

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Л. Мнджоян, академик АН Армянской ССР и А. А. Ароян

Исследование в области производных фурана

Сообщение XVII. Хлорэтилирование эфиров фуран-2-карбоновой кислоты и некоторые применения полученных соединений в органическом синтезе.

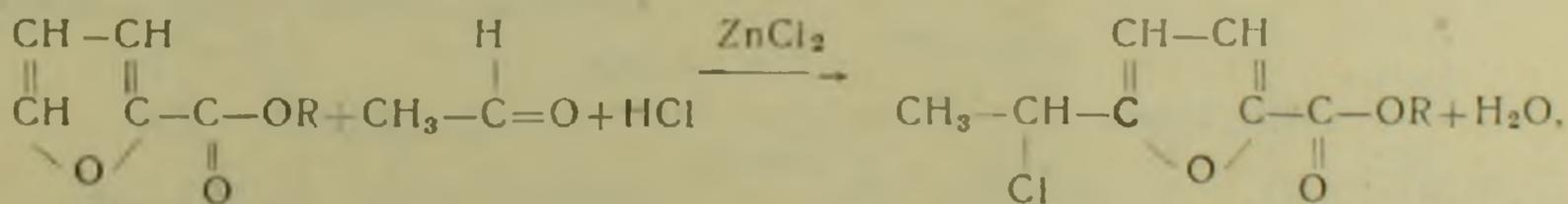
(Представлено 22.11.1956)

Реакция хлорметилирования, хорошо изученная в области ароматических соединений⁽¹⁾, в последние годы с успехом применяется и в гетероциклическом ряду. В литературе встречаются работы по хлорметилированию производных фурана⁽²⁾, тиофена⁽³⁾, тионафтена⁽⁴⁾ и других гетероциклов⁽⁵⁾.

По аналогии с реакцией хлорметилирования вместо формальдегида были применены другие алифатические альдегиды, в результате чего в ароматическом ряду синтезированы некоторые α-хлоралкилпроизводные⁽⁶⁾. Однако реакция хлоралкилирования в ряду гетероциклических соединений еще не исследована. Между тем изучение этой реакции и разработка методов синтеза хлоралкилпроизводных открыли бы широкие возможности для органического синтеза.

В связи с изложенным представлял интерес исследовать реакцию хлоралкилирования эфиров фуран-2-карбоновой кислоты. В основу наших работ были положены данные, полученные при хлорметилировании эфиров этой же кислоты⁽⁷⁾.

Хлорэтилирование проводилось по приведенной ниже схеме,



где радикал представляет собой метильный и этильный остатки.

Ввиду того, что оптимальная температура реакции хлорметилирования алкиловых эфиров фуран-2-карбоновой кислоты выше температуры кипения ацетальдегида, хлорэтилирование указанных эфиров в условиях реакции хлорметилирования не представлялось возможным осуществить; кроме того, растворение ацетальдегида в хлороформе сопровождается выделением значительного количества тепла. Эти обстоятельства вызвали необходимость уточнить условия реакции хлорэтилирования эфиров фуран-2-карбоновой кислоты.

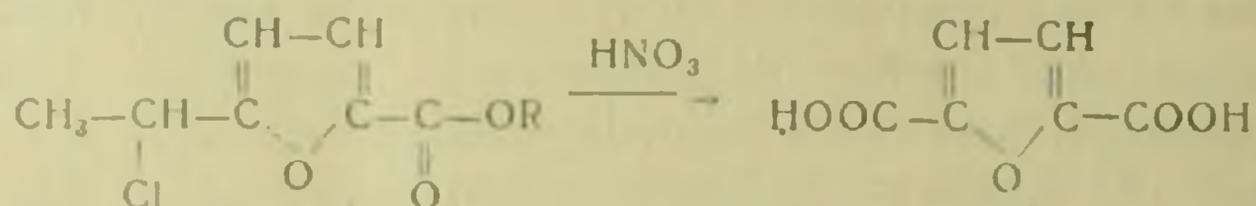
Проведенные опыты показали, что при сравнительно высоких температурах хлорэтилирование происходит быстрее, но одновременно увеличивается и скорость побочных реакций, вследствие чего выход основного продукта падает.

