

А. Л. Миджоян и А. А. Ароян

Исследования в области производных бензофурана

Сообщение VII. Хлорметилирование бензофурана и 2-метил-2,3-дигидробензофурана и некоторые превращения полученных продуктов

Исследования, проведенные по хлорметилированию фуранового ряда, показали, что фуран, его гомологи и некоторые производные: фурфурол, диацетат фурфурола, фурфуриловый спирт, фурфурилацетат и др. в хлорметилирующей среде подвергаются осмолению. Это объясняется неустойчивостью фуранового цикла в отношении сильных кислот. Однако, если фурановый цикл стабилизирован электроотрицательными радикалами, то реакцию хлорметилирования удается провести успешно. Так, Лутс и Бейли [1] ввели в β, β' -положение 2,5-дифенилфурана две хлорметильные группы; с невысокими выходами удалось хлорметилировать хлористый фурфурил [2]; многочисленные работы проведены по хлорметилированию эфиров фуран-2-карбоновой кислоты и ее алкилпроизводных [2, 3].

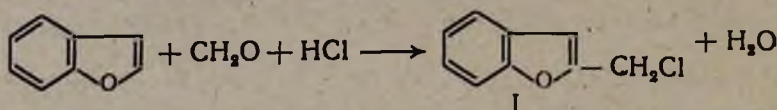
Известно, что в сравнении с фураном бензофуран более устойчив к прямому действию кислотных реагентов. Бензофуран обнаруживает характерные черты реакционноспособного винилового эфира, но, с другой стороны, свойства многих производных бензофурана указывают на большую устойчивость этих соединений по сравнению с соответствующими производными фурана. Это, несомненно, объясняется тем, что чувствительная винильно-эфирная группировка стабилизирована присутствием бензольного кольца.

Исходя из этих данных, было интересно исследовать хлорметилирование бензофурана и проследить, каким образом будет вести себя в хлорметилирующей среде фурановый цикл, конденсированный с электроотрицательным бензольным ядром.

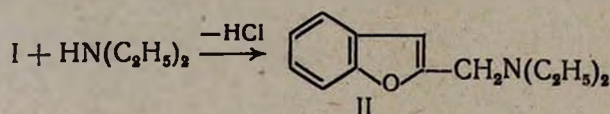
В литературе есть указание о безуспешной попытке хлорметилирования бензофурана. Гаертнер наблюдал, что действие триоксиметилена и хлористого водорода приводит к осмолению бензофурана и получают только следы хлорметилированного продукта [4]. Однако ему же удалось с выходом порядка 70% хлорметилировать 2-метилбензофуран действием смеси триоксана и концентрированной соляной кислоты [5].

Первоначальные опыты нами были проведены аналогично хлорметилированию эфиров фуран-2-карбоновой кислоты—действием хлористого водорода и параформальдегида в среде хлороформа, в присутствии безводного хлористого цинка в качестве катализатора. Выяснилось, что в этих условиях бензофуран осмоляется. Учитывая,

что при реакциях хлорметилирования применение хлористого цинка и других катализаторов способствует ряду побочных реакций, а также осмоленнию, мы в дальнейшем исключили катализатор и реакцию проводили в условиях, аналогичных ранее примененным нами для эфиров фенола [6]. Выяснилось, что хлорметилирование при комнатной температуре смесью формалина и соляной кислоты, насыщенной при $0-2^\circ$ хлористым водородом, приводит к получению хлорметилбензофурана с 50—55%-ным выходом:



По-видимому, даже при таких мягких условиях не удастся полностью избежать побочных реакций, чем и обусловлено образование сравнительно большого количества высококипящего остатка. С целью установления положения хлорметильной группы, кроме сравнения физико-химических констант полученного продукта с литературными данными [4], был синтезирован бензофурфурилдиэтиламин (II):



Этот амин получен также из диэтиламида бензофуран-2-карбоновой кислоты [7] восстановлением алюмогидридом лития. Сравнение фи-

