

А. Л. Мнджоян и А. А. Ароян

## Бисхлорметилирование алкоксибензолов и применение полученных продуктов в некоторых синтезах

При исследовании реакции хлорметилирования алкоксибензолов было установлено [1], что в случае анизолы и фенола, кроме соответствующих 4-алкоксибензилхлоридов, образуется некоторое количество высококипящей фракции, содержащей, в числе других веществ, продукты бисхлорметилирования.

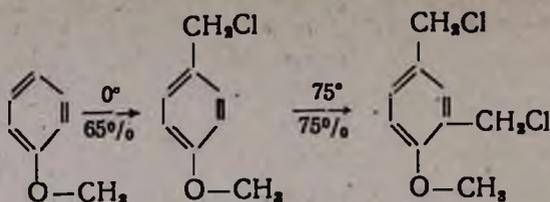
С целью детального изучения этих продуктов были найдены условия реакции, позволяющие проводить бисхлорметилирование анизолы с 73 и фенола с 57% выходом. Однако в аналогичных условиях бисхлорметилирование высших гомологов эфиров фенола не имело места, либо протекало с выходами не более 5—10% теории [2].

Таким образом, было установлено, что увеличение алкильного радикала не только затрудняет введение хлорметильной группы в пара-положение, но в еще большей степени, в случае бисхлорметилирования, препятствует введению второй хлорметильной группы, направляемой в орто-положение к алкокси-группе.

Учитывая многочисленные возможности применения алкоксибисхлорметильных продуктов в органическом синтезе с использованием двух весьма подвижных атомов хлора, а также хлорметильных групп вообще, мы наметили исследование этой реакции с целью подбора условий, благоприятствующих бисхлорметилированию высших гомологов фенолоэфиров и повышению выходов продуктов, получаемых из анизолы и фенола.

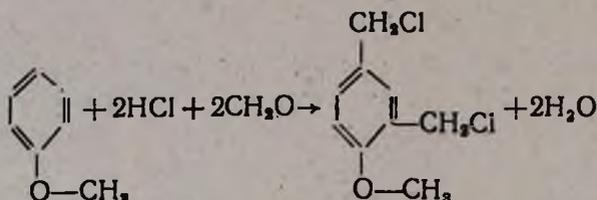
По литературным данным реакция бисхлорметилирования алкоксибензолов, по существу, почти не изучена. В патентной литературе имеется лишь указание Бруннера [3] о бисхлорметилировании анизолы. Келе и другие [4], повторив работу Бруннера, отметили, что кроме основного продукта реакции образуется большое количество побочных продуктов, в том числе 4,4-диметоксифенилметан.

Во избежание образования побочных продуктов, затрудняющих обработку и очистку бисхлорметилированного вещества, эти авторы предлагают проводить ступенчатое хлорметилирование анизолы с выделением промежуточного 4-хлорметиланизолы.



О бисхлорметилировании других алкоксибензолов в литературе нет никаких указаний.

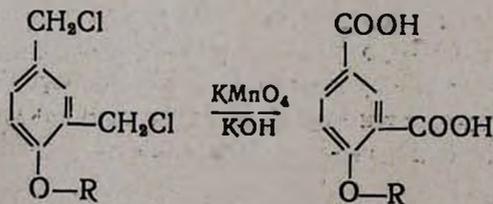
Бисхлорметилирование анизола мы осуществили с применением формалина и хлористого водорода по схеме



В нашей ранней работе [2] выход продукта реакции составлял 73%. Выяснилось, однако, что выход продукта можно повысить до 90–92% путем увеличения количеств формалина и хлористого водорода, а также продолжительности реакции. Фенетол был бисхлорметилирован в более жестких условиях с выходом до 84%. Хорошие выходы мы имели в случае пропокси- и изопропоксибензолов. В тех же условиях бутиловый и изобутиловый эфиры фенола бисхлорметилируются с выходами, не превышающими 20–25% теории. Несмотря на многообразные изменения условий реакции, в этих случаях нам не удалось поднять выходы выше 50%. Проведение реакции по Келе в две стадии, а также применение безводного хлористого цинка с параформальдегидом в среде хлороформа не отразилось на выходах.

Следует отметить, что при бисхлорметилировании высших гомологов алкоксибензолов возникают затруднения и в процессе выделения продуктов реакции, связанные с образованием сравнительно больших количеств монохлорметилпродуктов, а также небольших количеств 4,4-диалкоксидифенилметанов, температуры кипения которых мало отличаются от температуры кипения основного вещества.