Нами был применен и параальдегид, который обладает высокой температурой кипения и, растворяясь в хлороформе, не выделяет тепла, однако при этом все же имеет место образование побочных продуктов; поэтому реакцию хлорэтилирования необходимо проводить в условиях низкой температуры. Разработанные нами оптимальные условия приведены в экспериментальной части. При сравнении этих условий с условиями хлорметилирования можно прийти к заключению, что хлорэтилирование протекает труднее.

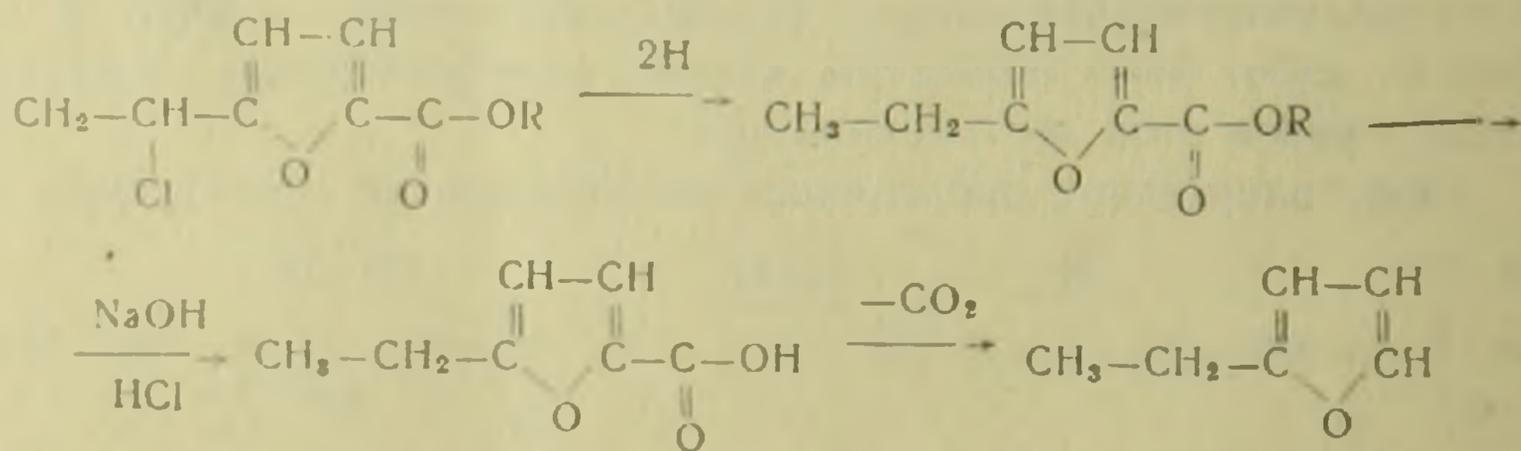
Попытки применения других алифатических альдегидов, как: пропионового, масляного, изомасляного, оказались безуспешными; хлоралкилирование в случае хлорэтилирования не происходит. Увеличение количества катализатора, хлористого водорода, а также повышение температуры не привели к положительным результатам.

Местонахождение хлорэтильной группы было определено:

а) окислением полученных соединений азотной кислотой до фуран-2,5-дикарбоновой кислоты



б) восстановлением хлорэтилпроизводных до эфиров 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты с дальнейшим омылением до свободной кислоты и затем декарбонированием до 2-этилфурана



Соединения, полученные по второму ряду реакций, как: 5-этилфуран-2-карбоновая кислота и ее алкиловые эфиры, привлекли наше внимание с точки зрения использования в качестве исходных продуктов в синтезах биологически активных веществ. В связи с этим мы попутно исследовали реакцию восстановления эфиров 5-хлорэтилфуран-2-карбоновых кислот.

Восстановление соединений такого типа обычно проводится цинковой пылью в уксусной кислоте. Однако, как показали данные, в нашем случае не всегда достигались удовлетворительные результаты.

