



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2002105506/04, 08.08.2000**

(24) Дата начала действия патента: **08.08.2000**

(30) Приоритет: **10.08.1999 US 09/371,181**

(43) Дата публикации заявки: **20.12.2003**

(45) Опубликовано: **20.03.2005 Бюл. № 8**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **EP 0306996 A, 15.03.1989. SU 482041 A3, 25.08.1975.**

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: **11.03.2002**

(86) Заявка РСТ:
EP 00/07710 (08.08.2000)

(87) Публикация РСТ:
WO 01/10806 (15.02.2001)

Адрес для переписки:
101000, Москва, М.Златоустинский пер., 10, кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", И.А.Веселицкой

(72) Автор(ы):

Кевин КОППОЛА (US)

(73) Патентообладатель(ли):

ЗИНГЕНТА ПАРТИСИПЕЙШНС АГ (CH)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЦИЛИРОВАННЫХ 1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения ацилированных 1,3-дикарбонильных соединений, используемых в качестве агрохимикатов или промежуточных продуктов для производства агрохимикатов. Описано также получение соответствующих таутомерных форм

ацилированных 1,3-дикарбонильных соединений. Способ заключается в перегруппировке соответствующего сложного енольного эфира, причем эту перегруппировку проводят в присутствии азиды щелочного металла. Способ позволяет устранить потребность в дорогостоящих выделениях катализатора/реагента и системах обработки отходов. 6 з.п. ф-лы.

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 248 347** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07 C 67/333, 69/757, 69/76,
205/61**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2002105506/04, 08.08.2000**

(24) Effective date for property rights: **08.08.2000**

(30) Priority: **10.08.1999 US 09/371,181**

(43) Application published: **20.12.2003**

(45) Date of publication: **20.03.2005 Bull. 8**

(85) Commencement of national phase: **11.03.2002**

(86) PCT application:
EP 00/07710 (08.08.2000)

(87) PCT publication:
WO 01/10806 (15.02.2001)

Mail address:
**101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., 10, kv.15,
"EVROMARKPAT", I.A.Veselitskoj**

(72) Inventor(s):
Kevin KOPPOLA (US)

(73) Proprietor(s):
ZINGENTA PARTISPEJShNS AG (CH)

(54) **METHOD FOR PREPARING ACYLATED 1,3-DICARBONYLIC COMPOUNDS**

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, chemical technology.

SUBSTANCE: invention relates to the improved method for preparing acylated 1,3-dicarbonylic compounds used as agrochemicals or intermediate products in manufacturing agrochemicals. Also, invention describes a method for preparing tautomeric forms of acylated 1,3-dicarbonylic compounds. Method

involves the arrangement reaction of the corresponding enol ester and this rearrangement reaction is carried out in the presence of alkaline metal azide. Method provides eliminating the requirement in expensive isolating process of catalyst/reagent in systems for waste treatment.

EFFECT: improved preparing method.
7 cl, 3 ex

RU
2 2 4 8 3 4 7
C 2

RU
2 2 4 8 3 4 7
C 2

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения ацилированных 1,3-дикарбонильных соединений перегруппировкой соответствующих сложных енольных эфиров. Изобретение относится также к получению соответствующих таутомерных форм ацилированных 1,3-дикарбонильных соединений.

Предпосылки создания изобретения

Перегруппировка некоторых сложных енольных эфиров, в результате которой образуются ацилированные 1,3-дикарбонильные соединения, описана в патентной и журнальной литературе, где представлены некоторые типы катализаторов, упрощающих проведение реакции перегруппировки. Некоторые из описанных катализаторов представляют собой двухмолярный хлорид алюминия, 4-диметиламинопиридин, производные аминопиридинов, производные хлорид алюминия, 4-диметиламинопиридин, производные аминопиридинов, производные N-алкилимидазолов, плавленный ацетат натрия, кислоты Льюиса и источники цианида (см. патент US 4695673, приведенные и

