

А. А. Ароян

Хлорметилирование некоторых *o*-алкоксибромбензолов

Ранее нами было исследовано хлорметилирование ряда алкоксибензолов, содержащих алкильные [1] и карбалкоксильные радикалы в различных положениях ароматического ядра.

В данной работе приводятся результаты, полученные при хлорметилировании *o*-алкоксибромбензолов, и некоторые пути применения полученных продуктов в органическом синтезе.

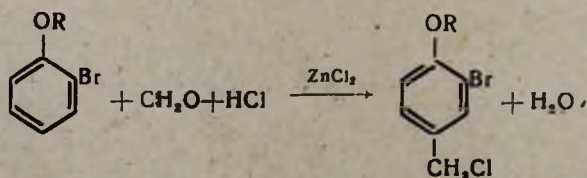
В литературе имеется несколько сообщений по хлорметилированию *o*-, *m*-, *p*-хлор- [3] и *p*-броманизолов [4], однако данных по хлорметилированию *o*-алкоксибромбензолов мы не нашли. Отдельные хлорметилпроизводные этих соединений, описанные в литературе, получены другим путем. В частности, 3-бром-4-метоксибензилхлорид синтезирован действием хлористого водорода на 3-бром-4-метоксибензиловый спирт [5], а 3-бром-4-бутоксibenзилхлорид хлорированием 3-бром-4-бутокситолуола [6].

Сопоставляя литературные данные по хлорметилированию галоген- и алкоксигалогензамещенных бензолов с данными, полученными нами при хлорметилировании алкоксибензолов, можно было полагать, что *o*-алкоксибромбензолы будут хлорметилироваться труднее, чем незамещенные алкоксибензолы.

Для получения сравнительных данных хлорметилирование *o*-бромфенетола мы проводили в условиях, описанных нами ранее для фенетола [7]: действием формалина и соляной кислоты в среде бензола без применения катализатора.

Выяснилось, что при этом получают только следы хлорметилпроизводного. Увеличение количества формалина, хлористого водорода и продолжительности реакции, как это описано для бутоксибензола [7], не дало удовлетворительных результатов (выход составлял всего 8–10%).

В дальнейшем хлорметилирование *o*-алкоксибромбензолов нами проводилось действием хлористого водорода и параформальдегида в присутствии безводного хлористого цинка:



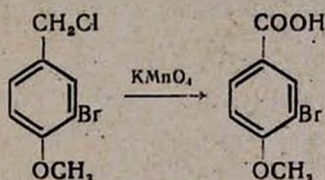
R=CH₃; C₂H₅; C₃H₇; изо-C₃H₇; C₄H₉.

o-Броманизол и *o*-бромфенетол в указанных условиях удалось хлорметилировать с 74-и 66%-ными выходами соответственно. Однако выяснилось, что в этом ряду, как и в ряду незамещенных алкоксибензолов, увеличение алкильного радикала значительно затрудняет введение хлорметильной группы, вследствие чего выход соответствующего хлорметилпроизводного значительно уменьшается. Так, в тех же условиях *o*-бутоксибромбензол хлорметилируется всего с 37%-ным выходом.

Увеличение количества параформальдегида, хлористого цинка и продолжительности реакции не привело к заметному увеличению выхода продукта реакции, а повышение температуры способствовало образованию высококипящей фракции.

Интересно отметить, что в отличие от метилового эфира *o*-изопропоксibenзойной кислоты [8], где при хлорметилировании отщепляется изопропиловый радикал, *o*-изопропоксибромбензол вступает в реакцию нормально.

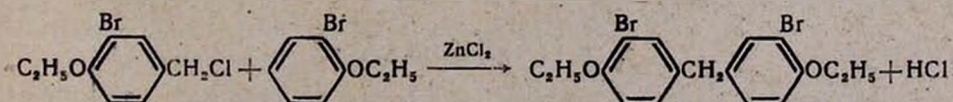
Положение хлорметильной группы в синтезированных соединениях установлено на примере 3-бром-4-метоксибензилхлорида окислением перманганатом калия в щелочной среде до описанной в литературе 3-бром-4-метоксибензойной кислоты:



При хлорметилировании *o*-алкоксибромбензолов кроме соответствующих бензилхлоридов получается некоторое количество высококипящей фракции. Повторной перегонкой, а в некоторых случаях перекристаллизацией из этих фракций выделены и охарактеризованы индивидуальные соединения.

