

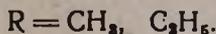
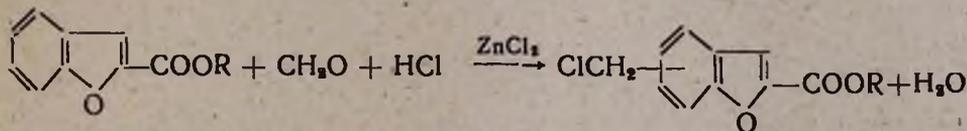
А. Л. Мнджоян и А. А. Ароян

Исследования в области производных бензофурана

Сообщение I. Хлорметилирование эфиров бензофуран-2-карбоновой кислоты и применение полученных продуктов в некоторых синтезах

Работы, проведенные по хлоралкилированию эфиров фуран-2-карбоновой кислоты [1,2,3], выявили некоторые закономерности этой реакции. Было выяснено, что хлоралкильная группа в первую очередь замещает водород в 5-ом положении фуранового кольца. В случае наличия заместителя в 5-ом положении хлоралкильная группа вступает в положение 4. 3-Хлоралкилированные производные в продуктах реакции не были обнаружены.

Представлялось интересным изучение реакции хлоралкилирования в ряду соединений с конденсированным фурановым кольцом. В качестве объекта исследования нами были выбраны эфиры бензофуран-2-карбоновой кислоты. Эти исследования дали бы возможность помимо получения некоторых, интересных с точки зрения органического синтеза соединений, выяснить, как изменяется реакционная способность фуранового и бензольного циклов в конденсированной системе. Хлорметилирование метилового и этилового эфиров бензофуран-2-карбоновой кислоты проводилось в среде хлороформа параформальдегидом и хлористым водородом, в присутствии безводного хлористого цинка.



Наилучшие выходы (около 80%) получаются при проведении реакции в пределах 30—33° температуры. Ниже этой температуры часть эфиров бензофуран-2-карбоновой кислоты остается непрореагировавшей, выше — получается большое количество высококипящей фракции.

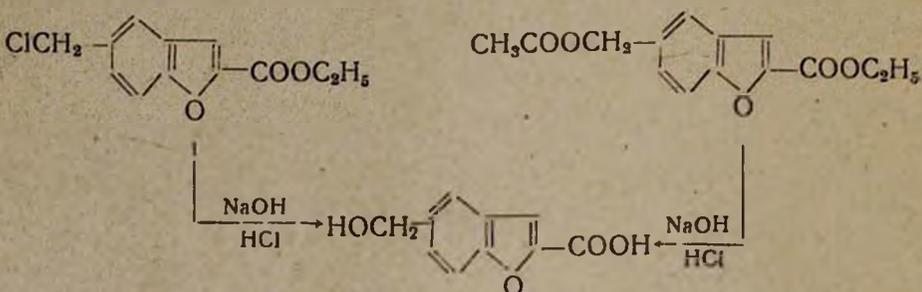
Температуры кипения хлорметильных соединений, а также температуры плавления некоторых кристаллических производных, полученных для характеристики показали, что продукты реакции представляют собой смеси изомеров. Перекристаллизацией продукта хлорметилирования этилового эфира бензофуран-2-карбоновой кислоты из абсолютного метилового спирта можно получить бесцветное кристал-

лическое вещество с т. пл. 66—67° (1). По литературным данным [4] этиловый эфир 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты, синтезированный другим способом, плавится при 65—66°.

Из фильтрата выделяется жидкость, кипящая при 158—164°/1.мм (II), которая по процентному содержанию хлора также соответствует хлорметильному производному.

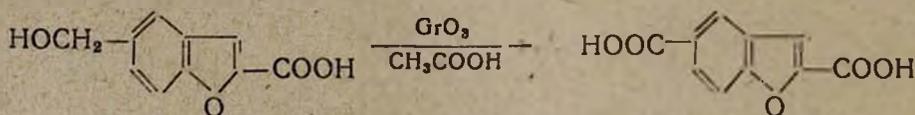
Для окончательного установления положения хлорметильной группы, кристаллический изомер с температурой плавления 66—67° подвергался следующим превращениям:

а) Гидролизом 10%-ным водным раствором едкого натра получена 5-оксиметилбензофуран-2-карбоновая кислота. Та же кислота была получена гидролизом этилового эфира 5-ацетоксиметилбензофуран-2-карбоновой кислоты.