Краткое изложение сущности изобретения

Было установлено, что для содействия процессу перегруппировки сложных енольных эфиров в соответствующее ацилированное 1,3-дикарбонильное соединение и/или соответствующие таутомерные формы ацилированного 1,3-дикарбонильного соединения (в дальнейшем ссылку на ацилированные "1,3-дикарбонильные соединения" или другие аналогичные ключевые термины, такие как "производные циклогександиона" и т.д., во всех случаях, если не указано иное, следует рассматривать, как охватывающую таутомерные формы, когда это уместно) можно применять азидный катализатор/реагент. Сами ацилированные 1,3-дикарбонильные соединения, получаемые по описанному ниже способу, могут быть использованы как агрохимикаты (например, как пестициды, в частности гербициды, и т.д.) или могут быть использованы как промежуточные продукты при получении эффективных агрохимикатов. Перед ранее используемыми катализаторами применяемая по настоящему изобретению система азидный катализатор/реагент обладает преимуществами. Катализаторы, такие как диметиламинопиридин, необходимо выделять. Цианидные катализаторы и реагенты образуют цианид водорода, который загрязняет технологические материалы. Преимущество предлагаемых по настоящему изобретению азидных катализаторов и реагентов состоит в том, что при подкислении они образуют гидрозойную кислоту, которая разлагается до азота. Выполнение настоящего изобретения позволяет устранить потребность в дорогостоящих в определенной степени выделении катализатора/реагента и системах обработки отходов, с которыми до их пор было связано получение ацилированных 1,3-дикарбонильных соединений.

Подробное описание изобретения

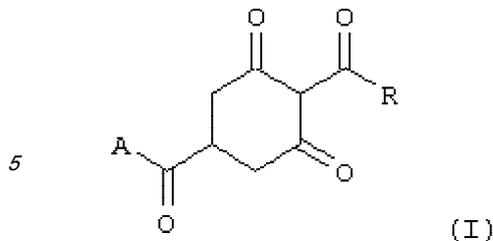
Одним из объектов изобретения является способ получения ацилированных циклических 1,3-дикарбонильных соединений или их таутомеров, включающий стадию перегруппировки соответствующего сложного енольного эфира, на которой эту перегруппировку проводят в присутствии азиды щелочного металла, соединениями, которые служат исходными материалами для осуществления предлагаемого способа, являются 0-ациленольные эфиры 1,3-циклогександионов.

Другим объектом изобретения является способ, в котором перегруппировку проводят в присутствии либо

(а) каталитически эффективного количества азиды щелочного металла и молярного избытка (в отношении сложного енольного эфира) основания, либо

(б) стехиометрического количества (в отношении сложного енольного эфира) азиды щелочного металла и каталитически эффективного количества межфазного катализатора.

Кроме того, объектом изобретения является способ получения соединений формулы I:



и их таутомеров, в которой

10 R обозначает C_1 - C_{10} алкильную, C_3 - C_6 циклоалкильную или фенильную группу, в которой фенильное кольцо не замещено или замещено одной-тремя группами, выбранными из ряда, включающего атом галогена, C_1 - C_4 алкил, C_1 - C_4 алкокси, C_1 - C_4 галоалкил, нитро- и цианогруппы;

A обозначает радикал $-OR_2$, $-SR_2$ или $-NR_3R_4$;

15 R_2 , R_3 и R_4 каждый независимо обозначает водородный атом, C_1 - C_6 алкил, C_1 - C_6 галоалкил, C_2 - C_{10} алкоксиалкил, C_2 - C_{10} алкилтиоалкил; C_3 - C_6 алкенил, который не замещен или замещен атомом галогена, C_1 - C_4 алкокси или C_1 - C_4 алкилтио; C_3 - C_6 алкинил; фенил, C_6 - C_{20} алкиларил или C_6 - C_{20} аралкил, где фенильное кольцо не замещено или замещено одной-тремя группами, выбранными из ряда, включающего атом галогена, C_1 - C_4 алкил, C_1 - C_4 алкокси, C_1 - C_4 галоалкил, нитро- и цианогруппы; или

20 R_3 и R_4 вместе с азотным атомом, с которым они связаны, образуют 5- или 6-членную гетероциклическую кольцевую систему, которая может содержать в кольце дополнительный атом кислорода или серы; и их солей, включающий стадию перегруппировки соответствующего сложного енольного эфира, на которой перегруппировку проводят в присутствии азиды щелочного металла.

25 В вышеприведенных определениях значений алкильные радикалы включают как прямоцепочечные, так и разветвленные радикалы, например метил, этил, пропил, изопропил, бутил, изобутил, втор-бутил, трет-бутил, а также все стереоизомеры радикалов с еще большим углеродным числом. Алкенилы и алкинилы также включают прямоцепочечные и разветвленные радикалы, например винил, аллил, метиллил, бутенил, метилбутенил и диметилбутенил, этинил, пропилил, бутинил, метилбутинил и диметилбутинил, а также все стереоизомеры радикалов с еще большим углеродным числом.