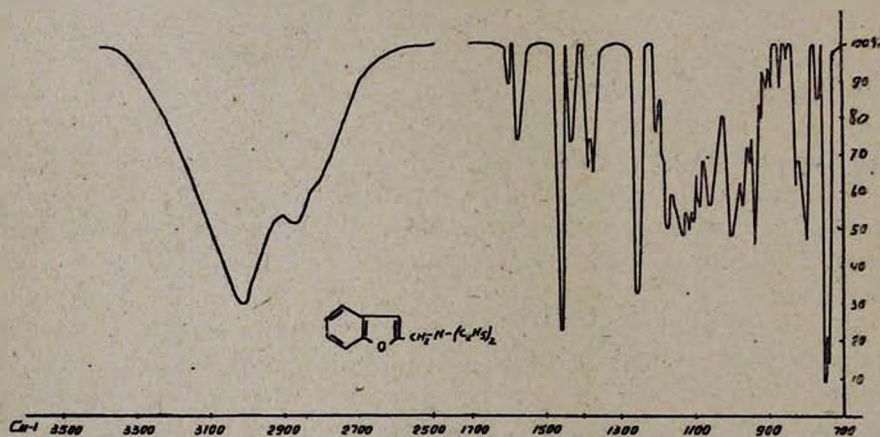
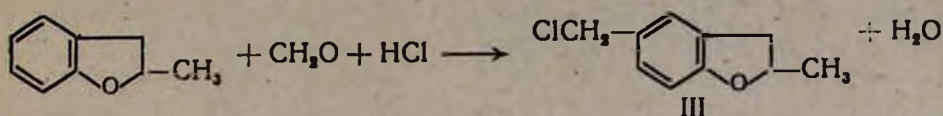


Рис. 1.

зико-химических констант полученных аминов, точек плавления хлоргидратов, а также инфракрасных спектров* (рис. 1, 2) поглощения не оставляют сомнения в идентичности этих соединений. Было проведено также исследование хлорметилирования 2-метил-2,3-дигидробензофу-

* Спектры сняты в отделе органического анализа и физико-химических констант ИТОХ Хажакяном. Прибор ИКС 11, призма NaCl.

рана [8]. Реакция проводилась действием хлористого водорода и формалина в среде бензола. Сходство структур 2-метил-2,3-дигидробензофурана с эфирами *o*-крезола дало основание предположить, что хлорметильная группа вступает в 5-ое положение бензофурана—то есть в пара-положение по отношению к кислороду [9]:



Для подтверждения этого мы пытались восстановить полученный продукт до 2,5-диметил-2,3-дигидробензофурана (IV), описанного в литературе. Примененный нами обычный метод восстановления хлор-

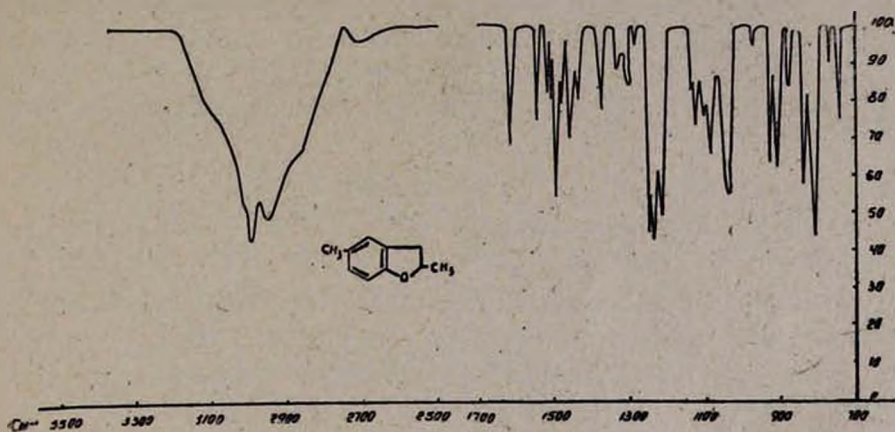
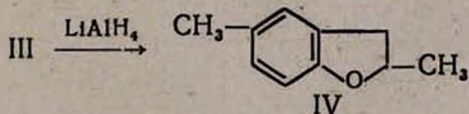


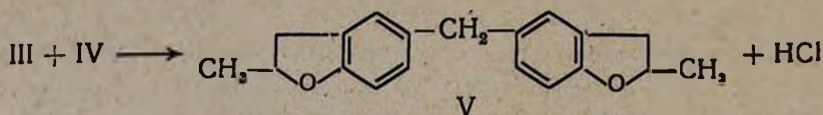
Рис. 2.