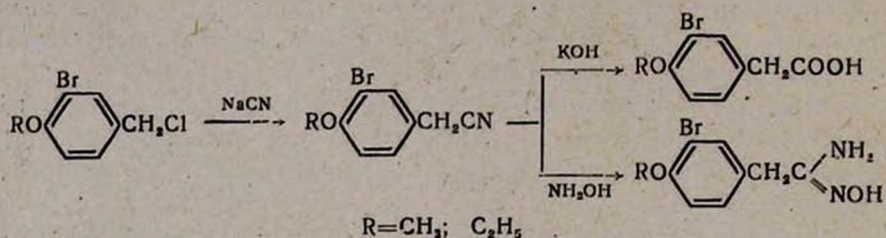
Данные элементарного анализа и физико-химические константы этих соединений соответствуют ди-(3-бром-4-алкоксифенил)-метанам. Возможно, эти соединения образуются в реакционной среде благодаря наличию безводного хлористого цинка взаимодействием полученного бензилхлорида с еще не вступившим в реакцию 2-алкоксибромбензолом.

Для подтверждения этого предположения и установления структуры этих соединений мы взаимодействием 3-бром-4-этоксibenзилхлорида и 2-этоксибромбензола в присутствии безводного хлористого цинка синтезировали ди-(3-бром-4-этоксифенил)-метан:

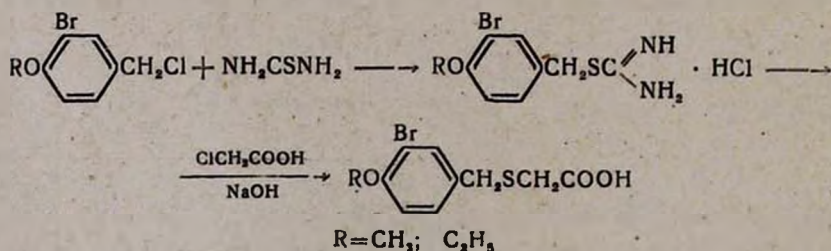


Сравнение точек плавления и ИК-спектров этого вещества и продукта, полученного при хлорметилировании 2-этоксибромбензола, не оставляет сомнения в их идентичности.

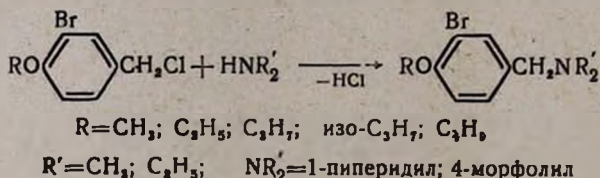
3-Бром-4-алкоксибензилхлориды нами использованы в синтезах некоторых веществ, представляющих интерес для испытания биологической активности или в качестве промежуточных продуктов. В частности, взаимодействием с цианистым натрием в среде абсолютного ацетона синтезированы соответствующие нитрилы, которые далее переведены в 3-бром-4-алкоксифенилуксусные кислоты и их амидоксимы:



Присоединением 3-бром-4-алкоксибензилхлоридов к тиомочевине получают хорошо кристаллизующиеся соли S-замещенной тиомочевины. Последние действием хлоруксусной кислоты в щелочной среде переведены в 3-бром-4-алкоксибензилмеркаптоуксусные кислоты:



Взаимодействием 3-бром-4-алкоксибензилхлоридов с некоторыми вторичными аминами синтезированы соответствующие аминопроизводные:



Эти соединения, а также вышеуказанные амидоксимы представляют интерес для испытания их симпатолитических свойств [9 10]. Они переведены в хлоргидраты, йодметилаты и йодэтилаты, а амидоксимы — в хлоргидраты.