Понятием "циклоалкил" обозначают группу, которая охватывает циклопропил, циклобутил, циклопентил и циклогексил.

35 Понятием "арил" обозначают либо негетероароматическую кольцевую систему, либо гетероароматическую кольцевую систему. Под "алкиларилом" подразумевают арильную группу, замещенную одной или несколькими алкильными группами. Под "аралкилом" подразумевают алкильную группу, замещенную одной или несколькими арильными группами.

40 Атомом галогена обозначают атом фтора, хлора, брома или иода.

5- или 6-членные гетероциклические кольцевые системы $-NR_3R_4$, которые могут содержать в кольце дополнительный атом кислорода или серы, охватывают ароматические и неароматические кольцевые системы, включающие, например, пиррол, пирролидин, пиридин, пиперидин, морфолин и тио-морфолин. Эти кольца могут быть также замещены, например, одной-тремя группами, выбранными из ряда, включающего атом галогена, C_1 - C_4 алкил, C_1 - C_4 алкокси, C_1 - C_4 галоалкил, нитро- и цианогруппы.

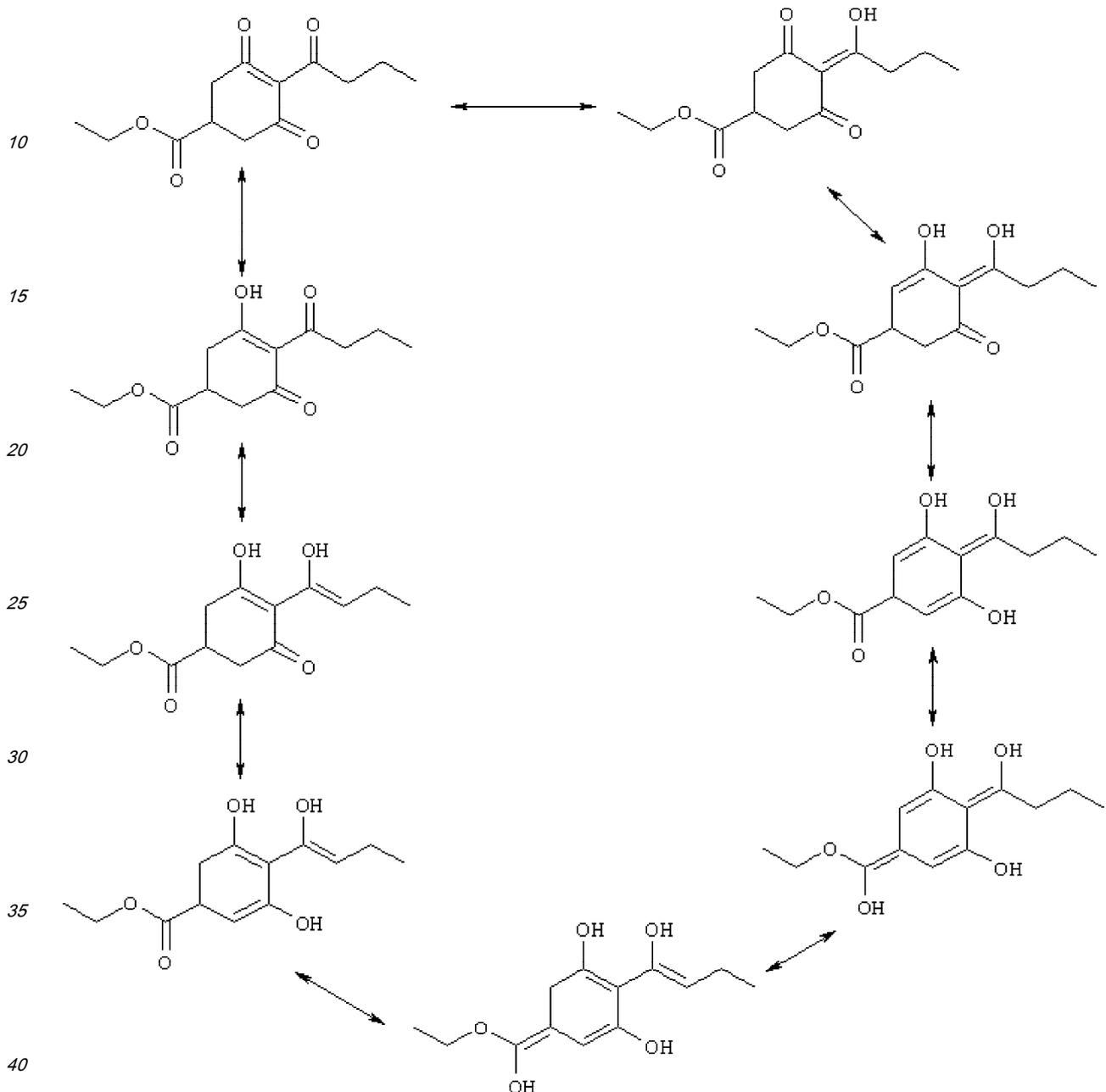
Циклогександионовые производные формулы I обладают хорошими гербицидными свойствами и свойствами регулирования роста растений.