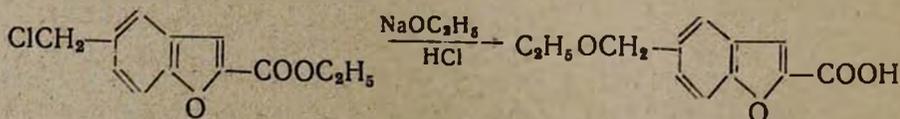
Продукт реакции плавится при 208—209°. По литературным данным [4] 5-оксиметилбензофуран-2-карбоновая кислота, синтезированная иным путем, имеет т. пл. 210°.

Окислением оксиметилбензофуран-2-карбоновой кислоты хромовым ангидридом в среде уксусной кислоты получается бензофуран-2,5-дикарбоновая кислота, которая разлагается выше 310°.



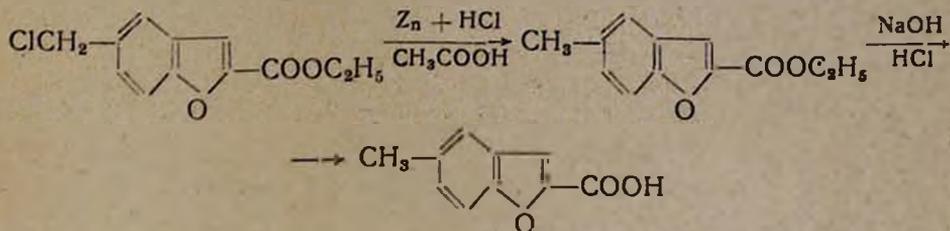
В литературе есть указание [4] о том, что бензофуран-2,5-дикарбоновая кислота до 310° не плавится.

б) Взаимодействием этилового эфира 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты с этилатом натрия получена 5-этоксиметилбензофуран-2-карбоновая кислота с т. пл. 162—163°.



По литературным данным [4] 5-этоксиметилбензофуран-2-карбоновая кислота, также синтезированная иным путем, плавится при 163—164°.

в) Восстановлением этилового эфира 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты цинковой пылью и хлористым водородом, в среде ледяной уксусной кислоты и последующим гидролизом продукта реакции, получена 5-метилбензофуран-2-карбоновая кислота с т. пл. 227—228°



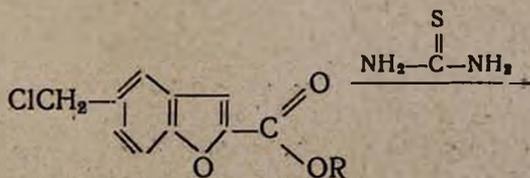
5-Метилбензофуран-2-карбоновая кислота не описана в литературе; однако точка плавления полученной нами кислоты резко отличается от точек плавления других изомерных метилбензофуран-2-карбоновых кислот [5,6,7,8]. Эти данные свидетельствуют о том, что кристаллический изомер с т. пл. 66—67°, выделенный при перекристаллизации продукта хлорметилирования этилового эфира бензофуран-2-карбоновой кислоты, является именно этиловым эфиром 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты.

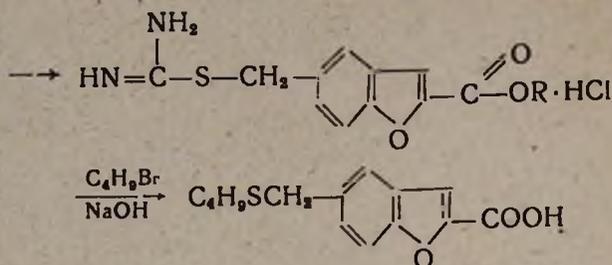
Следует отметить, что описанные выше реакции, благодаря высоким выходам могут найти применение и как препаративные методы получения указанных соединений.

Аналогичным образом, перекристаллизацией продукта хлорметилирования метилового эфира бензофуран-2-карбоновой кислоты из абсолютного метанола получается бесцветный кристаллический продукт с т. пл. 88—89° (III). Из фильтрата выделяется жидкость, кипящая при 160—167°/2 мм (IV).