метильных групп цинковой пылью и хлористым водородом [3] в этом случае не дал положительных результатов, так как в этих условиях происходило осмоление. Восстановление с 85%-ным выходом удалось провести алюмогидридом лития:



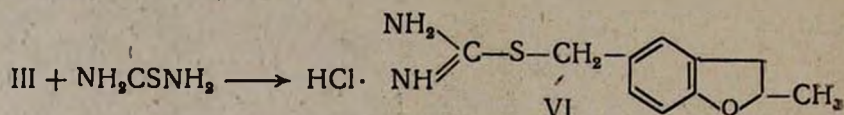
Физико-химические константы полученного продукта в основном совпадают с данными, приведенными в литературе для 2,5-диметил-2,3-дигидробензофурана [10], однако, так как эти данные для 2,5- и 2,7-диметил-2,3-дигидробензофурана очень близки и лежат в пределах допустимых ошибок, мы синтезировали 2,5-диметил-2,3-дигидробензофуран также описанным в литературе методом—циклизацией 2-аллил-4-метилфенола бромистоводородной кислотой. Сравнение инфракрасных спектров поглощения указанных 2-х продуктов не оставляет сомнения в идентичности этих соединений.

При хлорметилировании 2-метил-2,3-дигидробензофурана, кроме основного продукта, получается также некоторое количество высококипящей фракции, повторная перегонка которой дает около 10% вещества с т. кип. 191—195°/1 мм. Данные элементарного анализа этого вещества соответствуют формуле $C_{19}H_{20}O_2$, а молекулярная рефракция — структуре V. По-видимому, этот продукт образуется в результате взаимодействия 2-метил-5-хлорметил-2,3-дигидробензофурана с исходным веществом:



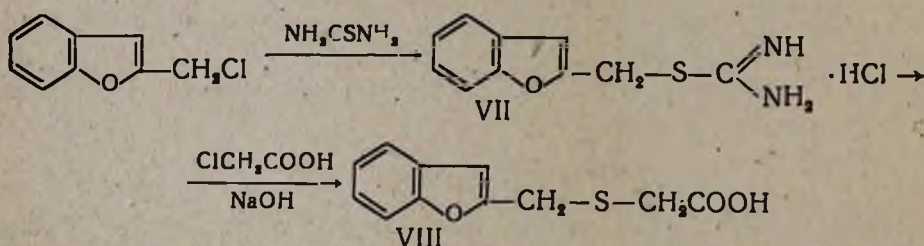
Однако окончательное установление структуры и механизма образования этого продукта требует дополнительных доказательств.

С целью характеристики полученного 2-метил-5-хлорметил-2,3-дигидробензофурана синтезировано его кристаллическое производное с тиомочевинной (VI):

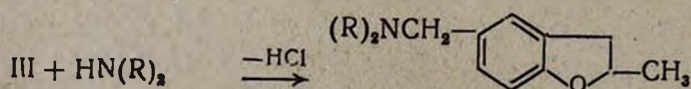


Полученные хлорметилпроизводные были применены нами в качестве исходных веществ для синтеза ряда соединений.