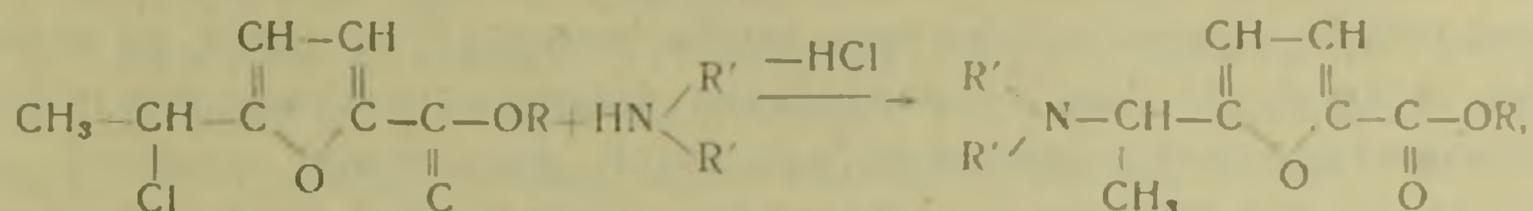
Применение имеющейся в продаже цинковой пыли давало низкие выходы, использование же цинка достаточной чистоты повысило выход только до 55—60% теорин.

Проведение реакции в смеси уксусной и соляной кислот также не дало удовлетворительных результатов. Наилучших результатов мы достигли при восстановлении хлорэтиловых эфиров цинковой пылью и хлористым водородом в среде ледяной уксусной кислоты. При этом восстановление заканчивается в течение 2—3 часов и выход полученных соединений доходит до 78—82%.

Омыление эфиров, с выходами порядка 85—87%, осуществляется 10—15% водным раствором едкого натра.

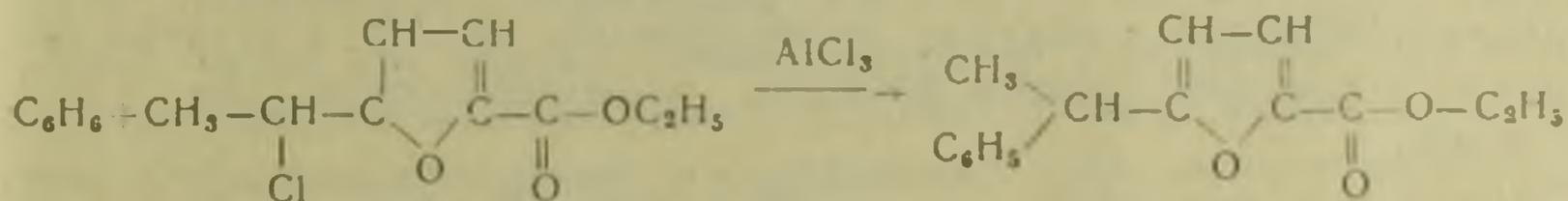
Полученные 5-(хлорэтил) производные были применены также в некоторых других реакциях.

Так, взаимодействием со вторичными аминами были получены соответствующие третичные амины

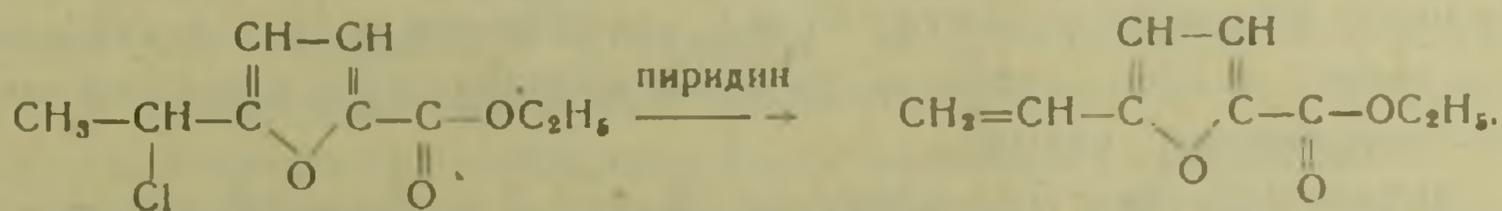


где R и R' = метил, этил.

С бензолом, в присутствии каталитических количеств треххлористого алюминия, этиловый эфир 5-(α -хлорэтил)фуран-2-карбоновой кислоты образует, соответственно, этиловый эфир 5-(α -фенилэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты.