Экспериментальная часть

2-Алкоксибромбензолы. К раствору этилата натрия, приготовленному из 12,6 г (0,55 г-ат.) натрия и 200 мл абсолютного этанола,

приливают 86,5 г (0,5 моля) 2-бромфенола, затем 0,6 моля бромистого алкила (при получении 2-метоксипроизводного применен йодистый метил), смесь при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 8—10 часов. Отгоняют растворитель, к остатку приливают 100 мл воды, маслянистый слой экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают 20%-ным раствором едкого кали, сушат над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. 2-Изопропоксибромбензол в литературе не описан. Выход 80,0%; d_4^{20} 1,3391; n_D^{20} 1,5400. M_{RD} найдено 50,40; вычислено 49,57.

Найдено %: Br 36,82

$C_9H_{11}BrO$. Вычислено %: Br 37,15.

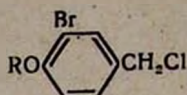
Выходы остальных 2-алкоксибромбензолов 90—93%. Физико-химические константы синтезированных эфиров совпадают с литературными данными [11].

3-Бром-4-алкоксибензилхлориды. Смесь 0,2 моля 2-алкоксибромбензола, 9 г (0,3 моля) параформальдегида, 7,5 г безводного хлористого цинка и 100 мл хлороформа при энергичном перемешивании насыщают сухим хлористым водородом. После насыщения (около 30—40 минут) реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 3—3,5 часов. Затем содержимое колбы 2—3 раза промывают ледяной водой, высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Сначала перегоняется непрореагировавший о-алкоксибромбензол, а затем после небольшой промежуточной фракции соответствующий 3-бром-4-алкоксибензилхлорид. Выходы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические константы полученных 3-бром-4-алкоксибензилхлоридов приведены в таблице 1.

В колбе остается около 10—15% высококипящего остатка, из которого фракционной перегонкой выделяются соответствующие ди-(3-бром-4-алкоксифенил)-метаны (табл. 2).

Окисление 3-бром-4-метоксибензилхлорида. Смесь 4,7 г (0,02 моля) 3-бром-4-метоксибензилхлорида, 2 г карбоната натрия и 75 мл воды при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 15 минут. Затем небольшими порциями в течение 2 часов вносят 5 г тонкоизмельченного перманганата калия и продолжают нагревание и перемешивание еще 5—6 часов. Еще горячую реакционную смесь отсасывают, выпаривают растворитель до половины первоначального объема и по охлаждению подкисляют 20%-ным раствором соляной кислоты. Полученный продукт после перекристаллизации из уксусной кислоты плавится при 217—218°. 3-Бром-4-метоксибензойная кислота, по литературным данным [12], плавится при 218°.

Ди-(3-бром-4-этоксифенил)-метан. Смесь 5 г (0,025 моля) 2-этоксибромбензола, 5,5 г (0,025 моля) 3-бром-4-этоксibenзилхлорида, 2 г безводного хлористого цинка и 30 мл абсолютного хлороформа



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Т. пл. в °С	Молекуляр- ная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Cl и Br в %	
							найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃ *	74,5	135—138/4	48—49	C ₈ H ₇ BrClO	1,5835	1,5920	50,33	49,82	48,56	49,00
C ₂ H ₅	66,6	130—132/2	32—33	C ₉ H ₉ BrClO	1,4745	1,5730	55,77	54,43	45,87	46,25
C ₃ H ₇	42,5	140—143/4	—	C ₁₀ H ₁₁ BrClO	1,4226	1,5632	60,20	59,05	43,39	43,78
н-изо-C ₃ H ₇	45,2	138—142/4	—	C ₁₀ H ₁₁ BrClO	1,4289	1,5600	59,65	59,05	43,44	43,78
C ₄ H ₉ **	37,7	150—153/6	—	C ₁₁ H ₁₃ BrClO	1,3792	1,5522	64,32	63,67	41,21	41,57

* По литературным данным [5], т. пл. 51—52°.