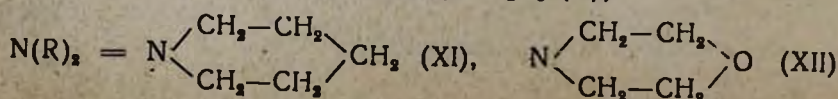
Взаимодействием 2-хлорметилбензофурана с тиомочевинной была синтезирована хлористоводородная S-(бензофурфурил)-тиомочевина (VII), которая в щелочной среде с хлоруксусной кислотой образует бензфурфурилмеркаптоуксусную кислоту (VIII):



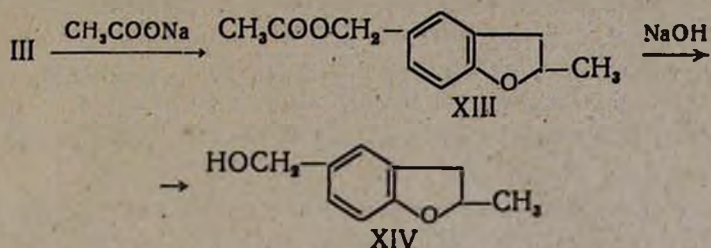
2-Метил-5-хлорметил-2,3-дигидробензофуран был применен нами для получения некоторых третичных аминов, представляющих интерес для биологических испытаний (IX—XII):



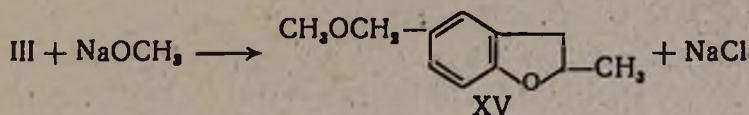
$\text{R} = \text{CH}_3$ (IX), C_2H_5 (X);



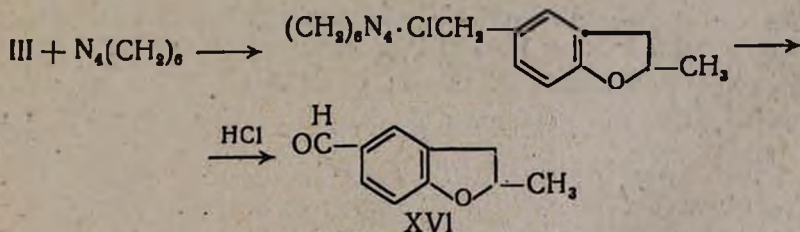
Взаимодействие 2-метил-5-хлорметил-2,3-дигидробензофурана с уксуснокислым натрием приводит к соответствующему ацетату (XIII), омылением которого получается 2-метил-5-оксиметил-2,3-дигидробензофуран (XIV):



С метилатом натрия (III) дает 2-метил-5-метоксиметил-2,3-дигидробензофуран (XV):



Нагреванием 2-метил-5-хлорметил-2,3-дигидробензофурана с уротропином получается четвертичная соль, которая при кипячении с разбавленной соляной кислотой образует соответствующий альдегид (XVI):



Экспериментальная часть

Бензофуран. В колбу Фаворского помещают 24,3 г (0,15 моля) бензофуран-2-карбоновой кислоты, 1,0 г окиси меди и нагревают на металлической бани. Когда температура бани достигает 200—210°, бензофуран-2-карбоновая кислота плавится, а при 240° начинается ее декарбоксилирование и отгонка образовавшегося бензофурана. К концу реакции температуру металлической бани повышают до 270°. Дестиллят перегоняют вторично, собирая вещество, кипящее при 164—166°/680 мм. Выход 13,1 г или 74,0% теоретического количества; d_4^{20} 1,0971; n_D^{20} 1,5630 (по литературным данным, d_4^{16} 1,0971; n_D^{16} 1,5689).

2-Хлорметилбензофуран (I). Смесь 9 г формалина, 30 мл бензола и 50 мл соляной кислоты при перемешивании и охлаждении льдом и солью (температура реакционной смеси 0—2°) насыщают

хлористым водородом, затем приливает 11,8 г (0,1 моля) бензофурана и перемешивают при комнатной температуре в течение 2,5—3 часов. Отделяют бензольный слой, 3—4 раза промывают ледяной водой, высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Первая фракция, кипящая до $105^{\circ}/5$ мм, в количестве 1,5—2 г представляет собой смесь исходного вещества и конечного продукта реакции. 2-Хлорметилбензофуран перегоняется при $107\text{—}110^{\circ}/5$ мм. Выход 8,9 г или 53,6% теоретического количества; d_4^{20} 1,2378; n_D^{20} 1,5841. MR_D найдено 45,00, вычислено 43,88.