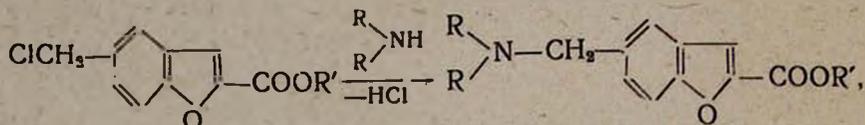
Большой интервал температур кипения жидких продуктов хлорметилирования (II) и (IV), а также температуры плавления некоторых кристаллических производных этих соединений указывают на то, что они представляют собой смесь изомеров. Окончательное установление структуры этих изомеров требует дальнейших исследований.

Метилловый и этиловый эфиры 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты являются хорошими исходными продуктами для многочисленных синтезов; поэтому помимо вышеуказанных реакций мы применили их для получения 5-бутилмеркаптометилбензофуран-2-карбоновой кислоты.





а также—эфиров диалкиламинометилбензофуран-2-карбоновых кислот



где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$; $\text{R}'=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.

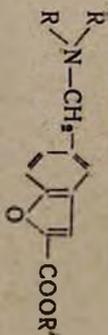
С целью исследования физиологических свойств синтезированных соединений получены их растворимые в воде соли—хлоргидраты, иодметилаты, иодэтиллаты.

Перечень полученных аминосоединений и некоторые их физико-химические свойства приведены в таблице.

Экспериментальная часть

*Этиловый эфир 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты**. В полулитровую четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, стеклянной трубкой, доходящей до дна колбы, термометром и обратным холодильником, конец которого соединен с газоотводной трубкой, помещают 95 г (0,5 моля) этилового эфира бензофуран-2-карбоновой кислоты [9], 30 г (1 моль) параформальдегида, 25 г безводного хлористого цинка и 200 мл хлороформа. Перемешивая и поддерживая температуру реакционной смеси в пределах 30—33°, пропускают быстрый ток сухого хлористого водорода. После насыщения (на что требуется 1—1,5 часа) в течение одного часа продолжают пропускать более медленный ток хлористого водорода и перемешивают при той же температуре еще 4 часа. Затем содержимое колбы вливают в делительную воронку и отделяют нижний слой раствора хлористого цинка в воде. Хлороформенный слой 2—3 раза промывают ледяной водой, высушивают над сернокислым натрием и после отгонки растворителя при уменьшенном давлении (водоструйный насос) остаток перегоняют в вакууме на сплаве Вуда, собирая фракцию,

* Продукты хлорметилирования эфиров бензофуран-2-карбоновой кислоты действуют раздражающе на слизистую оболочку и кожный покров лица и рук. Все операции, связанные с их синтезом, следует проводить в резиновых перчатках, под тягой.



R	R'	Выход в %	T, кип. в °C	Давление в мм	d_{20}^{20}	n_D^{20}	Анализ в %						T. пл. солей в °C				
							MRD		C		H		N		нодметилат	нодэтилат	хлоргидрат
							вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено			
CH ₃	CH ₃	71,2	173—175	3	1,1369	1,5650	63,20	66,93	66,93	66,90	6,49	6,53	6,00	6,29	162—63	—	179—180
C ₆ H ₅	CH ₃	77,2	171—173	2	1,0982	1,5530	72,43	76,09	68,93	66,98	7,32	7,31	5,35	5,70	130—131	—	166—169
C ₆ H ₇	CH ₃	74,0	181—183	2	1,0589	1,5410	81,67	85,87	70,52	70,98	8,01	7,97	4,84	5,06	102—104	—	149—149
C ₆ O ₆	CH ₃	75,0	205—207	3	1,0462	1,5348	80,90	94,23	71,89	71,81	8,57	8,38	4,41	4,28	—	—	—
CH ₃	C ₆ H ₅	72,5	176—177	3	1,1043	1,5535	67,82	71,69	67,99	67,91	6,83	7,02	5,66	5,92	183—186	—	181—183
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	74,1	210—211	5	1,0710	1,5440	77,05	81,12	69,80	69,79	7,68	7,70	5,09	5,02	149—150	—	156—159
C ₆ H ₇	C ₆ H ₅	73,4	203—205	4	1,0456	1,5352	98,29	90,38	71,25	71,60	8,35	8,59	4,61	4,93	—	—	152—153
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	76,7	210—212	2	1,0273	1,5295	95,53	89,55	72,47	72,57	8,82	8,68	4,22	4,11	—	—	104—106

кипящую при 170—177°/2 мм (выход 95,5 г или 80,2% теории). К отогнанному продукту прибавляют 50 мл абсолютного метилового спирта и, оставив на ночь в холодильнике, отсасывают выделившийся эфир 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты, промывают 10 мл абсолютного метанола и сушат на воздухе. Выход 58 г (48,7% теории, считая на исходный этиловый эфир бензофуран-2-карбоновой кислоты); т. пл. 66—67°

Найдено %: Cl 14,87

$C_{12}H_{11}ClO_3$. Вычислено %: Cl 14,89.

