновая кислота (XIX). В реакционную смесь 5 г алкина (X) в 50 мл этанола, 2.5 г бутиламина, 0.08 г Cu₂Cl₂, 0.16 г гидрохлорида гидроксилламина прибавляли при размешивании 5.59 г 11-бромо-10-ундециновой кислоты в 40 мл ТГФ. При появлении зеленой окраски добавляли кристаллик гидрохлорида гидроксилламина. После окончания реакции, через 4–5 ч, растворитель отгоняли в вакууме, остаток разбавляли водой и подкисляли 2N H₂SO₄ до pH 2–3, экстрагировали эфиром. Промывали водой до нейтральной реакции, сушили MgSO₄. После отгонки растворителя остаток дважды перекристаллизовывали из пентана. Выход 5.8 г (72.5%), т. пл. 43–44°C. ИК спектр (ν , см⁻¹): 1160, 1230 (CF), 1720 (C=O), 2270 (C≡C), 2860, 2940 (CH). Спектр ПМР (δ , м.д., CD₂Cl₂, ГМДС): 1.257 м (8H, C^{4–7}H₂), 1.514 кв (4H, C³H₂, C⁸H₂), 2.244 т (2H, C⁹H₂, ³J_{H,H}

7.4
(1H
H 5

[1] F
F
[2] F
E
[3] E
A
[4] F
C
[5] A

И

П

4 Гц), 2.28 т (2H, C²H₂, ³J_{H,H} 7.4 Гц), 4.623 с (2H, C¹⁴H₂), 5.750 т (1H, CHCF₂, ³J_{H,F} 5.4 Гц), 9.56 с (1H, COOH). Найдено, %: С 47.29; Н 5.10. С₁₆H₂₀BrClF₂O₃. Вычислено, %: С 47.09; Н 4.81.

Список литературы

- [1] Hanzawa Y., Jhazawa K., Kon A., Aoki H., Kobayashi Y. // Tetrahedron Lett. 1987. Vol. 28. N 6. P. 659-662.
- [2] Радченко О.А., Прошакова Е.В., Котлинская А.Н., Ильченко А.Я. // ЖОрХ. 1991. Т. 27. Вып. 7. С. 1463-1473.
- [3] Бутович И.А., Кухарь В.П., Бридня В.П., Радченко О.А., Котлинская А.Н. // Докл. АН УССР. 1989. № 5. С. 55-58.
- [4] Герус И.И., Количева М.Т., Ягупольский Ю.Л., Кухарь В.П. // ЖОрХ. 1989. Т. 25. Вып. 9. С. 2020-2021.
- [5] Караев С.Ф., Джафаров Д.С., Аскеров М.Э. // ЖОрХ. 1980. Т. 16. Вып. 5. С. 928-933.

Институт органической химии Академии наук Украины. Киев

Поступило 20 XI 1991