По литературным данным [4], для хлористого бензофурфурила, полученного из бензофурфурилового спирта действием хлористого тioniла, т. кип. $81\text{—}82^{\circ}/0,9$ мм, n_D^{20} 1,5917; d_4^{20} 1,235.

Найдено %: Cl 21,10

C_8H_7ClO . Вычислено %: Cl 21,28.

Бензофурфурилдиэтиламин (II). Смесь 16,6 г (0,1 моля) 2-хлорметилбензофурана, 14,6 г (0,2 моля) диэтиламина и 30 мл абсолютного бензола нагревают с обратным холодильником в течение 8 часов, затем при охлаждении приливают 10%-ной соляной кислоты до кислой реакции на конго, отделяют бензольный слой, к водному приливают 20%-ный раствор едкого натра до сильнощелочной реакции и экстрагируют эфиром. Сушат над прокаленным сернокислым натрием, и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при $130\text{—}132^{\circ}/5$ мм. Выход 16,3 г или 80,7% теоретического количества; d_4^{20} 1,0130; n_D^{20} 1,5305. MR_D найдено 62,02, вычислено 61,43 (по литературным данным [7], d_4^{20} 1,0167; n_D^{20} 1,5360).

Найдено %: C 76,63; H 8,25; N 6,73

$C_{13}H_{17}NO$. Вычислено %: C 76,84; H 8,37; N 6,89.

Хлоргидрат плавится при $157\text{—}158^{\circ}$.

Смесь с заведомым образцом не дает депрессии.

Хлористоводородная S-бензофурфурилтиомочевина (VII). Смесь 16,6 г (0,1 моля) 2-хлорметилбензофурана, 7,6 г (0,1 моля) тиомочевины и 30 мл абсолютного метанола нагревают в течение 6 часов. По охлаждении полученные кристаллы отсасывают и промывают абсолютным эфиром. Выход 19,5 г или 80,5% теоретического количества, т. пл. $194\text{—}196^{\circ}$.

Найдено %: Cl 14,81

$C_{10}H_{11}ClN_2O$. Вычислено %: Cl 14,63.

Бензофурфурилмеркаптоуксусная кислота (VIII). Смесь 4,8 г (0,02 моля) хлористоводородной S-бензофурфурилтиомочевины, 3,78 г (0,04 моля) хлоруксусной кислоты и 50 мл этилового спирта при перемешивании нагревают на водяной бане до растворения, затем из капельной воронки в течение 10 минут приливают 6 г (0,15 моля)

едкого натра, растворенного в 10 мл воды. Смесь нагревают 4 часа, отгоняют спирт, еще горячий раствор фильтруют и горячий фильтрат вливают в смесь льда и 25 мл концентрированной соляной кислоты. Выпавшие кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из 30%-ной уксусной кислоты. Выход 2,8 г или 63,6% теоретического количества.

Найдено %: С 59,45; Н 4,61; S 14,13

$C_{11}H_{10}O_3S$. Вычислено %: С 59,44; Н 4,53; S 14,41.

2-Метил-5-хлорметил-2,3-дигидробензофуран (III). Смесь 18 г формалина, 75 мл концентрированной соляной кислоты и 60 мл бензола при перемешивании охлаждают льдом и солью до 0—1° и при этой температуре насыщают хлористым водородом. Затем приливают 26,8 г (0,2 моля) 2-метил-2,3-дигидробензофурана и перемешивают при комнатной температуре в течение 2,5—3 часов, отделяют бензольный слой, 3—4 раза промывают ледяной водой, высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 2-метил-5-хлорметил-2,3-дигидробензофурана с т. кип. 116—118°/1 мм 18,5 г (50,8%); d_4^{20} 1,1684; n_D^{20} 1,5520. MR_D найдено 4,94, вычислено 48,97.