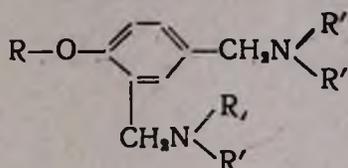
Для установления положения хлорметильных групп мы подвергли окислению полученные продукты перманганатом калия в щелочной среде до соответствующих 4-алкоксиизофталевых кислот [5]:



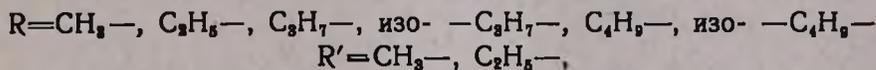
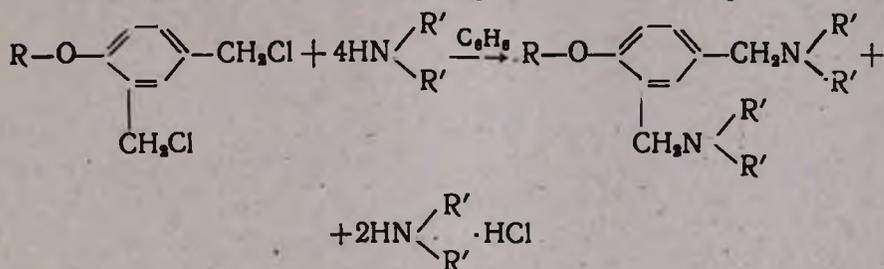
При этом 4-метокси- и 4-этоксиизофталевые кислоты были получены с 71 и 65% выходами соответственно. Выходы остальных членов гомологического ряда кислот с увеличением алкокси радикала резко падают. Это обстоятельство следует объяснить тем, что увеличение алкильного радикала способствует окислению алкоксиальной группы.

Довольно высокие выходы 4-метокси- и 4-этоксиизофталевых кислот позволяют считать этот способ получения препаративным методом их синтеза.

1,3-Бисхлорметил-4-алкоксибензолы представляют собой хорошие исходные продукты для получения диаминов типа



Диамины такой структуры, а также их хлоргидраты и четвертичные аммониевые соли, представляют интерес в качестве соединений с возможной курареподобной активностью [6,7]. На этом основании мы нашли целесообразным синтезировать диамины этого ряда, получить их хлоргидраты и четвертичные соли с целью изучения их фармакологических свойств. Синтез был осуществлен по следующей схеме:



Данные, характеризующие физико-химические свойства полученных диаминов и четвертичных аммониевых солей, сведены в таблицы [1—2]. Хлоргидраты представляют собой бесцветные гигроскопические вещества.

### Экспериментальная часть

1,3-Бисхлорметил-4-метоксибензол\*. В четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, стеклянной трубкой, доходящей до дна, термометром и газоотводной трубкой, помещают 27 г (0,25 моля)

\* Продукты бисхлорметилирования действуют раздражающе на слизистую оболочку и кожный покров лица и рук. Все операции, связанные с их синтезом, следует проводить под тягой.

R	R'	Выход в %	Температура кипения в °C
CH <sub>3</sub> —	CH <sub>3</sub> —	78,5	155—156
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —	CH <sub>3</sub> —	77,2	135—136
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —	CH <sub>3</sub> —	78,4	145—146
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ —	CH <sub>3</sub> —	80,1	137—138
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —	CH <sub>3</sub> —	81,0	155—156
$\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ —CH <sub>2</sub> —	CH <sub>3</sub> —	79,3	153—154
CH <sub>3</sub> —	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —	90,6	150—151
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —	88,5	157—158
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —	94,1	162—164
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ —	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —	86,6	159—160
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —	89,5	195 - 197
$\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ —CH <sub>2</sub> —	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —	88,7	183—184

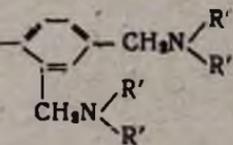
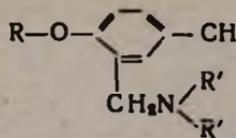