50 Таутомерией является разновидность изомерии, в которой в результате миграции водородного атома образуются две или большее число структур, называемых таутомерами. Циклогександионовые производные формулы I могут быть получены в различных таутомерных формах. Так, например, метил-4-пропаноил-3,5-циклогександион-1-карбоксилат может быть получен в таутомерной

форме в виде метил-4-(пропил-1-гидроксиметилиден)-3,5-циклогександион-1-карбоксилата, равно как и в других таутомерных формах (см., например приведенную ниже схему таутомерии).

Схема таутомерии

5



Используемые при осуществлении предлагаемого способа получения циклогександионов формулы I азиды щелочных металлов включают, например азид лития, азид натрия, азид калия и азид цезия. Азид щелочного металла может выполнять функцию
 45 либо только катализатора, либо, кроме того, основного реагента. Когда азид щелочного металла выполняет функцию катализатора, необходимо использовать дополнительный основной реагент. Азид щелочного металла можно также применять в таких количествах, которых достаточно для дополнительного выполнения им функций основного реагента в этом способе. В любом случае для повышения реакционной способности азид щелочного
 50 металла как катализатора/основания может быть использован межфазный катализатор. Следует полагать, что в определенных условиях может происходить катионообмен, вследствие чего фактическим каталитическим или азидным компонентом как реагентом, который содействует протеканию реакции перегруппировки, служит азид с другим

противокатионом.

Объем представленного в настоящем описании изобретения не следует истолковывать как ограниченный какими-либо конкретными положениями химической теории, связанными с комплексобразованием, приведением в равновесие, взаимодействием или
5 кислотно-основной химией компонентов, используемых для получения конечного продукта.

Приемлемые межфазные катализаторы, которые можно применять при осуществлении предлагаемого способа, включают комплексообразователи, которые солюбилизируют катионы в неполярных растворителях (например, краун-эфиры, такие как 18-краун-6). Межфазные катализаторы можно применять для повышения скорости реакции
10 перегруппировки или для уменьшения каким-либо другим образом сообщаемой энергии или количества реагентов, необходимого для доведения реакции до ее завершения. То, какой межфазный катализатор применяют, обычно зависит от анализа затрат/выгод для данных обстоятельств и целевых планируемых параметров технологического процесса (например, систем растворителей, температуры, продолжительности реакции и т.д.).

Предпочтительное количество азида щелочного металла, используемого в качестве катализатора в процессе, находится в интервале от примерно 5 до 20 мол.% в пересчете на сложный енольный эфир. Однако азид щелочного металла можно применять и в большем количестве, в частности когда азид выполняет функцию основного реагента.

Способ перегруппировки по настоящему изобретению можно осуществлять в среде
20 системы растворителей. Подходящими растворителями для перегруппировки соответствующего сложного енольного эфира в циклогексан-дионы формулы I являются, например, толуол, ДМФ, ацетон, ацетонитрил и другие аналогичные растворительные системы. В зависимости от того, используют ли межфазный катализатор, диапазон растворительной системы можно расширить, включив в нее другие обычные растворители.

Приемлемыми основаниями, которые могут быть использованы в процессе, являются органические основания. Предпочтительные органические основания включают алкиламины, такие как триалкиламины или другие функционально эквивалентные основания. В соответствующих условиях может, например, возникнуть необходимость использовать в качестве такого основного реагента или другого аналогичного основного
30 реагента аммиак или гидроксид аммония. К предпочтительным триалкиламинам относятся три(низший алкил)амины, соответственно три(низш.)алкиламины, которые содержат от 1 до 6, предпочтительно от 1 до 4 углеродных атомов на алкильную группу. Особенно предпочтительным амином является триэтиламин. Кроме того, важно отметить, что в качестве подходящих основных реагентов могут быть также использованы азиды
35 щелочных металлов или другие соли.