Найдено %: Cl 19,36

$C_{10}H_{11}ClO$. Вычислено %: Cl 19,41.

Из остатка повторной перегонкой получается 3,5 г вещества с т. кип. 191—195°/1 мм; d_4^{20} 1,1304; n_D^{20} 1,5793. Вычислено MR_D [для бис-(2-метил-2,3-дигидробензофурил-5)-метана (V)] 81,40, найдено 82,46.

Найдено %: С 81,14; Н 7,37

$C_{19}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 81,38; Н 7,19.

2,5-Диметил-2,3-дигидробензофуран (IV). К раствору 0,95 г (0,025 моля) алюмогидрида лития в 25 мл эфира при перемешивании и охлаждении водой в течение 30 минут приливают 9,1 г (0,05 моля) 2-метил-5-хлорметил-2,3-дигидробензофурана, растворенного в 50 мл абсолютного эфира. Смесь осторожно нагревают на водяной бане в течение 18 часов. По охлаждении к реакционной смеси при перемешивании и охлаждении по каплям приливают 20 мл воды. Остаток отфильтровывают и тщательно промывают эфиром. Эфирный раствор высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход продукта реакции с т. кип. 109—110°/19 мм 6,3 г (85,1% теории); d_4^{20} 1,0115; n_D^{20} 1,5238. MR_D найдено 44,75, вычислено 44,10.

По литературным данным [10], $d_4^{13,6}$ 1,0144; $n_D^{13,7}$ 1,528.

Найдено %: С 80,95; Н 8,13

$C_{19}H_{18}O$. Вычислено %: С 81,04; Н 8,16.

Хлористоводородная S-(2-метил-2,3-дигидробензофурил-5)-метилтиомочевина (VI). Смесь 4,55 г (0,025 моля) 2-метил-5-хлорметил-2,3-дигидробензофурана, 1,9 г (0,025 моля) тиомочевины и 20 мл абсолютного метанола нагревают на водяной бане в течение 6 часов. Затем отгоняют метанол, к остатку приливают 75 мл абсолютного эфира, полученные кристаллы отсасывают и промывают абсолютным эфиром. Выход 5,8 г (90,0%), т. пл. 173—174°.

Найдено %: С 73,87; Н 6,08; S 12,71

$C_{11}H_{15}ClN_2OS$. Вычислено %: С 74,05; Н 6,14; S 12,38.

2-Метил-5-метоксиметил-2,3-дигидробензофуран (XV). К метилату натрия, полученному из 2,3 г (0,1 г-ат.) металлического натрия и 50 мл абсолютного метанола, при перемешивании приливают 13,6 г (0,075 моля) 2-метил-5-хлорметил-2,3-дигидробензофурана. Смесь нагревают на водяной бане 6 часов, отгоняют растворитель, приливают 50 мл воды и экстрагируют эфиром.

Продукт реакции перегоняется при 113—115°/5 мм, выход 10,5 г (78,0%); d_4^{20} 1,0617; n_D^{20} 1,5200. MR_D найдено 51,02, вычислено 50,24.

Найдено %: С 74,04; Н 8,10

$C_{11}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 74,14; Н 7,92.

2-Метил-5-ацетоксиметил-2,3-дигидробензофуран (XIII). Смесь 13,6 г (0,075 моля) 2-метил-5-хлорметил-2,3-дигидробензофурана, 12,3 г (0,15 моля) безводного ацетата натрия и 100 мл ледяной уксусной кислоты кипятят на открытом огне в течение 15 часов. Затем содержимое колбы вливают в ледяную воду и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают водой. 5%-ным раствором бикарбоната натрия, затем снова водой и высушивают над прокаленным сернокислым натрием.

Продукт реакции перегоняется при 141—143°/3 мм, выход 10,8 г (70,1%); d_4^{20} 1,1242; n_D^{20} 1,5184. MR_D найдено 54,90, вычислено 55,62.

Найдено %: С 70,13; Н 6,94

$C_{13}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 69,90; Н 6,84.

