

А. А. Ароян

## Хлорметилирование метиловых эфиров о-алкоксибензойных кислот и применение полученных продуктов в некоторых синтезах

Исследования по хлорметилированию эфиров *п*-алкоксибензойных кислот показали, что эти соединения хлорметируются значительно легче бензойной кислоты, но труднее соответствующих алкоксибензолов. Нами разработан метод получения соответствующих хлорметилпроизводных с 80% выходом [1].

В данной работе приводятся результаты, полученные при хлорметилировании метиловых эфиров *о*-алкоксибензойных кислот.

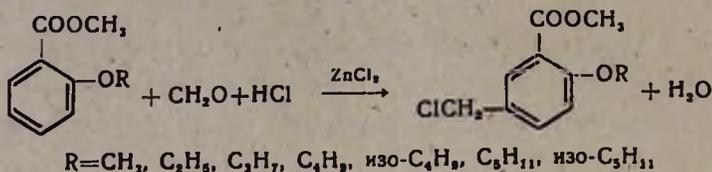
По этому вопросу в одном патенте [2] упоминается о получении 2-окси-5-хлорметилбензойной кислоты и ее метилового и этилового эфиров взаимодействием салициловой кислоты и ее эфиров с хлорметанолом, но подробности проведения синтеза не приводятся.

Бауер и Бюглер синтезировали метиловый эфир 2-метокси-5-хлорметилбензойной кислоты хлорметилированием метилового эфира салициловой кислоты дихлорметиловым эфиром с последующим *О*-метилированием полученного метилового эфира 2-окси-5-хлорметилбензойной кислоты диазометаном [3]. Авторы описывают полученный продукт как жидкость, кипящую при 165–170°/22 мм, не приводя других физико-химических характеристик его и подробностей реакции.

Сопоставляя наши данные по хлорметилированию эфиров *п*-алкоксибензойных кислот с данными проведения этой реакции с алкиловыми эфирами *о*- и *п*-крезолов [4; 5], можно было полагать, что для хлорметилирования эфиров *о*-алкоксибензойных кислот необходимы более мягкие условия, чем для их *п*-алкоксиизомеров.

Действительно, опыты показали, что метиловый эфир *о*-метоксибензойной кислоты можно хлорметилировать уже в условиях, описанных для пропилового и изопропилового эфиров фенола [6]. Так, если смесь 0,1 моля метилового эфира *о*-метоксибензойной кислоты, 16,2 г формалина, 50 мл соляной кислоты и 30 мл бензола при 0–2° насыщать хлористым водородом и перемешивать при комнатной температуре в течение 3–4 часов, то с 50–55% выходом получается метиловый эфир 2-метокси-5-хлорметилбензойной кислоты. Как было установлено ранее, в этих условиях из метилового эфира *п*-метоксибензойной кислоты образуются только следы соответствующего хлорметилпроизводного.

Однако при хлорметилировании метиловых эфиров *o*-метокси- и других *o*-алкоксибензойных кислот лучшие результаты получаются при проведении реакции действием параформальдегида и хлористого водорода в присутствии безводного хлористого цинка в среде абсолютного хлороформа:



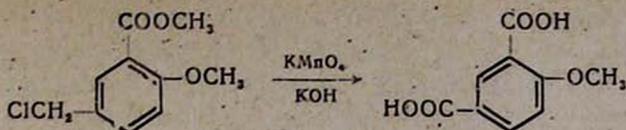
Выход соответствующих хлорметилпроизводных в этом ряду ниже, чем в ряду эфиров *p*-алкоксибензойных кислот. В результате реакции образуется большое количество остатка, который не перегоняется до 240—260°/2 мм и, следовательно, не представляет собой продукта бисхлорметилирования.

Это, по-видимому, объясняется тем, что эти соединения со свободным *p*-положением не только легко замещаются хлорметильной группой, но и легко конденсируются с полученными хлорметилпроизводными с образованием бис-(карбметоксиалкилоксифенил)-метанов и полимерных соединений аналогичной структуры.