Основание применяют в количестве от примерно 1 до примерно 4 моль на моль сложного енольного эфира, предпочтительно от 1 до 2 моль на моль сложного енольного эфира.

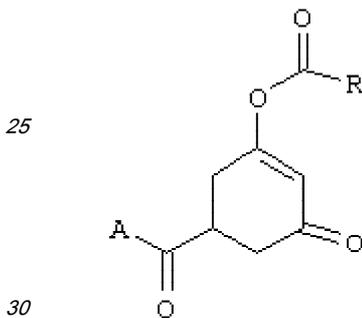
Температуру, при которой проводят процесс, обычно в определенной степени
40 ограничивает используемая растворительная система, если только перегруппировку не проводят в условиях повышенного давления. Обычно приемлемые для перегруппировки температурные условия составляют от примерно 20 до примерно 75 °C. В зависимости от используемых катализаторов и планируемых технологических параметров продолжительность реакции может быть небольшой (т.е. порядка минут) или может быть
45 значительной (порядка дней). Время реакции в периодическом процессе, проводимом при комнатной температуре, как правило составляет от 1 до 24 ч. Для предотвращения эффектов нежелательных побочных реакций и разложения реагентов или катализатора могут быть предпочтительными более короткая продолжительность реакции и пониженная
реакционная температура.

Выход продукта в процессе можно повысить соблюдением практически безводных
50 условий, позволяющих избежать омыления сложного енольного эфира. В предпочтительном варианте перегруппировку сложного енольного эфира проводят в отсутствии воды.

Под "практически безводными условиями" подразумевают условия, достаточные для реакции перегруппировки сложного енольного эфира до соответствующего циклогександиона формулы I без нежелательного снижения эффективности процесса, одновременно принимая во внимание расходы и выгоды, связанные с получением соответствующих реагентов и с конструкцией реактора.

Циклические енольные сложноэфирные исходные материалы, которые могут быть использованы при выполнении изобретения, включают те, что описаны в US 4693745 и 4695673, которые в полном объеме включены в настоящее описание в качестве ссылок. Эти енольные сложноэфирные исходные материалы могут быть приготовлены по известным методам или могут быть получены каким-либо иным путем с использованием обычных знаний химии и соответствующих технически доступных основных исходных материалов [например, метилацетоацетата; см. работу Yoshimoto и др. CHEMTECH (1989), 19(7), с. 431-4] [см. US 4693745 и 4695673]. Азиды щелочных металлов как катализаторы/реагенты, основные реагенты и межфазные катализаторы технически доступны, могут быть приготовлены по известным методам или могут быть получены каким-либо иным путем с использованием обычных знаний химии. Так, например, азид натрия представляет собой технически доступный азидный катализатор/реагент. Аналогичным образом технически доступным межфазным катализатором является 18-краун-6.

Предпочтительные енольные сложноэфирные исходные материалы, используемые при выполнении настоящего изобретения, отвечают формуле II:

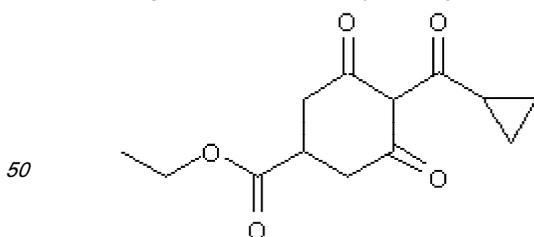


в которой переменные фрагменты имеют такие же значения, как указанные выше в описании формулы I. Также подходящими исходными материалами являются соли, стереоизомеры и таутомеры соединений формулы II. Соли соединений формулы II могут быть получены обработкой соединений формулы II соответствующим основанием. Предпочтительными из приемлемых для получения таких солей основаниями являются гидроксиды щелочных металлов, гидроксиды щелочно-земельных металлов, гидроксиды железа, меди, никеля и цинка, а также аммиак, четвертичные C₁-C₄алкиламмониевые и C₁-C₄гидроксиалкиламмониевые основания.

Некоторые конкретные отличительные признаки изобретения дополнительно иллюстрируют следующие примеры, которые приведены не с целью ограничения его объема. Во всех случаях, если не указано иное, в описании и формуле изобретения температура приведена в градусах Цельсия.