От фильтрата отгоняют метиловый спирт, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 158—164°/1 мм. Выход 31 г (26,0% теории); d_4^{20} 1,2663; n_D^{20} 1,5800.

Найдено %: Cl 14,83

$C_{12}H_{11}ClO_3$. Вычислено %: Cl 14,89.

Метиловый эфир 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты. Смесь 88 г (0,5 моля) метилового эфира бензофуран-2-карбоновой кислоты, 30 г (1 моль) параформальдегида, 25 г безводного хлористого цинка и 200 мл хлороформа хлорметилируют вышеописанным методом. После отгонки растворителя при уменьшенном давлении остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 165—172°/2 мм. Выход 89 г или 79,5%. Дважды перекристаллизованный из метанола метиловый эфир 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты плавится при 88—89°. Выход 56,5 г (50,5% теории).

Найдено %: Cl 15,96

$C_{11}H_9ClO_3$. Вычислено %: Cl 15,80.

5-Оксиметилбензофуран-2-карбоновая кислота. Смесь 23,8 г (0,1 моля) этилового эфира 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты и 100 мл 10%-ного водного раствора едкого натра при перемешивании нагревают с обратным холодильником на водяной бане в течение 3-х часов, после чего реакцию смесь подкисляют соляной кислотой, фильтруют и фильтр промывают водой. Сырой продукт плавится при 203—206°. Перекристаллизованная из 50% уксусной кислоты 5-оксиметилбензофуран-2-карбоновая кислота плавится при 208—209°. Выход 17,5 г или 91,1% теоретического количества.

Найдено %: C 62,45; H 4,22

$C_{10}H_8O_4$. Вычислено %: C 62,50; H 4,17.

5-Этоксиметилбензофуран-2-карбоновая кислота. В полулитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 150 мл абсолютного этанола и постепенно, небольшими кусочками вносят 9,2 г (0,4 г-ат.) металлического натрия. Нагревают на водяной бане до растворения натрия, затем при перемешивании из капельной воронки по каплям приливают 23,8 г (0,1 моля) этилового

эфира 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты, растворенной в 30 мл теплого абсолютного этилового спирта.

Перемешивание и нагревание на кипящей водяной бане продолжают в течение двух часов, после чего приливают 100 мл воды, нагревают еще 30 минут и, заменив обратный холодильник нисходящим, при перемешивании отгоняют этиловый спирт. Еще горячую реакционную смесь вливают в стакан, содержащий 150 мл льда и 50 мл концентрированной соляной кислоты. Выделившуюся 5-этоксиметилбензофуран-2-карбоновую кислоту отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из 35%-ной уксусной кислоты. Выход 19,5 г или 88,6% теории; т. пл. 162—163°.

Найдено %: С 65,63; Н 5,24

$C_{12}H_{12}O_4$. Вычислено %: С 65,41; Н 5,45.

Этиловый эфир 5-ацетоксиметилбензофуран-2-карбоновой кислоты. В полулитровую двухгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 23,8 г (0,1 моля) этилового эфира 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты, 12,3 г (0,15 моля) безводного уксуснокислого натрия и 150 мл ледяной уксусной кислоты. Перемешивая смесь, нагревают ее в течение 10 часов так, чтобы содержимое колбы энергично кипело. После охлаждения смесь сливают в стакан, содержащий 300 мл воды со льдом, отделяют маслянистый слой, а водный несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт присоединяют к основному продукту, затем 2 раза промывают водой, раствором углекислого натрия, снова водой и сушат над обезвоженным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 190—192°/1,5 мм. Продукт при стоянии кристаллизуется; т. пл. 42—43°. Выход 20,1 г или 76,7% теории.

Найдено %: С 64,18; Н 5,43

$C_{14}H_{14}O_6$. Вычислено %: С 64,12; Н 5,38.