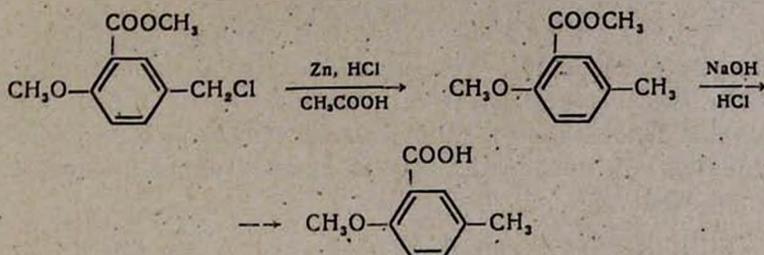
При этом важное значение имеет также количество применяемого хлористого цинка. Для получения лучших результатов в этом ряду необходимо использовать значительно меньше хлористого цинка, чем в ряду *p*-алкоксиизомеров. Так, если при хлорметилировании метилового эфира *o*-метоксибензойной кислоты использовать двойное количество хлористого цинка, на что указывается в экспериментальной части, (т. е. столько, сколько при хлорметилировании *p*-алкоксиизомеров), то выход хлорметилпроизводного снижается на 15—20% и количество остатка соответственно увеличивается. По-видимому, и в этом ряду хлористый цинк способствует образованию продуктов типа замещенных дифенилметанов.

Интересно отметить, что если при хлорметилировании эфиров *p*-алкоксибензойных кислот параформальдегидом и хлористым водородом в присутствии хлористого цинка увеличение алкоксильного радикала не отражается заметным образом на выходе продукта реакции, то в ряду *o*-алкоксибензойных кислот при проведении реакции формалином и соляной кислотой без катализатора такое увеличение значительно затрудняет протекание реакции. Так, если проводить реакцию с метиловым эфиром *o*-амилоксибензойной кислоты в условиях, описанных выше для *o*-метоксигомолога, то исходный продукт почти количественно выделяется из реакционной среды в неизменном виде.

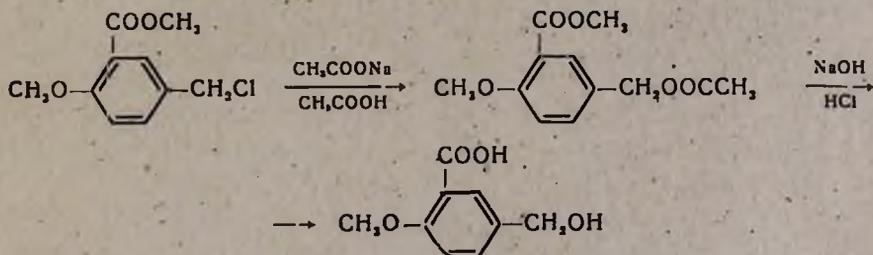
Положение хлорметильной группы в синтезированных соединениях установлено на примере хлорметилпроизводного метилового эфира 2-метоксибензойной кислоты. При окислении последнего перманганатом калия получается 4-метоксиизофталевая кислота:



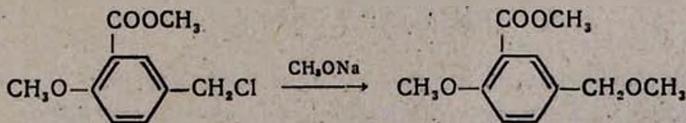
а восстановлением цинковой пылью и хлористым водородом и дальнейшим омылением—описанная в литературе 2-метокси-5-метилбензойная кислота:



Эфиры 2-алкокси-5-хлорметилбензойных кислот применены в некоторых синтезах. Взаимодействием этилового эфира 2-метокси-5-хлорметилбензойной кислоты с ацетатом натрия в среде ледяной уксусной кислоты синтезирован метиловый эфир 2-метокси-5-ацетоксиметилбензойной кислоты, омыление которого приводит к 2-метокси-5-оксиметилбензойной кислоте:

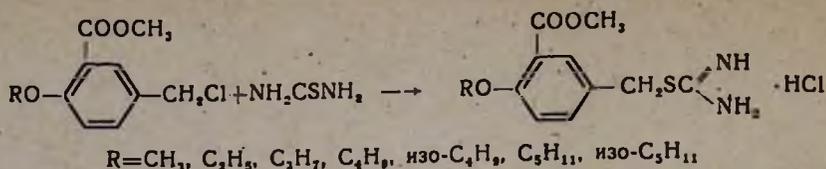


Взаимодействием с метилатом натрия получен метиловый эфир 2-метокси-5-метоксиметилбензойной кислоты:



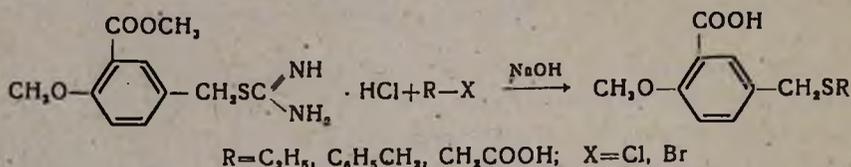
При омылении последнего получен маслообразный продукт, который не удалось выделить в кристаллическом виде: при попытке перегонки в вакууме происходит разложение.

Хлорметилпроизводные эфиров *o*-алкоксибензойных кислот при нагревании с эквимолекулярным количеством тиомочевины образуют хлористоводородные соли *S*-(3-карбметокси-4-алкокси)-бензилизоотиомочевины:

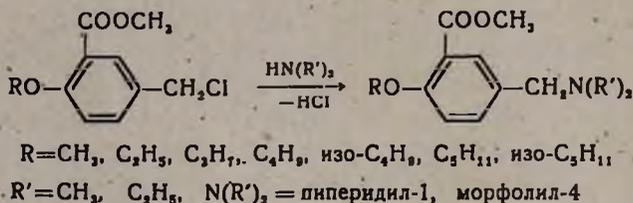


Последние представляют собой белые хорошо кристаллизующиеся вещества с четкой температурой плавления и поэтому могут служить для идентификации хлорметилпроизводных.

Они могут быть применены также в синтезе различных серусодержащих соединений [7]. Так, взаимодействием хлористоводородной S-(3-карбметокси-4-метоксибензил)-изотиомочевины с бромистым этилом, хлористым бензилом и хлоруксусной кислотой в щелочной среде синтезированы S-замещенные производные 2-метокси-5-тиометилбензойной кислоты:



Конденсацией эфиров 2-алкокси-5-хлорметилбензойных кислот с некоторыми вторичными аминами синтезированы соответствующие аминопроизводные:



Для испытания биологических свойств получены хлоргидраты, йодметилаты и йодэтилаты этих соединений.

### Экспериментальная часть

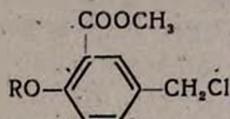
*Метилловые эфиры 2-алкоксибензойных кислот* синтезированы взаимодействием калиевого производного метилового эфира салициловой кислоты и алкилйодидов или бромидов в среде абсолютного этанола.

*Метилловые эфиры 2-алкокси-5-хлорметилбензойных кислот.* Смесь 0,2 моля метилового эфира 2-алкоксибензойной кислоты, 7,5 г (0,25 моля) параформальдегида, 5 г безводного хлористого цинка и 100 мл хлороформа при энергичном перемешивании насыщают сухим хлористым водородом. Реакция экзотермическая, поэтому содержимое колбы иногда охлаждают водой так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 25—28°. После насыщения, на что требуется

около 30—40 минут, реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2,5—3 часов. Затем содержимое колбы 3—4 раза промывают ледяной водой, высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Метилловые эфиры 2-алокси-5-хлорметилбензойных кислот при стоянии кристаллизуются. Их можно перекристаллизовать из небольшого количества абсолютного метанола, причем для перекристаллизации высших членов ряда необходимо метаноловые растворы этих соединений усиленно охлаждать сухим льдом или охлаждающей смесью.