Пример 1

Получение этил-2-циклопропаноил-1.3-циклогександион-5-карбоксилата

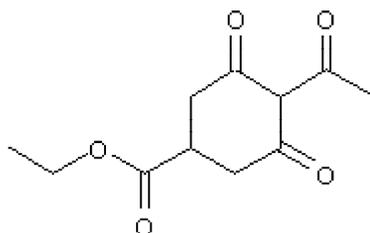


25 г (0,1 моль) соответствующего 0-ациленольного эфира (может быть получен

0-ацилированием этил-1,3-циклогександион-5-карбоксилата циклопропаноилхлоридом), 13,4 г (0,13 моль) триэтиламина, 2 г (0,02 моль) диметилформамида, 3,5 г (0,04 моль) толуола и 0,65 г (0,01 моль) азида натрия загружают в 200-миллилитровую круглодонную колбу. Эту колбу оборудуют обратным холодильником с водяным охлаждением и мешалкой. Колбу выдерживают на масляной бане при 55 °С в течение 3 ч. Продукт перегруппировки экстрагируют в виде соли ТЭА с последующим подкислением соляной кислотой в присутствии толуола. Продукт/толуольную фазу разделяют и выпариванием удаляют растворитель с получением в виде сырого масла 17,6 г этил-2-циклопропаноил-1,3-циклогександион-5-карбоксилата (выход сырого продукта в виде вязкого масла: 70%).

Пример 2

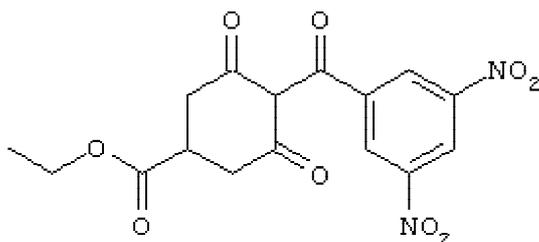
Получение этил-2-ацето-1,3-циклогександион-5-карбоксилата



В круглодонную колбу загружают 15 г (0,066 моль) соответствующего 0-ациленольного эфира (может быть получен ацилированием этилциклогексан-1,3-дион-5-карбоксилата ацетилхлоридом). Эту колбу оборудуют мешалкой и в нее добавляют 0,52 г (0,008 моль) азида натрия, 1,6 г ДМФ, 2,8 г толуола и 10,7 г (0,105 моль) ТЭА. Колбу выдерживают на масляной бане при 45°С, и вследствие экзотермичности реакции температура повышается до 60°С. Смесь охлаждают до 30°С и выдерживают в течение 1 ч без нагрева за счет подводимого извне тепла. Реакционную смесь вводят в 100 мл воды, водную фазу отделяют и смешивают с 20 мл толуола. Затем раствор подкисляют HCl до pH <2. Толуольную фазу отделяют, а водную кислоту подвергают обратной экстракции дихлорметаном. В роторном испарителе из объединенных экстрактов удаляют растворитель с получением в виде вязкого сырого масла 9,6 г этил-2-ацето-1,3-циклогександион-5-карбоксилата (выход продукта: 64%).

Пример 3

Получение этил-2-(3,5-динитробензоил)-1,3-циклогександион-5-карбоксилата



В круглодонную колбу загружают 15 г (0,0396 моль) соответствующего 0-ациленольного эфира (может быть получен ацилированием этилциклогексан-1,3-дион-5-карбоксилата 3,5-динитробензоилхлоридом). Эту колбу оборудуют мешалкой и в нее добавляют 0,26 г (0,004 моль) азида натрия, 1 г ДМФ, 5 г толуола и 4,2 г (0,041 моль) ТЭА. Колбу выдерживают на масляной бане при 45°С. За исчезновением исходного материала следят с помощью ГХ. После завершения реакции в реакционную смесь добавляют 48,6 мл воды и 7 г толуола с последующим охлаждением до <10°. После разделения органическую фазу однократно экстрагируют 8 мл воды. Объединенные водные экстракты дважды подвергают обратной экстракции 2 порциями по 5,4 г толуола, после чего первый водный/органический раствор вначале подкисляют аналогично примеру 2. Продукт, включающий органические фазы, объединяют и промывают бикарбонатом натрия. Органический растворитель удаляют в роторном испарителе с получением в виде вязкого сырого масла 9,6 г этил-2-(3,5-динитробензоил)-1,3-циклогександион-5-карбоксилата (выход продукта: 64%).