Омылением этилового эфира 5-ацетоксиметилбензофуран-2-карбоновой кислоты 15%-ным водным раствором едкого натра и последующим подкислением соляной кислотой получают с 92%-ным выходом 5-оксиметилбензофуран-2-карбоновую кислоту; т. пл. 208—209°.

Бензофуран-2,5-дикарбоновая кислота. В 260 мл трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 4,8 г (0,025 моля) 5-оксиметилбензофуран-2-карбоновой кислоты, 120 мл ледяной уксусной кислоты и при перемешивании и охлаждении водой постепенно прибавляют 3 г хромового ангидрида. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 минут и содержимое колбы выливают в стакан с 500 мл воды. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50%-ного этилового спирта.

Бензофуран-2,5-дикарбоновая кислота выше 310° разлагается не плавясь.

Найдено %: С 58,13; Н 3,12
 $C_{10}H_6O_5$. Вычислено %: С 58,25; Н 2,93.

Этиловой эфира 5-метилбензофуран-2-карбоновой кислоты. В 250 мл четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с газоотводной трубкой, термометром и стеклянной трубкой, доходящей до дна колбы для ввода хлористого водорода, помещают 23,8 г (0,1 моля) этилового эфира 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты и 60 мл ледяной уксусной кислоты. При энергичном перемешивании в течение 10 минут небольшими порциями вносят 19,5 г (0,3 г-ат) цинковой пыли и в смесь пропускают ток сухого хлористого водорода с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 55—60°.

После насыщения реакционной смеси хлористым водородом, нагревают ее на водяной бане в течение 20 минут. По охлаждении содержимое колбы сливают в стакан, содержащий 150 мл воды со льдом и экстрагируют полученный продукт эфиром. Эфирный экстракт дважды промывают водой, затем раствором углекислого натрия, снова водой и сушат над обезвоженным сернистым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 139—142°/2 мм. Выход 12,5 г (61,2% теоретического количества); d_4^{20} 1,1498; n_D^{20} 1,5648; M_{R_D} найдено 57,83; вычислено 54,64.

Найдено %: С 70,89; Н 6,09
 $C_{12}H_{12}O_3$. Вычислено %: С 70,58; Н 5,92.

Аналогичным образом, с такими же примерно выходами, из продукта (II) получается соответствующее метил-производное (т. кип. 135—140°/2 мм); d_4^{20} 1,1412; n_D^{20} 1,5620.

Найдено %: С 70,68; Н 6,02
 $C_{12}H_{12}O_3$. Вычислено %: С 70,58; Н 5,92

5-Метилбензофуран-2-карбоновая кислота. Смесь 20,4 г (0,1 моля) этилового эфира 5-метилбензофуран-2-карбоновой кислоты и 100 мл 10%-ного водного раствора едкого натра при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 3-х часов. Затем содержимое колбы охлаждают и подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделившуюся 5-метилбензофуран-2-карбоновую кислоту отсасывают и перекристаллизовывают из 50% уксусной кислоты. Выход 14,6 г (83% теории); т. пл. 227—228°.

Найдено %: С 68,19; Н 5,59
 $C_{10}H_8O_3$. Вычислено %: С 68,18; Н 5,58.

Хлористоводородная S-(2-карбэтоксibenзофуран-5)-метилтиомочевина. Смесь 23,8 г (0,1 моля) этилового эфира 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты, 7,6 г (0,1 моля) тиомочевини и 50 мл абсолютного метанола нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение 4 часов. По охлаждении приливают 150 мл

абсолютного эфира и выделившийся маслообразный продукт перемешивают стеклянной палочкой до образования мелких, бесцветных кристаллов. Последние отсасывают, промывают 30 мл абсолютного эфира и сушат; т. пл. 197—198°. Выход 30,2 г или 96% теоретического количества.

Найдено %: S 10,36

$C_{13}H_{16}ClN_2O_3S$. Вычислено %: S 10,17.

Аналогично и с такими же выходами из продукта II получается соответствующее кристаллическое производное тиомочевины; т. пл. 145—150°.