2-Метил-5-оксиметил-2,3-дигидробензофуран (XIV). Смесь 10,3 г (0,05 моля) 2-метил-5-ацетоксиметил-2,3-дигидробензофурана и 50 мл 10%-ного раствора едкого натра при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 10 часов. Маслянистый слой экстрагируют эфиром, высушивают над сернокислым натрием и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. 145—147°/1,5 мм, выход 7,3 г (89,0%); d_4^{20} 1,1324, n_D^{20} 1,5475. MR_D найдено 46,01, вычислено 45,75.

Найдено %: С 73,27; Н 7,12

$C_{10}H_{12}O_2$. Вычислено %: С 73,15; Н 7,36.

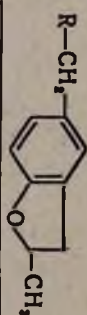
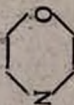


Таблица I

R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		Анализ в %						Т. пл. хлоргид- рата в °С
						найдено	вычислено	C	H	N	N			
	84,5	152—155	2	1,0355	1,5330	69,33	68,93	78,09	77,88	9,12	9,14	5,80	6,05	225—226
	80,2	163—166	2,5	1,0988	1,5360	66,20	65,84	72,21	72,07	8,20	8,21	6,21	6,00	236—237
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	81,3	123—124	4	0,9841	1,5100	66,52	66,65	76,58	76,67	9,48	9,65	9,68	6,38	189—190
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	78,3	115—117	5	1,0042	1,5180	57,71	57,28	75,55	75,34	8,98	8,95	7,57	7,32	176—177

2-Метил-5-формил-2,3-дигидробензофуран (XVI). Смесь 5,5 г (0,03 моля) 2-метил-5-хлорметил-2,3-дигидробензофурана, 4,2 г (0,03 моля) уротропина и 30 мл хлороформа при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 2 часов. Затем охлаждают до комнатной температуры, приливают 40 мл воды, перемешивают еще час и отделяют водный слой. К последнему приливают 5 мл соляной кислоты и при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 1,5 часов. Образовавшееся масло экстрагируют эфиром, экстракт высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 2,6 г (53,5%), т. кип. 123—125°/3 мм, d_4^{20} 1,1418; n_D^{20} 1,5740. M_{RD} найдено 46,85, вычислено 44,11.

Найдено %: С 73,87; Н 6,08

$C_{10}H_{10}O_2$. Вычислено %: С 74,05; Н 6,14.

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 209° (из этанола).

Получение третичных аминов (IX—XII). Смесь 0,05 моля 2-метил-5-хлорметил-2,3-дигидробензофурана, 0,1 моля вторичного амина и 30 мл абсолютного бензола нагревают с обратным холодильником в течение 6—8 часов, затем при охлаждении приливают 10%-ной соляной кислоты до кислой реакции на конго. Отделяют бензольный слой, к водному приливают 20%-ный раствор едкого натра до сильнощелочной реакции и экстрагируют эфиром.

Экстракт сушат над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выходы и некоторые физико-химические константы полученных продуктов приведены в таблице.

В ы в о д ы

1. Исследована реакция хлорметилирования бензофурана. Установлено, что действием хлористого водорода и параформальдегида в присутствии безводного хлористого цинка в среде хлороформа бензофуран осмоляется. 2-Хлорметилбензофуран с удовлетворительными выходами получается, если реакцию проводить при комнатной температуре смесью формалина и соляной кислоты в отсутствии катализатора.

2. Хлорметилирование 2-метил-2,3-дигидробензофурана с успехом можно провести хлористым водородом и формалином в бензоле. В результате реакции получается 2-метил-5-хлорметил-2,3-дигидробензофуран

3. Полученные хлорметилпроизводные применены в качестве исходных веществ для синтеза ряда соединений.