Синтетические превращения, описанные в вышеприведенных примерах, осуществляли в безводных или практически безводных условиях. Выходом сырого продукта в этих примерах обозначено количество выделенного материала в сравнении с теоретическим количеством, которого можно было бы добиться с использованием исходного енольного сложного эфира. ДМФ означает диметилформамид. 18-крон-6 означает 1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадекан. ТЭА означает триэтиламин.

Таким образом, очевидно, что выполнение настоящего изобретения значительно упрощает протекание процесса получения циклических 1,3-дикарбонильных соединений. Это достигается применением системы азидный катализатор/реагент в процессе перегруппировки соответствующих сложных енольных эфиров. Использование азидного катализатора/реагента упрощает обработку и очистку материалов отходов, образующихся во время процесса. Выполнение настоящего изобретения позволяет избежать расходов и образования токсичных продуктов, связанных с использованием катализаторов/реагентов цианидного типа. В приведенные пропорции, методы и материалы можно вносить изменения, не выходя при этом из объема изобретения, который определен следующей формулой изобретения.

Формула изобретения

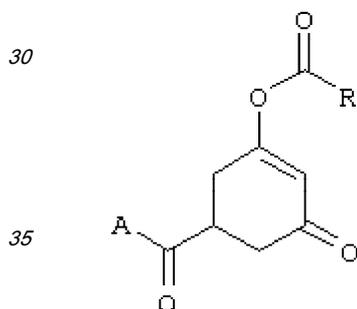
1. Способ получения ацилированного циклического 1,3-дикарбонильного соединения или его таутомеров, включающий стадию перегруппировки соответствующего сложного енольного эфира, причем эту перегруппировку проводят в присутствии азиды щелочного металла.

2. Способ по п.1, в котором перегруппировку проводят в присутствии либо

(а) каталитически эффективного количества азиды щелочного металла и основания, взятого в молярном избытке по отношению к сложному енольному эфиру, либо

(б) стехиометрического количества в отношении сложного енольного эфира азиды щелочного металла и каталитически эффективного количества межфазного катализатора.

3. Способ по п.1, в котором енольный эфир представляет собой соединение формулы



а также его соли и таутомеры, где

R обозначает C₁-C₁₀алкильную, C₃-C₆циклоалкильную или фенильную группу, в которой фенильное кольцо не замещено или замещено одной - тремя группами, выбранными из ряда, включающего атом галогена, C₁-C₄алкил, C₁-C₄алкокси, C₁-C₄галоалкил, нитро- и цианогруппы;

A обозначает радикал -OR₂, -SR₂ или -NR₃R₄;

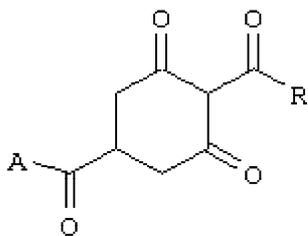
R₂, R₃ и R₄ каждый независимо обозначает водородный атом, C₁-C₆алкил, C₁-C₆галоалкил, C₂-C₁₀алкоксиалкил, C₂-C₁₀алкилтиоалкил; C₃-C₆алкенил, который не замещен или замещен атомом галогена, C₁-C₄алкокси или C₁-C₄алкилтио; C₃-C₆алкинил; фенил, C₆-C₂₀алкиларил или C₆-C₂₀аралкил, где фенильное кольцо не замещено или замещено одной-тремя группами, выбранными из ряда, включающего атом галогена, C₁-C₄алкил, C₁-C₄алкокси, C₁-C₄галоалкил, нитро- и цианогруппы; или

R₃ и R₄ вместе с азотным атомом, с которым они связаны, образуют 5- или 6-членную гетероциклическую кольцевую систему, которая может содержать в кольце дополнительный атом кислорода или серы.

4. Способ по п.1, в котором получаемые ацилированные циклические

1,3-дикарбонильные соединения представляют собой соединения формулы

5



10

а также их соли и таутомеры, где переменные заместители имеют такие же значения, как указанные выше.

5. Способ по п.1, в котором азид щелочного металла представляет собой азид натрия.

6. Способ по п.1, в котором основание представляет собой триэтиламин.

7. Способ по п.1, в котором растворитель представляет собой толуол.

15

20

25

30

35

40

45

50