** По литературным данным [6], т. кип. 135—140°/3 мм, n_D^{23} 1,5508.

при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 8—10 часов. Затем содержимое колбы промывают водой, хлороформный слой высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Продукт реакции перегоняется при 240—243°/4 мм и при стоянии кристаллизуется. Выход 6,5 г (63,1%). Перекристаллизованный из абсолютного метанола ди-(3-бром-4-этоксифенил)-метан плавится при 62—63° и не дает депрессии температуры плавления с продуктом, полученным при хлорметилировании 3-бром-4-этоксибромбензола (табл. 2, продукт 2).

3-Бром-4-метоксибензилцианид. Смесь 23,5 г (0,1 моля) 3-бром-4-метоксибензилхлорида, 7,4 г (0,15 моля) цианистого натрия, 1 г йодистого натрия и 75 мл абсолютного ацетона при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 15—16 часов. Затем отфильтровывают осадок, отгоняют ацетон, к остатку приливают 50 мл воды и маслянистый слой экстрагируют бензолом. Бензольный экстракт высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 16,5 г (73,0%). Т. кип. 175—178°/6 мм. Перекристаллизованный из абсолютного метанола продукт плавится при 52—53°. По литературным данным [5], т. пл. 56—57°.

Найдено %: С 47,59; Н 3,62; N 6,05

C₈H₇BrNO. Вычислено %: С 47,81; Н 3,57; N 6,19.

3-Бром-4-этоксibenзилцианид получен аналогичным образом из 24,9 г (0,1 моля) 3-бром-4-этоксibenзилхлорида, 7,4 г (0,15 моля) цианистого натрия, 1 г йодистого натрия и 75 мл абсолютного ацетона. Выход 18,5 г (77,0%), т. пл. 78° (из абсолютного метанола).

R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекуляр- ная формула
CH ₃	CH ₃	81,9	131—132/5	C ₁₀ H ₁₄ BrNO
CH ₃	C ₂ H ₅	80,0	141—142/5	C ₁₂ H ₁₈ BrNO
C ₂ H ₅	CH ₃	81,3	133—134/5	C ₁₁ H ₁₆ BrNO
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	80,4	152—153/6	C ₁₄ H ₂₀ BrNO
C ₃ H ₇	CH ₃	80,4	150—151/6	C ₁₂ H ₁₈ BrNO
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	81,3	145—146/2	C ₁₄ H ₂₂ BrNO
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	79,5	140—141/4	C ₁₂ H ₁₈ BrNO
изо-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	82,4	155—158/6	C ₁₄ H ₂₂ BrNO
C ₄ H ₉	CH ₃	80,2	145—148/3	C ₁₂ H ₂₀ BrNO
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	81,5	160—162/5	C ₁₆ H ₂₄ BrNO
CH ₃ O-  CH ₂ N<  3		80,9	163—165/4	C ₁₂ H ₁₈ BrNO
CH ₃ O-  CH ₂ N<  O		80,2	174—176/4	C ₁₂ H ₁₈ BrNO ₂
C ₂ H ₅ O-  CH ₂ N<  3		80,6	174—175/5	C ₁₄ H ₂₀ BrNO
C ₂ H ₅ O-  CH ₂ N<  O		81,5	192—194/9	C ₁₆ H ₂₂ BrNO ₂