Таблица 1

Давление в мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MRD		Анализ в %					
			вычислено	найдено	С		Н		N	
					вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
10	0,9719	1,5150	68,15	68,97	70,22	70,44	9,97	9,97	12,60	12,38
5	0,9565	1,5050	72,77	73,29	71,13	71,08	10,23	10,31	11,85	11,87
5	0,9501	1,5050	77,39	78,17	71,94	71,56	10,46	10,20	11,18	11,49
5	0,9417	1,5005	77,39	78,25	71,94	71,87	10,46	10,55	11,18	10,94
5	0,9434	1,5050	82,01	83,13	72,67	72,88	10,67	10,43	10,60	10,71
6	0,9374	1,5018	82,01	83,21	72,67	72,75	10,67	10,61	10,60	10,33
6	0,9451	1,5022	86,63	86,97	73,33	73,28	10,85	10,73	10,05	9,87
6	0,9397	1,4975	91,24	91,12	73,91	73,72	11,03	10,92	9,58	9,91
6	0,9308	1,4970	95,86	96,34	74,45	74,28	11,18	11,12	9,14	9,41
6	0,9247	1,4930	95,86	96,31	74,45	74,66	11,18	11,15	9,14	9,24
10	0,9263	1,4970	100,48	101,25	74,94	75,01	11,32	11,32	8,73	8,38
9	0,9269	1,4950	100,48	101,01	74,94	75,19	11,32	11,45	8,73	8,52



R	R'	R' = CH <sub>3</sub>	
		Выход в %	Температура плавления в °C
CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> -	88,2	213—215
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> -	89,3	208—210
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> -	87,5	227—230
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH <sub>3</sub> -	80,2	232—235
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> -	86,2	208—210
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH <sub>3</sub> -	85,5	217—220
CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	82,4	183—186
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	84,3	185—187
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	83,7	186—188
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	80,3	133—136
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	81,2	132—135
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	90,6	103—106

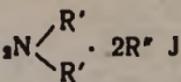


Таблица 2

Анализ в % J		R' = CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -			
вычислено	найдено	выход в %	Температура плавления в °C	Анализ в % J	
				вычислено	найдено
50,14	50,21	78,6	199—202	47,51	47,74
48,79	48,93	77,3	198—200	46,29	46,16
47,51	47,77	73,4	202—204	45,13	45,26
47,51	47,62	74,5	188—191	45,13	45,31
46,29	46,21	75,3	168—171	44,04	44,14
46,29	46,42	74,5	135—137	44,04	43,98
45,13	45,31	71,3	200—202	42,99	43,26
44,04	44,20	70,2	185—187	42,00	42,06
42,99	43,15	71,2	—	41,04	—
42,99	43,07	68,5	—	41,04	—
41,99	42,12	69,2	—	40,13	—
41,99	42,18	65,5	—	40,13	—

анизола, 120 мл 40% формалина, 100 мл концентрированной соляной кислоты и 75 мл бензола. Охладив смесь до 0—1° при перемешивании, пропускают в течение 2½—3 часов быстрый ток хлористого водорода, после чего перемешивание продолжают при комнатной температуре в течение 8 часов, отделяют бензольный слой и промывают его 2—3 раза ледяной водой. После отгонки растворителя при уменьшенном давлении (водоструйный насос), остаток перегоняют в вакууме. Первая фракция представляет собой смесь моно- и бисхлорметилованных продуктов. Отделив эту фракцию (2—3 г), собирают вещество, кипящее при 141—143°/14 мм. Отогранный 1,3-бисхлорметил-4-метоксибензол полностью кристаллизуется. Перекристаллизованный из бензола или смеси бензола с лигроином продукт плавится при температуре 64—65°. Выход 47,5 г или 90,6% теории.

Найдено %: Cl 34,61

$C_9H_{10}Cl_2O$ . Вычислено %: Cl 34,63.

*1,3-Бисхлорметил-4-этоксibenзол.* В охлажденную до 0—1° смесь, состоящую из 30,5 г (0,25 моля) фенетола, 120 мл формалина, 100 мл концентрированной соляной кислоты и 75 мл бензола, при 0—1° и перемешивании, пропускают быстрый ток хлористого водорода до насыщения. Далее, при комнатной температуре перемешивают в течение 4 часов, снова охлаждают до 0—1°, опять пропускают быстрый ток хлористого водорода в течение 1—1½ часов и перемешивают при комнатной температуре 7—8 часов. После обработки по описанию, данному для анизола, перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 148—149°/14 мм. Вещество полностью кристаллизуется и плавится при 41—43°. Выход 46 г или 84% теории.