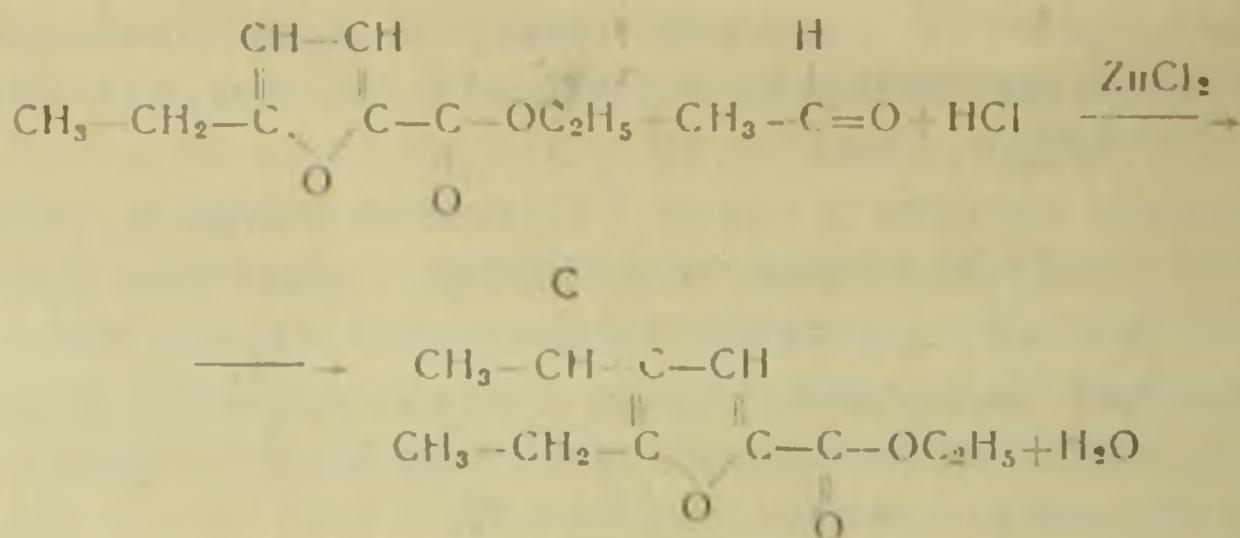


При нагревании с пиридином в среде толуола или ксилола отщепляется хлористый водород и образуется этиловый эфир 5-винилфуран-2-карбоновой кислоты



представляющий собой подвижную жидкость, которая при стоянии полимеризуется, а затем, по истечении некоторого времени, превращается в прозрачную стекловидную массу светло-желтого цвета.

Было проведено также хлорэтилирование этилового эфира 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты. Установлено, что этот эфир легко подвергается хлорэтилированию, образуя этиловый эфир 5-этил-4-(α -хлорэтил) фуран-2-карбоновой кислоты.



Экспериментальная часть. Этиловый эфир 5-(α -хлорэтил) фуран-2-карбоновой кислоты. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и газоотводной трубкой, помещают 35 г этилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты (⁸), 8 г безводного хлористого цинка и 75 мл хлороформа. Перемешиваемую смесь охлаждают до 0—1° и приливают в течение 20—30 минут 22 г ацетальдегида с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 4—5°. После прибавления всего количества ацетальдегида капельную воронку заменяют изогнутой стеклянной трубкой, достигающей до дна колбы, и, продолжая энергичное перемешивание, пропускают ток сухого хлористого водорода; при этом температуру смеси поддерживают в пределах 4—5°. После насыщения продолжают пропускать более медленный ток хлористого водорода в течение одного часа, затем дают температуре смеси подняться до комнатной и продолжают перемешивать еще 2,5—3 часа. Содержимое колбы 2—3 раза промывают ледяной водой, тщательно отделяют водный слой, отгоняют растворитель в вакууме водоструйного насоса и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, перегоняющуюся при 117—121°/3 мм.

Выход 39,3 г или 77,4% теории. d_4^{20} 1,1839; n_D^{20} 1,5042; M_{R_D} найдено 50,70; M_{R_D} вычислено 48,79. Найдено %: Cl 17,44; $C_9H_{11}ClO_3$. Вычислено %: Cl 17,51.