Մ. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ և Զ. Մ. ՀԱՐՈՅԱՆ

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԲԵՆԶՈՖՈՐԱՆԻ
ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում VII: Բենզոֆուրանի և 2-մեթիլ-2,3-դիհիդրոբենզոֆուրանի քլորմեթիլումը և ստացված նյութերի մի քանի փոխարկությունները

Ա մ փ ո փ ու մ

Ֆուրանի շարքի միացությունների քլորմեթիլման ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ ֆուրանը, նրա հոմոլոգները և մի քանի ածանցյալները քլորմեթիլող միջավայրում խեժանում են: Այդ բացատրվում է ուժեղ թթուների նկատմամբ ֆուրանային օղակի անկայունությամբ: Այն դեպքերում, երբ ֆուրանի օղակը կալունացված է որևէ էլեկտրաբացասական խմբի միջոցով, քլորմեթիլման ռեակցիան հնարավոր է իրականացնել հաջողությամբ: Այդ տեսակետից հետաքրքիր էր ուսումնասիրել բենզոֆուրանի քլորմեթիլումը և հետևել, թե ինչպես կպահի իրեն ֆուրանի օղակը, որը կոնդենսված է էլեկտրաբացասական բնույթ ունեցող բենզոլի օղակի հետ: Պարզվեց, որ քլորոֆորմի միջավայրում քլորաջրածնի և պարաֆորմալդեհիդի ազդեցությամբ ու անջուր ցինկի քլորիդի ներկայությամբ բենզոֆուրանը խեժանում է: Բավարար արդյունքներ ստացվում են երբ քլորմեթիլումը կատարվում է սենյակի ջերմաստիճանում, ֆորմալինի ու աղաթթվի ազդմամբ, առանց կատալիզատորի. 50—55°/0 ելքերով ստացվում է 2-քլորմեթիլբենզոֆուրան:

Ուսումնասիրված է նաև 2-մեթիլ-2,3-դիհիդրոբենզոֆուրանի քլորմեթիլումը: Ցույց է տրված, որ այդ միացությունը կարելի է քլորմեթիլել բենզոլի միջավայրում քլորաջրածնի և ֆորմալինի ազդմամբ: Ստացվում է 2-մեթիլ-5-քլորմեթիլ-2,3-դիհիդրոբենզոֆուրան:

Քլորմեթիլ խմբի տեղը որոշելու համար վերջինս լիթիումի ալումում-հիդրիդի միջոցով վերականգնել ենք մինչև 2,5-դիմեթիլ-2,3-դիհիդրոբենզոֆուրան:

2-Քլորմեթիլբենզոֆուրանը և 2-մեթիլ-5-քլորմեթիլ-2,3-դիհիդրոբենզոֆուրանը օգտագործել ենք մի շարք միացությունների սինթեզի համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Lutz, P. Bailey, J. Am. Chem. Soc. **68**, 2003 (1946).
2. O. Moldenhauer, G. Trautmann, R. Pflüger, H. Döser, Ann. **580**, 176 (1953).
3. А. Л. Мнджоян, М. Т. Грузоян, ДАН АрмССР **17**, 101 (1953); R. Andrlisano, Ann. Chim. (Rome) **40**, 30 (1950) [C. A. **45**, 7563a (1951)]; J. Bremner, D. Jones, Англ. патент 588,377 (1947) [C. A. **41**, 6581f (1947)]; патент США 2,450,108 (1948) [C. A. **43**, 1065b (1949)]; А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, ДАН АрмССР **25**, 276 (1957).
4. R. Gaertner, J. Am. Chem. Soc. **73**, 4400 (1951).
5. R. Gaertner, J. Am. Chem. Soc. **74**, 5319 (1952).
6. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Научные труды ЕГУ (серия хим.) **36**, 21 (1952).
7. А. Л. Мнджоян, М. А. Калдрикян, Изв. АН АрмССР, ХН **13**, 55 (1960).
8. L. Gleisen, Ann. **418**, 83 (1919); Синтезы гетероциклических соединений **4**. АН АрмССР, Ереван, 1959, 52.
9. А. А. Ароян, С. Г. Тиманян, Г. А. Азроян, Научные труды ЕГУ (серия хим.) **53**, 47 (1956).
10. Герм. патент 279,864 (1914) [Belist. 27 (24)].