Выходы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические константы приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Т. пл. в °C	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ Cl в %	
						най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
CH <sub>3</sub>	68,5	156—157/2	67—68	—	—	—	—	16,76	16,52
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	63,2	150—151/1	34—35	1,2175	1,5440	59,30	57,56	15,32	15,50
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	60,9	165—167/4	40—42	1,1793	1,5340	63,98	62,18	14,44	14,61
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	61,3	172—175/4	36—38	1,1546	1,5300	68,69	66,80	13,71	13,81
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	62,5	162—164/2	—	1,1395	1,5279	69,36	66,80	13,78	13,81
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	62,7	175—177/2	32—33	—	—	—	—	13,17	13,09
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	62,3	172—174/2	—	1,1238	1,5250	73,74	71,41	13,12	13,09

*Метилловый эфир 2-метокси-5-метилбензойной кислоты.* В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и стеклянной трубкой для ввода хлористого водорода, помещают 10,7 г (0,05 моля) метилового эфира 2-метокси-5-хлорметилбензойной кислоты и 50 мл ледяной уксусной кислоты. При энергичном перемешивании в течение 10—15 минут небольшими порциями вносят 9,8 г (0,15 г-ат.) цинковой пыли. Затем пропускают ток сухого хлористого водорода с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась в пределах 55—65°. После насыщения и растворения цинковой пыли, на что требуется 1—1,5 часа, содержимое колбы вливают в 100 мл воды со льдом и тщательно экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты промывают водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушат над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая продукт, кипящий при 122—124°/4 мм. Выход 6,5 г (72,2%), d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1281; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5318. MR<sub>D</sub> найдено 49,48, вычислено 48,07.

По литературным данным [8],  $d_4^{17,2}$  1,1287;  $n_D^{17,2}$  1,5311.

Найдено %: С 66,82; Н 6,51  
 $C_{10}H_{12}O_3$ . Вычислено %: С 66,65; Н 6,71.

**2-Метокси-5-метилбензойная кислота.** Смесь 4,5 г (0,025 моля) метилового эфира 2-метокси-5-метилбензойной кислоты и раствора 2,8 г (9,05 моля) едкого кали в 20 мл воды при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов.

По охлаждении смесь фильтруют и приливают к ней 20%-ную соляную кислоту до кислой реакции на конго. Выделившееся масло экстрагируют эфиром, сушат над прокаленным сернокислым натрием, фильтруют и испаряют эфир в фарфоровой чашке в токе сухого воздуха. Оставшееся масло при стоянии кристаллизуется.

Перекристаллизованная из 15%-ной уксусной кислоты 2-метокси-5-метилбензойная кислота плавится при 66—67°. По литературным данным [8], т. пл. 69°.

Найдено %: С 65,12; Н 6,24  
 $C_9H_{10}O_3$ . Вычислено %: С 65,05; Н 6,09.

**Окисление метилового эфира 2-метокси-5-хлорметилбензойной кислоты.** Смесь 5,35 г (0,025 моля) метилового эфира 2-метокси-5-хлорметилбензойной кислоты, 5,6 г (0,1 моля) едкого кали и 75 мл воды при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 0,5 часа. Затем маленькими порциями в течение 2 часов вносят 10,5 г тонкоизмельченного перманганата калия и продолжают нагревание и перемешивание еще 5—6 часов.

По охлаждении фильтруют, к фильтрату приливают 20%-ную соляную кислоту до кислой реакции на конго и отсасывают выпавшие кристаллы. Полученный продукт после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты плавится при 270—271°. По литературным данным, т. пл. 4-метоксиизофталевой кислоты 270—271° [1].

**Метилловый эфир 2-метокси-5-ацетоксиметилбензойной кислоты.** Смесь 10,7 г (0,05 моля) метилового эфира 2-метокси-5-хлорметилбензойной кислоты, 6,15 г (0,075 моля) безводного уксуснокислого натрия и 50 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании нагревают в течение 10—12 часов так, чтобы содержимое колбы интенсивно кипело. После охлаждения смесь вливают в 150 мл воды и тщательно экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты промывают водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушат над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая продукт, кипящий при 166—170°/2 мм. Выход 8,6 г (72,3%),  $d_4^{20}$  1,2061;  $n_D^{20}$  1,5270.  $M_{rD}$  найдено 60,23, вычислено 57,97.