Найдено %: Cl 32,68

$C_{10}H_{12}Cl_2O$ . Вычислено %: Cl 32,42.

*1,3-Бисхлорметил-4-пропоксибензол.* В смесь, состоящую из 34 г (0,25 моля) пропоксибензола, 120 мл формалина, 100 мл концентрированной соляной кислоты и 75 мл бензола, при температуре 0—1° и перемешивании пропускают быстрый ток хлористого водорода в течение 3—3½ часов. По окончании перемешивание продолжают при комнатной температуре еще в течение 4 часов и оставляют стоять на ночь. На следующий день в тех же условиях пропускают хлористый водород в продолжение 1 часа и перемешивают при комнатной температуре в течение 8—10 часов. После обычной обработки фракционируют в вакууме; сначала перегоняется смесь продуктов моно- и бисхлорметилирования (13 г); 1,3-бисхлорметил-4-пропоксибензол собирают при 157—162°/14 мм. Выход 36 г или 65,2% теории.  $d_4^{20}$  1,1852;  $n_D^{20}$  1,5450;  $M_{RD}$  найдено 62,17; вычислено 60,77.

Найдено %: Cl 30,06

$C_{11}H_{14}Cl_2O$ . Вычислено %: Cl 30,47.

*1,3-Бисхлорметил-4-изопропоксибензол.* В смесь 27,2 г (0,2 моля) изопропоксибензола, 100 мл формалина, 80 мл концентрированной со-

ляной кислоты и 60 мл бензола при 0—1° пропускают в течение 2½—3 часов быстрый ток хлористого водорода. После окончания пропускания при этой же температуре продолжают перемешивание в течение 1 часа и затем при комнатной температуре в течение еще 4 часов. На следующий день реакционную смесь снова охлаждают до 0—1° и пропускают хлористый водород в течение 1 часа, продолжая перемешивание при комнатной температуре от 8 до 10 часов. Отделив смесь моно- и бисхлорметилированных продуктов (5—6 г), собирают фракцию 1,3-бисхлорметил-4-алкоксибензола, кипящую при 154—159°/14 мм. Выход 34,5 г или 74% теории;  $d_4^{20}$  1,1636;  $n_D^{20}$  1,5410;  $MR_D$  найдено 62,94; вычислено 60,77.

Найдено %: Cl 30,19  
 $C_{11}H_{14}Cl_2O$ . Вычислено %: Cl 30,47.

*1,3-Бисхлорметил-4-бутоксibenзол.* Смесь 37,5 г (0,25 моля) бутоксибензола, 150 мл формалина, 100 мл концентрированной соляной кислоты и 75 мл бензола охлаждают при перемешивании до 0—1° и пропускают в реакционную массу быстрый ток хлористого водорода в течение 4—4½ часов. Далее перемешивают при комнатной температуре еще 4 часа и оставляют стоять на ночь. На следующий день при 0—1° и перемешивании пропускают хлористый водород в течение 1—2 часов и перемешивают смесь при комнатной температуре еще 15—18 часов. После обычной обработки остаток перегоняют в вакууме, собирая первую фракцию, кипящую до 155°/14 мм (7—8 г), вторую фракцию от 155 до 170°/14 мм (37 г). Вторичная перегонка этой фракции дает 4—5 г 4-бутоксibenзилхлорида (136—138°/14 мм) и 30 г. (48,5% теории) 1,3-бисхлорметил-4-бутоксibenзилхлорида с т. кип. 164—169°/14 мм;  $d_4^{20}$  1,1449;  $n_D^{20}$  1,5390;  $MR_D$  найдено 67,59; вычислено 65,38.

Найдено %: Cl 28,57  
 $C_{12}H_{16}Cl_2O$ . Вычислено %: Cl 28,74.

*1,3-Бисхлорметил-4-изобутоксibenзол.* Бисхлорметилирование изобутоксibenзола проводится в условиях, аналогичных описанным для бутоксибензола. Перегонка в вакууме дает 2 фракции: I до 150°/14 мм (6—7 г); II 150—168°/14 мм (37 г). После вторичной разгонки второй фракции получают 4—5 г 4-изобутоксibenзилхлорида с т. кип. 136—137°/14 мм и 31 г (50,2% теории) 1,3-бисхлорметил-3-изобутоксibenзола с т. кип. 162—166°/14 мм,  $d_4^{20}$  1,1461;  $n_D^{20}$  1,5370;  $MR_D$  вычислено 67,34; найдено 65,38.