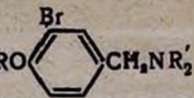


Таблица 3

d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		А н а л и з в %						Т. пл. солей в °С		
		най- дено	вычислено	С		Н		N		хлор- гидраты	йодме- тилаты	йодэти- латы
				най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено			
1,3271	1,5540	58,96	58,13	49,43	49,20	5,76	5,78	5,85	5,73	187—189	216—217	170—171
1,2552	1,5410	68,13	67,36	53,20	52,94	6,94	6,66	5,38	5,14	191—192	—	135—137
1,2759	1,5420	63,69	62,74	51,12	51,16	6,46	6,25	5,62	5,42	188—189	173—174	119—121
1,2159	1,5318	72,92	71,98	54,24	54,54	6,98	7,04	4,74	4,89	162—163	127—129	—
1,2313	1,5350	68,81	67,36	52,81	52,94	6,82	6,66	5,25	5,14	149—150	149—150	—
1,1959	1,5280	77,31	76,60	56,15	56,00	7,51	7,39	4,81	4,66	143—144	112—113	—
1,2386	1,5330	68,21	67,36	53,11	52,94	6,79	6,66	5,13	5,14	182—183	166—167	—
1,1914	1,5252	77,25	76,60	56,31	56,00	7,53	7,39	4,76	4,66	162—163	—	—
1,2201	1,5317	72,64	71,98	54,20	54,54	7,15	7,04	4,92	4,89	161—162	153—154	—
1,1756	1,5240	81,81	81,22	57,11	57,33	7,62	7,70	4,53	4,45	127—128	—	—
1,3058	1,5630	70,69	69,78	54,98	54,93	6,06	6,38	4,60	4,93	220—221	155—157	204—205
плавится при 91—92°				50,42	50,35	5,77	5,64	4,94	4,89	211—213	—	—
1,2611	1,5513	75,48	74,40	55,98	56,37	6,64	6,76	4,75	4,69	198—200	160—161	—
1,3183	1,5521	72,77	71,42	52,18	52,00	6,25	6,04	4,75	4,66	185—186	163—165	—

Найдено %: С 50,12; Н 4,31; N 5,92
 $C_{10}H_{10}BrNO$. Вычислено %: С 50,02; Н 4,20; N 5,83.

3-Бром-4-метоксифенилуксусная кислота. Смесь 3,4 г (0,015 моля) 3-бром-4-метоксибензилцианида и раствора 5,6 г (0,1 моля) едкого кали в 20 мл воды при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 15—16 часов. Затем содержимое колбы вливают в стакан, содержащий смесь льда и соляной кислоты. Выход 3,25 г (88,5%), т. пл. 113—114° (из метанола). По литературным данным [5], т. пл. 114—115°.

Найдено %: С 44,25; Н 3,82
 $C_9H_9BrO_3$. Вычислено %: С 44,10; Н 3,70.

3-Бром-4-этоксифенилуксусная кислота получена аналогично омылением 4,8 г (0,02 моля) 3-бром-4-этоксibenзилцианида раствором 5,6 г едкого кали в 20 мл воды. Выход 4,6 г (88,8%), т. пл. 90—91° (из метанола).

Найдено %: С 46,52; Н 4,32
 $C_{10}H_{11}BrO_3$. Вычислено %: С 46,35; Н 4,28.

Амидоксим 3-бром-4-метоксифенилуксусной кислоты. К раствору 1,39 г (0,02 моля) хлоргидрата гидроксиламина в 300 мл воды прибавляют 1,06 г (0,01 моля) карбоната натрия и затем приливают 4,5 г (0,02 моля) 3-бром-4-метоксибензилцианида, растворенного в 30 мл этанола. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 5—6 часов и оставляют на ночь. Затем отгоняют часть этанола в вакууме водяного насоса. Из остатка по охлаждению выделяются кристаллы амидоксима, которые фильтруют и перекристаллизовывают из небольшого количества абсолютного этанола. Выход 4,3 г (83,0%), т. пл. 125—127°.

Найдено %: N 11,08
 $C_9H_{11}BrN_2O_3$. Вычислено %: N 10,81.

Хлоргидрат плавится при 189—190°.

Амидоксим 3-бром-4-этоксифенилуксусной кислоты синтезирован аналогичным образом из 1,39 г хлоргидрата гидроксиламина, 1,06 г карбоната натрия и 4,8 г 3-бром-4-этоксibenзилцианида. Выход 4,5 г (82,5%), т. пл. 117—118° (из абсолютного этанола).

Найдено %: N 10,31
 $C_{10}H_{13}BrN_2O_3$. Вычислено %: N 10,26.

Хлоргидрат плавится при 179—180°.

Хлористоводородная S-(3-бром-4-метоксибензил)-тиомочевина. Смесь 11,8 г (0,05 моля) 3-бром-4-метоксибензилхлорида, 3,8 г (0,05 моля) тиомочевины и 50 мл абсолютного метанола нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов. Затем отгоняют 30—35 мл растворителя и по охлаждению к остатку приливают 100—150 мл аб-

солютного эфира. Полученные кристаллы отсасывают и промывают небольшим количеством абсолютного эфира. Выход 15,0 г (96,1%), т. пл. 180°.