Метилловый эфир 5-(α -хлорэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты. Смесь 31,5 г метилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты (⁸), 8 г безводного хлористого цинка, 75 мл хлороформа и 22 г ацетальдегида помещают в круглодонную колбу и проводят хлорэтилирование по вышеприведенному методу.

Метилловый эфир 5-(α -хлорэтил) фуран-2-карбоновой кислоты перегоняется при 108—110°/3 мм. Выход 36,6 г или 77,4% теории. d_4^{20} 1,2365; n_D^{20} 1,5128; M_{R_D} найдено 45,76; M_{R_D} вычислено 44,17. Найдено %: Cl 18,81 вычислено %: Cl 18,82.

Этиловый эфир 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с газоотводной трубкой, термометром и стеклянной трубкой для ввода хлористого водорода, помещают 50,6 г этилового эфира 5-(α -хлор-

этил)-фуран-2-карбоновой кислоты и 150 мл ледяной уксусной кислоты. При энергичном перемешивании в течение 20—30 минут небольшими порциями вносят 49 г цинковой пыли. Затем пропускают ток сухого хлористого водорода с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 55—65°. После насыщения нагревают на водяной бане в течение 30—40 минут и при охлаждении вливают в 400 мл воды со льдом. Отделяют верхний слой, водный 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 91—92°/4 мм. Выход 33,7 г или 80,1 % теории.

d_4^{20} 1,0618; n_D^{20} 1,4835; M_{R_D} найдено 45,28;
вычислено 43,92. Найдено %: С 64,27; Н 7,14;
 $C_9H_{12}O_3$ вычислено %: С 64,26; Н 7,19.

Метиловый эфир 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты. Смесь 47,1 г метилового эфира 5-(α -хлорэтил)-фуран-карбоновой кислоты, 49 г цинковой пыли и 150 мл ледяной уксусной кислоты восстанавливают по примеру предыдущего этилового эфира. После отгонки растворителя, остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 84—85°/4 мм. Выход 30,9 г или 80,3% теории.

d_4^{20} 1,0946; n_D^{20} 1,4900; M_{R_D} найдено 40,71;
вычислено 39,30. Найдено %: С 62,54; Н 6,71;
 $C_8H_{10}O_3$. Вычислено %: С 62,32; Н 6,55.

5-Этилфуран-2-карбоновая кислота. Смесь 33,6 г этилового эфира 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты и 150 мл 10 % раствора едкого натра при перемешивании нагревают с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 1,5 часа. Экстрагируют эфиром и при перемешивании и охлаждении водой подкисляют 10% соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделившуюся кислоту отсасывают, высушивают и перекристаллизовывают из бензола; т. п. 92—93°. Выход 24,3 г или 86,8% теории. Найдено %: С 60,16; Н 5,68; $C_7H_8O_3$ вычислено %: С 60,06; Н 5,71.

2-Этилфуран. В широкогорлую перегонную колбу с боковым тубусом для термометра помещают 14 г 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты и присоединяют к ней длинный холодильник. Приемником служит змеевиковый конденсатор, погруженный в охлаждающую смесь. Колбу нагревают на сплаве Вуда до 185—195°; при этой температуре происходит равномерное декарбонирование кислоты. Собранный дистиллят сушат над обезвоженным сернокислым натрием и перегоняют при 87—88°/670 мм. Выход 7,2 г или 75% теории.

d_4^{20} 0,8977; n_D^{20} 1,4332; M_{R_D} найдено 27,84;
 C_6H_8O вычислено 28,42. (По литературным данным⁹).
т. кип. 91—93°/760 мм d_{15}^{13} 0,9120; γ_0^{13} 1,4466). Найдено %: С 74,83
Н 8,21; C_6H_8O вычислено %: С 75,00, Н 8,33.

Окисление этилового эфира 5-(α -хлорэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты. Смесь 10,1 г этилового эфира 5-(α -хлорэтил) фуран-2-карбоновой кислоты, 80 мл азотной кислоты ($\alpha=1,36$) и 30 мл воды нагревают до начала реакции. Прекращают обогрев и, пождав пока спадет бурное течение реакции, кипят смесь в течение 4—6 часов. После охлаждения отсасывают осадок фуран-2,5-дикарбоновой кислоты, который перекристаллизовывают из воды. Фуран-2,5-дикарбоновая кислота разлагается при 300—320°.