Найдено %: Cl 28,36  
 $C_{12}H_{16}Cl_2O$ . Вычислено %: Cl 28,74.

*Окисление 1,3-бисхлорметил-4-метоксибензола.* В круглодонную колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой и обратным холодильником, № 3—4

дильником, помещают 20,7 г (0,1 моля) 1,3-бисхлорметил-4-метоксибензола, 16,8 г едкого кали и 300 мл воды. Пустив в ход мешалку, смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение  $\frac{1}{2}$  часа и вносят маленькими порциями 42,1 г тонкоизмельченного перманганата калия. После окончания прибавления, на что требуется около 4 часов, перемешивание и нагревание продолжают еще 6 часов, затем фильтруют и к охлажденному фильтрату приливают 20% соляной кислоты до кислой реакции на конго. Выпавшую в осадок 4-метоксиизофталевую кислоту отсасывают и перекристаллизовывают сначала из 50%-ной, а затем из ледяной уксусной кислоты. Выход 14 г или 71,4% теории; т. кип. 271°.

Окисление остальных 1,3-бисхлорметилированных алкоксибензолов проводят аналогичным образом.

*1,3-Бисдиметиламинометил-4-алкоксибензолы.* В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 0,1 моля 1,3-бисхлорметил-4-алкоксибензола и при охлаждении ледяной водой приливают 18 г (0,4 моля) диметиламина в 150 мл сухого бензола. Смесь оставляют стоять на ночь и затем нагревают на водяной бане от 3 до 4 часов. После охлаждения обрабатывают 10% соляной кислотой до кислой реакции на конго, отделяют водный слой и при охлаждении приливают 20% раствора едкого натра до сильно щелочной реакции. Выделившийся слой диамина отделяют, а водный раствор несколько раз экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты высушивают прокаленным поташом, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме (см. табл. 1).

*1,3-Бисдиэтиламинометил-4-алкоксибензолы.* В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 0,1 моля 1,3-бисхлорметил-4-алкоксибензола, 29,2 г (0,4 моля) диэтиламина и 100 мл бензола; смесь оставляют стоять в течение 2—3 часов, затем реакционную массу нагревают на водяной бане в продолжение 5—6 часов и обрабатывают как в предыдущем случае (см. табл. 1).

*Иодалкилаты 1,3-бисдиалкиламинометил-4-алкоксибензолов.* В круглодонную колбу с обратным холодильником помещают смесь 0,002 моля 1,3-бисдиалкиламинометил-4-алкоксибензола, 0,006 моля алкилиодида, 50 мл ацетона и кипятят на водяной бане до осаждения четвертичной аммониевой соли, с осадка сливают ацетон и, промыв его 5—10 мл ацетона, отфильтровывают и сушат. В случае образования тягучей массы протирают ее стеклянной палочкой до кристаллизации соли. Иодметилаты образуются легко, в большинстве случаев без нагревания. Для получения иодэтилатов требуется нагревание смеси от 2 до 10 часов. При этом иодэтилаты 1,3-бисдиэтиламинометил-4-алкоксибензолов, по сравнению с диметилпроизводными, получаются труднее, в частности, в случае высших гомологов алкоксибензолов (см. табл. 2).

## Выводы

1. Изучена реакция бисхлорметилирования алкоксибензолов и разработан метод их получения с выходами порядка 84—92% для анизола и фенетола и 50—75% для высших гомологов.

2. Показано, что увеличение алкоксильного радикала не только затрудняет монохлорметилирование в пара-положение, но в еще большей степени препятствует вступлению второй хлорметильной группы в орто-положение.

3. Месторасположение хлорметильных групп в 1,3-бисхлорметил-4-алкоксибензолах доказано путем их окисления в соответствующие 4-алкоксиизофталевые кислоты. При этом 4-метокси- и 4-этоксиизофталевые кислоты получены с выходами 71 и 65% соответственно, позволяющими считать этот способ получения препаративным методом их синтеза.

4. С целью изучения фармакологических свойств получены 1,3-бисдиметил- и диэтиламинометил-4-алкоксибензолы, их хлоргидраты и четвертичные аммониевые соли.