Найдено %: Cl 11,52

$C_9H_{11}BrClN_2OS$. Вычислено %: Cl 11,38.

Хлористоводородная S-(3-бром-4-этоксibenзил)-тиомочевина получена аналогично из 12,5 г (0,05 моля) 3-бром-4-этоксibenзилхлорида, 3,8 г (0,05 моля) тиомочевины в среде 50 мл абсолютного метанола. Выход 15,5 г (95,1%), т. пл. 190—192°.

Найдено %: Cl 11,08

$C_{10}H_{14}BrClN_2OS$. Вычислено %: Cl 10,89.

3-Бром-4-метоксibenзилтиоуксусная кислота. Смесь 4,66 г (0,015 моля) хлористоводородной S-(3-бром-4-метоксibenзил)-тиомочевины и 2,8 г (0,03 моля) хлоруксусной кислоты растворяют в 20 мл этанола и к ней при перемешивании приливают раствор 4 г (0,1 моля) едкого натра в 40 мл 50%-ного этанола. Реакционную смесь при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 4 часов, затем отгоняют этанол и остаток вливают в стакан, содержащий смесь льда и соляной кислоты. Полученный продукт отсасывают и перекристаллизовывают из 50%-ного метанола. Выход 3,8 г (87,1%), т. пл. 107—108°.

Найдено %: C 41,32; H 3,92; S 10,89

$C_{10}H_{11}BrO_3S$. Вычислено %: C 41,25; H 3,81; S 11,01.

3-Бром-4-этоксibenзилтиоуксусная кислота получена аналогично из 3,2 г (0,01 моля) хлористоводородной S-(3-бром-4-этоксibenзил)-тиомочевины, 1,88 г (0,02 моля) хлоруксусной кислоты и 3 г едкого натра. Выход 2,7 г (90,0%), т. пл. 105—106° (из 50%-ного метанола).

Найдено %: C 43,35; H 4,42; S 10,28

$C_{11}H_{13}BrO_3S$. Вычислено %: C 43,28; H 4,29; S 10,50.

Конденсация 3-бром-4-алкоксibenзилхлоридов с вторичными аминами. Смесь 0,05 моля 3-бром-4-алкоксibenзилхлорида, 0,1 моля вторичного амина и 30 мл абсолютного бензола нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение 6—8 часов. Затем приливают 10%-ной соляной кислоты до кислой реакции и отделяют бензол. К водному слою приливают 20%-ный раствор едкого натра до щелочной реакции, экстрагируют эфиром, последний высушивают над сернистым натрием и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выходы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице 3.

В ы в о д ы

1. Исследована реакция хлорметилирования *о*-алкоксибромбензолов. Установлено, что они хлорметилируются труднее, чем соответ-

ствующие алкоксибензолы, причем и в этом ряду с увеличением алкоксильного радикала значительно затрудняется введение хлорметильной группы.

2. Полученные 3-бром-4-алкоксибензилхлориды использованы в синтезах ряда кислот, серу- и азотсодержащих соединений, представляющих интерес как полупродукты и для испытания биологических свойств.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 19 I 1964

Հ. Ա. Հառոյան

ՄԻ ՔԱՆԻ Օ-ԱԼԿՕՔՍԻԲՐՈՄԲԵՆԶՈԼՆԵՐԻ ՔԼՈՐՄԵԹԻԼՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախկինում մենք ուսումնասիրել ենք արոմատիկ օդակի տարբեր տեղերում ավելի և կարբալիօքսիլ խմբեր պարունակող ֆենոլային եթերների քլորմեթիլման ռեակցիան: Ներկա աշխատանքում հաղորդվում են օ-ալկօքսի-բրոմբենզոլների քլորմեթիլման արդյունքները:

Օ-Ալկօքսիբրոմբենզոլների քլորմեթիլումը մենք փորձել ենք իրականացնել ալնպիսի պայմաններում, որոնք նախկինում նկարագրված են ալկօքսիբենզոլների համար՝ աղաթթվի և ֆորմալինի ազդեցությամբ, առանց օգտագործելու որևէ կատալիզատոր: Պարզվեց, որ ալդ պայմաններում ստացվում են միայն համապատասխան քլորմեթիլ ածանցյալների հետքեր: Ֆորմալինի և աղաթթվի քանակի հետագա ավելացումը, ինչպես նաև ռեակցիայի տեղեկության մեծացումը չեն տալիս բավարար արդյունքներ:

Այս սովորները ցույց են տալիս, որ բրոմի ներկայությամբ արոմատիկ օդակում զգալիորեն դժվարացնում է ալկօքսիբենզոլների քլորմեթիլումը և լավ արդյունքներ ստանալու համար անհրաժեշտ է ռեակցիան տանել ավելի խիստ պայմաններում:

Լավ արդյունքներ են ստացվում, երբ քլորմեթիլումը տարվում է ալա-րաֆորմալդեհիդի և քլորջրածնի ազդեցությամբ իբրև կատալիզատոր անջուր ցինկի քլորիդ օգտագործելիս: Այդ պայմաններում օ-բրոմանիզոլը և օ-բրոմֆեննտոլը հաջողվում է քլորմեթիլացնել համապատասխանաբար 74 և 66% ելքերով: Ավելի մեծ ալկօքսի ռադիկալ պարունակող բրոմբենզոլների դեպքում ելքը լինում է զգալիորեն ավելի ցածր: Պետք է ենթադրել, որ այս միացությունների շարքում ևս, ինչպես ալկօքսիբենզոլների դեպքում, ալկօքսի խմբի մեծացումը դժվարացնում է քլորմեթիլ խմբի մուգը:

Ստացված միացությունների մեջ քլորմեթիլ խմբի տեղը որոշելու նպատակով բրոմմեթօքսիբենզիլքլորիդը օքսիդացված է կալիումի պերմանգանատով մինչև 3-բրոմ-4-մեթօքսիբենզոլաթթու:

3-Բրոմ-4-ալկօքսիբենզիլքլորիդները օգտագործել ենք մի շարք միացությունների սինթեզի մեջ, որոնք հետաքրքրություն են ներկայացնում կամ բիոլոգիական հատկությունների ստուգման համար, կամ իբրև օրգանական սինթեզի կիսապրոդուկտներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнѳжоян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ФМЕПН 8, 29 (1955); А. А. Ароян, С. Г. Титанян, Г. А. Арзоян, Научные труды ЕГУ (хим. серия) 53, 45 (1956); А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 263 (1962).
2. А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 157 (1962), 18, 373 (1963).
3. Английский патент 347.892 (1932); О. Нроматка, Бер. 75, 123 (1942); М. Julia, М. Baillarge, Bull. Soc. chim. France 1953, 640; R. Pflieger, K. Waldmann, Chem. Ber. 90, 2395 (1957).
4. R. Quelet, С. г. 195, 155 (1932); 193, 2107 (1934); 205, 146 (1937).
5. R. G. Naik, P. S. Wheeler, J. Chem. Soc. 1338, 1780.
6. М. Т. Leffler, E. H. Volwiler, J. Am. Chem. Soc. 60, 896 (1938).
7. А. Л. Мнѳжоян, А. А. Ароян, Научные труды ЕГУ (хим. серия) 38, 21 (1952).
8. А. А. Ароян, Л. В. Хажакян, А. В. Арутюнян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 176 (1964).
9. A. L. Boura, F. C. Copp, A. F. Green, Nature 184, 70 (1959).
10. R. A. Maxwell, S. D. Ross, A. F. Plummer, J. Pharmacol. Exptl. Therap. 123, 128 (1958), 129, 22, (1960).
11. Г. С. Колесников, Г. М. Погосян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 131 (1957); ЖОХ 27, 3009 (1957).
12. M. Kulka, R. H. Mancke, J. Am. Chem. Soc. 75, 1322 (1953).