Найдено %: S 10,31

$C_{13}H_{16}ClN_2O_3S$. Вычислено %: S 10,17

Хлористоводородная S-(2-карбметоксибензофуран-5)-метилтиомочевина. Синтез был осуществлён по описанному выше способу. Взято 22,4 г (0,1 моля) метилового эфира 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты, 7,6 г (0,1 моля) тиомочевины и 50 мл абсолютного метанола. Выход 29,4 г или 98% теоретического количества. Хлористоводородная S-(2-карбметоксибензофуран-5)-метилтиомочевина плавится при 213°.

Найдено %: S 10,83

$C_{12}H_{13}ClN_2O_3S$. Вычислено %: S 10,64.

Аналогично и с такими же выходами из продукта IV получается соответствующее кристаллическое производное тиомочевины; т. пл. 170—175°.

Найдено %: S 10,44

$C_{12}H_{13}ClN_2O_3S$. Вычислено %: S 10,64

5-Бутилмеркаптометилбензофуран-2-карбоновая кислота. В полулитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 31,5 г (0,1 моля) хлористоводородной S-(2-карбэтоксибензофуран-5)-метилтиомочевины, 20,5 г (0,15 моля) бромистого бутила и 50 мл этилового спирта. Содержимое колбы при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 15 минут, а затем из капельной воронки приливают 16 г (0,4 моля) едкого натра, растворенного в 250 мл 50%-ного этилового спирта. Нагревание на кипящей водяной бане и перемешивание продолжают в течение 4 часов, после чего приливают 100 мл воды и, заменив обратный холодильник нисходящим, при перемешивании отгоняют этиловый спирт.

Горячую реакционную смесь вливают в стакан, содержащий 150 г льда и 50 мл концентрированной соляной кислоты и выделившуюся 5-бутилмеркаптометилбензофуран-2-карбоновую кислоту отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из 50%-ной уксусной кислоты. Выход 22 г или 83,3% теория; т. пл. 159—160°.

Найдено %: S 12,36

$C_{14}H_{18}O_3S$. Вычислено %: S 12,12.

Алкиловые эфиры 5-диалкиламинометилбензофуран-2-карбоновой кислоты. Смесь 0,1 моля алкилового эфира 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты, 0,2 моля диалкиламина и 50 мл абсолютного бензола нагревают на водяной бане с обратным холодильником (в случае диметил- и диэтиламинов реакцию проводят в запаянной трубке) в течение 12 часов, после чего обрабатывают охлажденной 10%-ной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Отделяют бензольный слой, насыщают углекислым калием и дважды экстрагируют эфиром, затем приливают 50 мл эфира, несколько мл концентрированного раствора едкого натра и отделяют эфирный слой. Соединенные эфирные экстракты высушивают над сернистым натрием, отгоняют эфир и остаток перегоняют в вакууме. (В случае перегонки дипропил- и дибутиламинопроизводных сначала перегоняется некоторое количество соответствующего амина).

В ы в о д ы

1. Изучена реакция хлорметилирования эфиров бензофуран-2-карбоновой кислоты. Разработан метод получения соответствующих хлорметилпроизводных с 80% выходом. Показано, что основная часть (60%) продуктов реакции является эфирами 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты, которые легко могут быть отделены от остальных изомеров перекристаллизацией.

2. Для установления положения хлорметильной группы в указанных соединениях синтезированы 5-оксиметил-, 5-этоксиметил-, 5-адетоксиметил-, 5-метилбензофуран-2-карбоновые кислоты, а также бензофуран-2,5-дикарбоновая кислота. Все эти соединения получают с высокими выходами, позволяющими считать этот способ препаративным методом их синтеза.

3. Метилловый и этиловый эфиры 5-хлорметилбензофуран-2-карбоновой кислоты были нами применены также и для синтеза 5-бутилмеркаптометилбензофуран-2-карбоновой кислоты и эфиров 5-диалкиламинометилбензофуран-2-карбоновых кислот.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 27 XII 1957

Ս. Լ. ՄԵՆԺՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԲԵՆԶՈՖՈՐԱՆԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում 1. Բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների ըլորմեթիլումը և ստացված միացությունների գործադրումը մի քանի սինթեզներում

Ա մ ֆ ո լ լ ո Ւ մ

Ճուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների ըլորակլիման ուղղութիամբ կատարված աշխատանքների շնորհիվ ի հայտ բերվեցին այդ ռեակցիայի որոշ օրինաչափություններ: Հետաքրքիր էր ուսումնասիրել նաև կոնդենսված