Найдено %: С 60,38; Н 6,11  
 $C_{11}H_{14}O_5$ . Вычислено %: С 60,50; Н 5,92.

*2-Метокси-5-оксиметилбензойная кислота.* Смесь 5,95 г (0,025 моля) метилового эфира 2-метокси-5-ацетоксиметилбензойной кислоты и раствора 4 г (0,1 моля) едкого натра в 30 мл воды при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов. По охлаждении фильтруют, приливают 10%-ную соляную кислоту до кислой реакции на конго и выпаривают растворитель на водяной бане до половины первоначального объема. Полученное масло при стоянии кристаллизуется. Продукт, перекристаллизованный из 20%-ной уксусной кислоты, плавится при 129—131°. Выход 2,5 г (55%).

Найдено %: С 59,27; Н 5,61

$C_9H_{10}O_4$ . Вычислено %: С 59,34; Н 5,53.

*Метилловый эфир 2-метокси-5-метоксиметилбензойной кислоты.* В раствор метилата натрия, полученный из 1,15 моля (0,05 г-ат.) металлического натрия и 30 мл абсолютного метанола, при перемешивании вносят 10,7 г (0,05 моля) метилового эфира 2-метокси-5-хлорметилбензойной кислоты. Смесь перемешивают, нагревая на водяной бане в течение 3—4 часов, и отгоняют растворитель. К остатку приливают 50 мл воды, полученное масло экстрагируют эфиром, сушат над прокаленным серноокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Продукт реакции перегоняется при 155—156°/2 мм. Выход 8,0 г (76,2%),  $d_4^{20}$  1,1573;  $n_D^{20}$  1,5300.  $M_{RD}$  найдено 56,11, вычислено 54,34.

Найдено %: С 63,02; Н 6,81

$C_{11}H_{14}O_4$ . Вычислено %: С 62,84; Н 6,71.

*Хлористоводородные соли S-(3-карбметокси-4-алкоксибензил)-изотиомочевины.* Смесь 0,1 моля метилового эфира 2-алкокси-5-хлорметилбензойной кислоты, 0,1 моля измельченной тиомочевины и 50 мл абсолютного этанола нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов. Затем отгоняют 25—30 мл этанола и по охлаждении к остатку приливают 100—150 мл абсолютного эфира. Полученные кристаллы отсасывают и промывают небольшим количеством абсолютного эфира. Хлористоводородные соли иногда получаются в виде масел, которые при охлаждении кристаллизуются. Выходы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические константы полученных солей приведены в таблице 2.

*2-Метокси-5-этилтиометилбензойная кислота.* Смесь 5,8 г (0,02 моля) хлористоводородной соли S-(3-карбметокси-4-метоксибензил)-изотиомочевины и 15 мл этанола при перемешивании нагревают до растворения, удаляют водяную баню, приливают 3,27 г (0,03 моля) бромистого этила, а затем из капельной воронки в течение 30 минут приливают 4 г (0,1 моля) едкого натра, растворенного в смеси 25 мл воды и 25 мл этанола. Нагревание на водяной бане и перемешивание продолжают в течение 4 часов, после чего отгоняют этиловый спирт, остаток по охлаждении фильтруют и вливают в стакан, содержащий

Таблица 2

R	Выход в %	Т. пл. в °С	Анализ Cl в %	
			найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	95,2	159—161	12,05	12,19
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	93,1	135—137	11,41	11,63
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	93,5	123—125	10,97	11,12
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	92,7	119—121	10,40	10,65
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	93,1	139—141	10,82	10,65
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	91,7	120—121	10,06	10,22
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	90,5	124—125	10,22	10,22

15 мл концентрированной соляной кислоты и 50 г льда. Полученные кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из этанола. Выход 3,8 г (84,0%), т. пл. 86—87°.

Найдено %: S 13,94

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено %: S 14,17.