Найдено %: С 45,93; Н 2,78;

$C_6H_4O_5$; вычислено %: С 46,15; Н 2,56.

Этиловый эфир-5-(α -диметиламиноэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты. Смесь 20,2 г этилового эфира 5-(α -хлорэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты и 11,2 г диметиламина в 70 мл сухого бензола нагревают в запаянной стеклянной трубке в водяной бане в течение 15 часов. Затем, при охлаждении и перемешивании приливают соляной кислоты до кислой реакции на конго. Отделив бензольный слой, водный насыщают углекислым натрием, приливают 2—3 мл раствора едкого натра и многократно экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая продукт, кипящий при 109—111°/2. Выход 16,1 г или 76,7% теории. d_4^{20} 1,0418; n_D^{20} 1,4915; MR_D найдено 58,78;

MR_D вычислено 57,10. Найдено %: С 62,49; Н 8,12; N 6,78;

$C_{11}H_{17}NO_3$. Вычислено %: С 62,53; Н 8,11; N 6,62;

Метилловый эфир 5-(α -диметиламиноэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты. Получен аналогичным образом. Т. кип. 103—105°/2 мм.

Выход 75,3% теории. d_4^{20} 1,0770; n_D^{20} 1,4970

MR_D найдено 53,57; MR_D вычислено 52,48. Найдено %: С 60,75;

Н 7,79; N 6,85; $C_{10}H_{15}NO_3$ вычислено %: С 60,89;

Н 7,66; N 7,10.

Этиловый эфир 5-(α -диэтиламиноэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты. Способ получения аналогичен; т. кип. 141—142°/4 мм.

Выход 73,5% теории. d_4^{20} 1,0165; n_D^{20} 1,4880; MR_D найдено 67,83.

MR_D вычислено 66,34. Найдено %: С 65,20;

Н 8,84; N 6,00; $C_{13}H_{21}NO_3$ вычислено %: С 65,24;

Н 8,84; N 5,85.

Метилловый эфир-5-(α -диэтиламиноэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты. Т. кип. 115—117°/2 мм. Выход 74,7 % теории.

d_4^{20} 1,0360; n_D^{20} 1,4950; MR_D найдено 63,41

MR_D вычислено 61,72. Найдено %: С 64,22; Н 8,23; N 6,20;

$C_{12}H_{19}NO_3$ вычислено %: 63,97; Н 8,50; N 6,21;

Этиловый эфир 5-винилфуран-2-карбоновой кислоты. Смесь 20,2 г этилового эфира 5-(α -хлорэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты, 19,7 г сухого пиридина и 50 мл толуола кипятят с обратным холодильником в течение 5—6 часов. Затем к содержимому колбы при

охлаждении и перемешивании приливают 20 % соляной кислоты до кислой реакции на конго. Отделяют водный слой, экстрагируют его бензолом и присоединяют к основному продукту. Высушив над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 105—109°/3,5 мм. Выход 7,5 г или 45,2% теории.

d_4^{20} 1,1303; n_D^{20} 1,5150; MR_D найдено 44,32;

MR_D вычислено 43,46. Найдено %: С 64,81; Н 5,87;

$C_9H_{10}O_3$ вычислено %: С 65,04; Н 6,06.

Этиловый эфир 5-(α -фенилэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 30,3 г этилового эфира 5-(α -хлорэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты и 175 мл сухого бензола. При перемешивании в течение 30 минут, маленькими порциями прибавляют 15 г безводного хлористого алюминия и нагревают на водяной бане при температуре бани, равной 75—80° в продолжение 4—5 часов. Затем, охлаждая льдом, при перемешивании, вносят в колбу 50—100 г льда и приливают через капельную воронку разбавленной соляной кислоты до исчезновения желтоватой тягучей массы со стенок колбы. Отделяют бензольный слой, водный экстрагируют эфиром и присоединяют к основному продукту. Соединенный раствор промывают водой, высушивают прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 162—163°/3 мм. Выход 19,5 г или 53,3% теории, d_4^{20} 1,1086; n_D^{20} 1,5420;

MR_D найдено 69,35; MR_D вычислено 68,03.