ֆուրանի օդակ պարունակող բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների քլորմեթիլումը: Այդ հնարավորություն կտար օրգանական սինթեզի տեսակետից արժեքավոր մի շարք միացությունների ստացման հետ մեկտեղ պարզել, թե ինչպես կփոփոխվեն ֆուրանի և բենզոլի օդակների ռեակցիոնունակությունները կոնդենսված սիտամում:

Բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների քլորմեթիլումը կատարել ենք պարաֆորմալդեհիդի և քլորաջրածնի միջոցով, անջուր ցինկի քլորիդի ներկայությամբ, քլորոֆորմի միջավայրում: Ամենալավ արդյունքներն ստացել ենք ռեակցիան 30—33° կատարելիս: Մոտ 80°₀ ելքով ստացել ենք համապատասխան քլորմեթիլ-ածանցյալների տարրեր իզոմերների խառնուրդ: Բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի էթիլ էսթերի քլորմեթիլման պրոդուկտից վերաբյուրեղացման միջոցով (մեթանոլ) մոտ 50°₀ ելքով ստացել ենք 66—67°-ում հալվող սպիտակ բյուրեղալին նյութ: Այդ միացության մեջ քլորմեթիլ խմբի տեղը որոշելու նպատակով կատարել ենք մի շարք փոխարկումներ. այն փոխադրեցություն մեջ դնելով նատրիումի էթիլատի հետ և սպառնացնելով ռեակցիայի պրոդուկտը, ստացել ենք էթօքսիմեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթու: Սպառնացնելով նատրիումի հիդրօքսիդի ջրալին լուծույթով, ստացել ենք օքսիմեթիլ-բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթու: Միևնույն թթուն ստացել ենք նաև նատրիումի ացետատի և քլորմեթիլ պրոդուկտի փոխադրեցությունից ստացված քացախաթթվական էսթերի հիդրոլիզով: Օքսիմեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի օքսիդացմամբ (քրոմական անհիդրիդով) ստացել ենք բենզոֆուրան-4-իլարբոնաթթու: Վերականգնելով քլորմեթիլ-բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի էթիլ էսթերը և հիդրոլիզելով վերականգնման պրոդուկտը, ստացել ենք մեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթու:

Ստացված այս բոլոր միացությունների և գրականությունից հայտնի համապատասխան միացությունների ֆիզիկոքիմիական հաստատունների համեմատությունը ցույց է տալիս, որ վերը նշված բյուրեղալին պրոդուկտը 5-քլորմեթիլ-բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի էթիլ էսթերն է:

Նման ձևով ստացվում է նաև 5-քլորմեթիլ-բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի մեթիլ էսթերը:

Քլորմեթիլման ռեակցիայով ստացվող մյուս իզոմերների կառուցվածքը դեռևս հաստատված չէ և այն լրացուցիչ հետազոտության կարիք ունի:

5-Քլորմեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի ալկիլ էսթերները, բացի վերը նշված ռեակցիաներից, որոնք ընթանում են բավականաչափ բարձր ելքերով և կարող են այդ միացությունների ստացման պրեպարատիվ մեթոդ հանդիսանալ, օգտագործել ենք նաև 5-բուտիլմերկապտոմեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի և 5-դիալկիլամինամեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթուների էսթերների սինթեզի համար:

Իհիդրոփական հետազոտություն կատարելու նպատակով այդ էսթերներից ստացել ենք քլորաջրածնական և չորրորդալին ամոնիումալին ազեր: Սինթեզված ամինամիացությունների ֆորմուլաները և ֆիզիկոքիմիական հաստատունները բերված են աղյուսակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, М. Т. Григорян, ДАН АрмССР 17, 101 (1953).
2. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, Э. А. Маркарян, ДАН АрмССР 25, 277 (1957).
3. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, ДАН АрмССР 25, 267 (1957).
4. R. Stoermer, E. Oolker, Ber. 37, 199 (1904).
5. R. Stoermer, Ann. 312, 282 (1900).
6. W. Grubenmann, H. Erlsmeyer, Helv. Chim. Acta 31, 78 (1948).
7. S. Hantzsch, Ber. 19, 1292 (1886).
8. W. Bohema, Org. Synth. 33, 43 (1953).
9. S. Hantzsch, Ber. 19, 1401 (1886).