Институт тонкой органической химии  
Академии наук Армянской ССР

Поступило 25 III 1957

Ս. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ և Ն. Ս. ՀԱՐՈՅԱՆ

## ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶՈԼՆԵՐԻ ԲԻՍԲԼՈՐՄԵԹԻԼՈՒՄԸ ԵՎ ՍՅԱՑՎԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԳՈՐԾԱԴՐՈՒՄԸ ՈՐՈՇ ՍԻՆԹԵԶՆԵՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ալկոքսիբենզոլների քլորմեթիլման ռեակցիայի ուսումնասիրության ժամանակ պարզվեց, որ անիզոլը և ֆենետոլը որոշակի պայմաններում քլորմեթիլելիս, բացի համապատասխան 4-ալկոքսիբենզոլքլորիդներից, ստացվում են նաև բիսքլորմեթիլման պրոդուկտներ՝ համապատասխանաբար 73% և 57% ելքերով: Սակայն նույն պայմաններում ֆենոլի ավելի բարձր ելքերներից բիսքլորմեթիլ պրոդուկտներ կամ բոլորովին չեն ստացվում, կամ ստացվում են չնչին քանակությամբ:

Նկատի ունենալով այն բազմաթիվ հնարավորությունները, որ ունեն ալկոքսիբիսքլորմեթիլպրոդուկտները՝ քիմիապես չափազանց ակտիվ երկու քլորի ստոմենների և ընդհանրապես քլորմեթիլմաբի ներկայությունը շնորհիվ, մենք որոշեցինք ուսումնասիրել ալդ ռեակցիան, նպատակ ունենալով մի կողմից իրականացնել ֆենոլի ավելի մեծ ակտիվությունների բիսքլորմեթիլումը, մյուս կողմից՝ ավելի մեծացնել անիզոլից և ֆենետոլից ստացվող պրոդուկտների ելքերը:

Ալկոքսիբենզոլների բիսքլորմեթիլումը իրականացրել ենք մրջնալդեհիդի և քլորաջրածնի ազդեցությամբ, բենզոլի միջավայրում: Մանրակրկիտ ուսում-

Նասիրութեան հետեանքով հնարավոր եղաւ մշակել այնպիսի պայմաններ, որոնցում անիզոլը ենթարկւում է բիսքլորմեթիլման  $90-92\%$  ելքով: Համեմատաբար ավելի խիստ պայմաններում բավականաչափ բարձր ելքերով ստացվում են նաև ֆենետոլի, պրոպօքսի- և իզոպրոպօքսիբենզոլների բիսքլորմեթիլումը պահանջում է անհամեմատ ավելի խիստ պայմաններ, իսկ ուսկցիայի պրոդուկտներն ստացվում են ցածր ելքերով (մոտ  $50\%$ ):

Սինթեզված միացութունների մեջ քլորմեթիլ լումբրի տեղը որոշել ենք այդ նույններն օքսիդացնելով մինչև համապատասխան 4-ալիօքսիդֆթալաթթուները:

1,3-բիսքլորմեթիլ-4-ալիօքսիբենզոլների և երկրորդային ամինների փոխազդեցութեան միջոցով ստացված են համապատասխան 1,3-բիսօքսիլիլամինոմեթիլ-4-ալիօքսիբենզոլներ: Կուրարեանման ազդեցութունն ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզված են նաև այդ դիամինների քլորաշրածնական և չորրորդային ամոնիումային աղերը:

Սինթեզված միացութունների ֆորմուլաները և ֆիզիկա-քիմիական որոշ հաստատունները բերված են № 1, 2 և 3 աղյուսակներում:

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Миджоян, А. А. Ароян, Научные труды Ереванского гос. ун-та им. В. М. Молотова (химическая серия), 26, 21 (1952).
2. А. А. Ароян, Кандидатская диссертация, стр. 48—50; 59—63; Ереван, 1951.
3. А. Brunner, герм. пат., 567,753 (1928); С. А. 27, 2694 (1933), А. Brunner, амер. пат., 1,887,396 (1933); С. А., 27, 1359 (1933).
4. R. Quelet, M. Anglade, С. г., 203, 262 (1936); R. Quelet, M. Anglade, Bull. soc. chim., (5) 3, 2200 (1936).
5. А. Л. Миджоян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, серия ФМТЕ наук, 8, 19 (1955).
6. R. Fusco, S. Chiavarelli, G. Palazzo, D. Bovet, Gazz. Chim. Ital., 78, 951 (1948); С. А., 43, 6590 (1949).
7. А. Phillips, J. Am. Chem. Soc., 77, 1693 (1955).