Найдено %: С 73,67; Н 6,68; $C_{15}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 73,74; Н 6,60.

5-(α -Фенилэтил) фуран-2-карбоновая кислота. 24,4 г этилового эфира 5-(α -фенилэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты омыляют 75 мл 10% раствора едкого натра по описанию, данному для 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты. Выделившуюся кислоту перекристаллизовывают из смеси (1:1) бензола с петролейным эфиром; т. п. 102—104°. Выход 18,3 или 84,7% теории.

Найдено %: С 67,18; Н 8,13; $C_{13}H_{12}O_3$

Вычислено %: С 67,34; Н 8,23.

Этиловый эфир 5-этил-4-(α -хлорэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты. В круглодонную колбу помещают 16,8 г этилового эфира 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты, 3,5 г безводного хлористого цинка, 75 мл хлороформа, 8,8 г ацетальдегида и реакцию хлорэтилирования проводят по описанию, данному для 5-хлорэтилпроизводного.

После отгонки растворителя в вакууме водоструйного насоса остаток перегоняют на сплаве Вуда в вакууме, собирая продукт, кипящий при 117—123°/2 мм.

Выход 16,5 г или 71,7% теории.

d_D^{20} 1,1236; n_D^{20} 1,4995; найдено 60,33; MR_D вычислено 58,03.
Найдено %: Cl 15,33; $C_{11}H_{15}ClO_3$ вычислено %: Cl 15,45.

Выводы. 1. Изучена реакция хлорэтилирования эфиров фуран-2-карбоновой и 5-этилфуран-2-карбоновой кислот ацетальдегидом (или параальдегидом) и хлористым водородом. Разработан метод получения соответствующих хлорэтиллированных с 70—77% выходами.

2. Исследованы некоторые пути применения полученных соединений в органическом синтезе: конденсация с вторичными аминами, восстановление, конденсация с бензолом, отщепление хлористого водорода. В результате синтезированы: метиловые и этиловые эфиры 5-(α -диметиламино)-и 5-(α -диэтиламино)-этилфуран-2-карбоновых кислот, метиловые и этиловые эфиры 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты, и соответственно 5-этилфуран-2-карбоновая кислота, этиловый эфир 5-винилфуран-2-карбоновой кислоты, этиловый эфир 5-(α -фенилэтил) фуран-2-карбоновой кислоты и 5-(α -фенилэтил)-фуран-2-карбоновая кислота.

Институт тонкой органической химии
Академии наук Армянской ССР

Ս. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ ԵՎ Զ. Ա. ԶԱՐՍՅԱՆ

Հետազոտությունների ֆուրանի ածանցյալների բնագավառում

Հաղորդում XVII: ֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների քլորմեթիլումը և ստացված միացությունների մի քանի կիրառությունները օրգանական սինթեզում

Քլորմեթիլման սեպտիայի նմանությամբ, ֆորմալդեհիդի փոխարենն օգտագործելով այլ ալդեհիդներ, մի շարք արոմատիկ միացություններից ստացված են համապատասխան α -հալոգենառալիկ ածանցյալներ: Մակայն քլորալիլման սեպտիան հետերոցիկլիկ միացությունների շարքում ուսումնասիրված չէ: Մինչդեռ այդ սեպտիայի ուսումնասիրությունը և համապատասխան քլորալիլ ածանցյալների սինթեզի մեթոդների մշակումը որոշակի հետաքրքրություն է ներկայացնում օրգանական սինթեզի տեսակետից:

Մենք նպատակահարմար համարեցինք ուսումնասիրել ֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների քլորմեթիլման սեպտիան: Սրպես ելակետ օգտագործել ենք այդ էսթերների քլորմեթիլման վերաբերյալ նախորդ աշխատանքի տվյալները: Մակայն այդ էսթերների քլորմեթիլումը հնարավոր չէր իրականացնել նույն պայմաններում, ինչ պայմաններում կատարվում է նրանց քլորմեթիլումը: Այդ պատճառով անհրաժեշտ էր որոշ փոփոխություններ կատարել սինթեզի իրականացման պայմաններում: Հաջողվեց գտնել այնպիսի պայմաններ, որոնցում այդ էսթերները քլորմեթիլանում են 75—77% ելքերով:

Քլորմեթիլ խմբի տեղը որոշելու նպատակով այդ միացություններն օքսիդացրել ենք մինչև ֆուրան-2,5-դիկարբոնաթթու, ինչպես նաև վերականգնել ենք մինչև 5-էթիլ-ֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների, ստացնացրել մինչև 5-էթիլ-ֆուրան-2-կարբոնաթթվի և դիկարբոքսիլացնելով այն ստացել 2-էթիլ-ֆուրան: 5-էթիլ-ֆուրան-2-կարբոնաթթվի ստացման պրեպարատիվ եղանակ մշակելու նպատակով ուսումնասիրել ենք 5-(α -քլորմեթիլ) ֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների վերականգման սեպտիան տարբեր պայման-

ներում: Ամենից լավ արդյունքներ (78—82⁰/₀ ելքեր) ստացվում են այդ էսթերները ստացալիս քաղախաթթվի միջավայրում ցինկով և քլորաջրածնով վերահանգնելիս:

5-(2-քլորէթիլ) ֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերները սդտադործել ենք մի քանի սինթեզներում: Այդ միադուխուները և երկրորդային ամինների կոնդենսացումից բազապանաչափ չարձր ելքերով (70—75⁰/₀) ստացվում են 5-(2-դիալկիլամինոէթիլ) ֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերներ: 5-(2-քլորէթիլ) ֆուրան-2-կարբոնաթթվի էթիլ էսթերը բենզոլի հետ, ալյումինումի տրիքլորիդի կատալիսիկ բանակուխուները ներկայութեամբ 53⁰/₀ ելքով առաջացնում է համապատասխան 5-օ-ֆենիլաժանցյալ, իսկ վերջինիս սապոնացումից ստացվում է 5-(2-ֆենիլէթիլ) ֆուրան-2-կարբոնաթթու: Պիրիդինը նետ տոլուոլի կամ քսիլոլի միջավայրում եռացնելիս ստացվում է 5-վինիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթեր:

Ուսումնասիրել ենք նաև 5-էթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի էթիլէսթերի քլորէթիլումը: Պարզվեց, որ այն բավականին հեշտ կերպով քլորէթիլանում է և 71⁰/₀ ելքով առաջանում է 4-(2-քլորէթիլ) 5-էթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի էթիլ էսթեր:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ Ф. Рейнольд и К. Мак-Кивер, Органические реакции, т. 1, стр. 84 (1948);
² Р. Андриано, *At. Chim. (Rome)* 40,30 (1950). [*C. A.* 45.7563a (1951)]; О. Мольденгауер, Г. Траутманн, *Ann.* 580, 169 (1951); [*C. A.* 48,3953h (1954)];
³ Ф. Бликке, И. Буркгальтер, *J. Am. chem. Soc.* 64, 477 (1942); П. Коньян и П. Каньян., *Bull. Soc. chim. France*, 1952, 713 [*C. A.* 47,7483c (1953)].
⁴ Ф. Бликке и Г. Шитс, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 3768 (1948).
⁵ Л. Вайслер и А. Чегак, *C. A.* 44.2037f (1950).
⁶ Р. Келе, *Compt. rend.* 202, 956 (1936); [*C. A.* 30, 4158' (1936)]. Р. Келе, *Bull. Soc. chim. France.* 196 (1940); [*C. A.* 34, 5425' (1940)]; М, Англанд, *Compt. rend.* 210, 52 (1940); [*C. A.* 34, 1980³(1940)].
⁷ А. А. Мнджоян, М. Т. Григорян, *ДАН АрмССР* 17.101 (1953).
⁸ Синтезы гетероциклических соединений, вып. 1, стр. 34(1956).
⁹ Р. Роль, *Compt. rend.* 200, 1481 (1935); [*C. A.* 29.7973⁹ (1935)].