*2-Метокси-5-бензилтиометилбензойная кислота* получена аналогичным образом прибавлением к раствору 5,8 г (0,02 моля) хлористоводородной S-(3-карбметокси-4-метоксибензил)-изотиомочевины в 15 мл этанола 3,8 г (0,03 моля) хлористого бензила, а затем 4 г (0,1 моля) едкого натра, растворенного в 50 мл 50%-ного этанола. После отгонки этанола еще горячий раствор фильтруют и подкисляют соляной кислотой. Полученное масло при длительном стоянии кристаллизуется. Перекристаллизованная из небольшого количества этанола 2-метокси-5-бензилтиометилбензойная кислота плавится при 98—99°. Выход 4,8 г (83,3%).

Найдено %: S 11,15

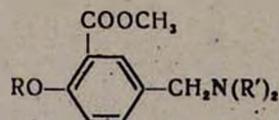
C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено %: S 11,10.

*2-Метокси-5-карбоксиметилтиометилбензойная кислота* получена аналогичным образом из 5,8 г (0,02 моля) хлористоводородной S-(3-карбметокси-4-метоксибензил)-изотиомочевины, 2,9 г (0,03 моля) хлоруксусной кислоты и 6 г (0,15 моля) едкого натра. Перекристаллизованный из этанола продукт плавится при 160—161°. Выход 4,4 г (85,9%).

Найдено %: S 12,25

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>S. Вычислено %: S 12,50.

*Конденсация метиловых эфиров 2-алкокси-5-хлорметилбензойных кислот с вторичными аминами.* Смесь 0,05 моля метило-



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ N в %		Т. пл. солей в °С		
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	хлор-гидраты	подметилаты	подэтилаты
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	75,2	145—146/3	1,0948	1,5295	62,96	61,25	6,48	6,27	174—175	214—215	177—178
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81,3	155—156/3	1,0604	1,5212	72,18	70,49	5,79	5,57	153—155	167—169	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	71,4	148—150/3	1,0637	1,5192	67,74	65,87	6,08	5,93	103—105	176—177	103—105
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	74,6	158—160/4	1,0445	1,5150	72,56	70,49	5,88	5,60	126—127	184—185	141—142
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	77,5	156—158/2,5	1,0374	1,5120	76,74	75,11	5,50	5,30	129—131	171—172	116—117
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	79,1	156—158/3	1,0358	1,5121	76,89	75,11	5,42	5,30	131—132	173—174	136—138
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	80,5	172—173/4	1,0202	1,5090	81,77	79,72	5,21	5,04	95—97	157—158	85—86
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	80,2	163—164/4	1,0176	1,5087	81,94	79,72	5,15	5,04	—	157—159	96—98
		79,5	175—177/2	1,1084	1,5412	74,66	72,90	5,48	5,32	173—174	166—167	—
		73,4	176—178/1	1,1765	1,5430	71,08 <sup>3</sup>	69,92	5,49	5,28	155—156	184—186	—

вого эфира 2-алкокси-5-хлорметилбензойной кислоты и 0,11 моля вторичного амина, растворенного в 50 мл абсолютного бензола, оставляют на ночь, а затем нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение 6—7 часов. По охлаждении обрабатывают 10%-ной соляной кислотой до кислой реакции, отделяют бензол, водный слой насыщают углекислым калием, приливают несколько мл 20%-ного раствора едкого натра и экстрагируют эфиром.

Эфирный экстракт высушивают над сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выходы и некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице 3.

### В ы в о д ы

1. Исследована реакция хлорметилирования метиловых эфиров 2-алкоксибензойных кислот. Установлено, что они хлорметилируются легче эфиров *n*-алкоксибензойных кислот, но труднее соответствующих феноловых эфиров. Увеличение алкоксильного радикала в этом ряду заметным образом затрудняет проведение реакции.

2. Полученные метиловые эфиры 2-алкокси-5-хлорметилбензойных кислот использованы в некоторых синтезах.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 4 IV 1963

### Հ. Ս. Հարոյան

## Օ-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶՈՅԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՄԵԹԻԼԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՔԼՈՐՄԵԹԻԼՈՒՄԸ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ՄԻԱԹՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ՍԻՆԹԵԶՆԵՐՈՒՄ

### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ ալկոքսիբենզոլաթթուների մեթիլէսթերները ալիլի հեշտ են ենթարկվում քլորմեթիլման, քան բենզոլաթթուն, սակայն ալիլի դժվար, քան համապատասխան ալկոքսիբենզոլները:

Ներկա աշխատանքում բերված են օ-ալկոքսիբենզոլաթթուների քլորմեթիլման ռեակցիայի ուսումնասիրման ընթացքում ուսացված արդյունքները:

Ելնելով ալկոքսիբենզոլաթթուների էսթերների և օ- ու ալկիբենզոլների էսթերների քլորմեթիլման տվյալներից, կարելի էր ենթադրել, որ օ-ալկոքսիբենզոլաթթուների մեթիլէսթերները կարող են քլորմեթիլվել ալիլի մեղմ պայմաններում, քան համապատասխան ալկոքսի իզոմերները: Եվ իրոք, պարզվեց, որ օ-մեթոքսիբենզոլաթթվի մեթիլէսթերը 50—55% ելքերով կարելի է քլորմեթիլել, չօգտագործելով կատալիզատոր, մոտավորապես ալիլիսի պայմաններում, որոնք նկարագրված են ֆենոլի որոշ էսթերների համար:

Ավելի լավ արդյունքներ ստացվում են, երբ քլորմեթիլումը կատարվում է քլորոֆորմի միջավայրում պարաֆորմալդեհիդի և քլորաջրածնի ազդամբ, իրև կատալիզատոր օգտագործելով անջուր ցինկի քլորիդ: Քլորմեթիլ ածանցյալների ելքերը այս դեպքում ավելի ցածր են, քան ալ-ալկօքսիբենզոլաթթուների էսթերների շարքում: Այդ ըստ երևույթին, պետք է բացատրել նրանով, որ ազատ ալ-տեղ ունեցող օ-ալկօքսիբենզոլաթթուները ոչ միայն հեշտութամբ տեղակալվում են քլորմեթիլ խմբերով, այլև հեշտութամբ կոնդենսվում են ստացված քլորմեթիլածանցյալների հետ, առաջացնելով բիս-(կարբոնթթված)-մեթաններ և նման կառուցվածք ունեցող պոլիմերային միացություններ: Այդ կողմնակի պրոդուկտների առաջացմանն օգնում է ցինկի քլորիդի ներկայությունը:

Հետաքրքրական է նշել, որ այս շարքում ռեակցիան առանց կատալիզատորի, ֆորմալինով և քլորաջրածնով կատարելիս ալկօքսի խմբի մեծացումը զգալիորեն դժվարացնում է քլորմեթիլումը:

Ստացված միացությունների մեջ քլորմեթիլ խմբի տեղը 2-մեթօքսի-5-քլորմեթիլբենզոլաթթվի մեթիլէսթերի օրինակի վրա հաստատված է նրա օքսիդացումով՝ մինչև 4-մեթօքսիդոֆթալաթթու, ինչպես նաև այն վերականգնելով և սապոնացնելով 2-մեթօքսի-5-մեթիլբենզոլաթթվի:

Ստացված 2-ալկօքսի-5-քլորմեթիլբենզոլաթթուների մեթիլէսթերները օգտագործված են մի շարք նյութերի սինթեզներում:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 157 (1962).
2. Германский пат. 113723 (1900) [С. 1900, II, 795].
3. К. Н. Вауер, К. Вухлер, Arch. Pharm. 262, 128 (1924) [С. А. 18, 3189<sup>2</sup> (1924)].
4. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 8, 29 (1955).
5. А. А. Ароян, С. Г. Титаян, Г. А. Арзоян, Научные труды ЕГУ (хим. серия) 53, 45 (1956).
6. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Научные труды ЕГУ (хим. серия) 38, 21 (1952).
7. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 45 (1958); ДАН АрмССР 18, 101 (1958).
8. А. Guillaumin, Bull. [4], 7, 336 (1910).