

А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян и Н. М. Диванян

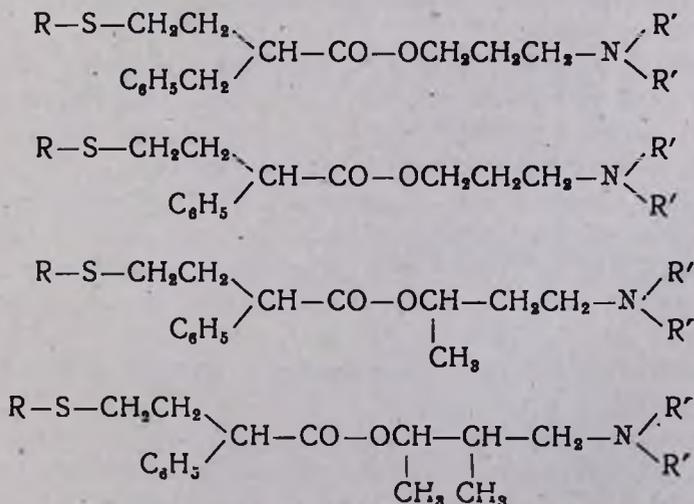
Исследования в области производных замещенных уксусных кислот

Сообщение XVII. Диалкиламинопропиловые эфиры β-алкилмеркапто-этилбензил- и β-алкилмеркаптоэтилфенилуксусных кислот

Приступая к синтезу ряда серусодержащих двузамещенных уксусных кислот, мы преследовали цель изучения их биологических свойств и выявления закономерностей, определяющих зависимость между их строением и биологическими свойствами.

Как известно из литературы [1, 2], в вопросе выявления холинолитических свойств, в частности, в соединениях, содержащих третичный азот в виде amino- и амидогруппировок, главную роль играют количество, а также взаимное расположение элементов и групп, входящих в aminoалкильные остатки данного соединения. С этой точки зрения нам представлялся интересным синтез и изучение холинолитических свойств диалкиламинопропиловых эфиров β-алкилмеркаптоэтилбензил- и β-алкилмеркаптоэтилфенилуксусных кислот.

В этом сообщении мы приводим данные, характеризующие некоторые химические и физические свойства соединений ряда aminoэфиров β-алкилмеркаптоэтилбензилуксусных кислот с γ-диалкиламинопропанолами и β-алкилмеркаптоэтилфенилуксусных кислот с γ-диалкиламино-, α-метил-γ-диалкиламино-, α,β-диметил-γ-диалкиламинопропанолами с общими формулами



где $R = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{изо-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{изо-C}_4\text{H}_9$;

$R' = \text{CH}_3$, C_2H_5 .

Аминоэфиры β -алкилмеркаптоэтилбензилуксусных кислот получались взаимодействием аминоспиртов с хлорангидридами соответствующих кислот в абсолютном бензоле [3]. Этим путем синтезировано 12 аминоэфиров, выходы которых колебались в пределах 60—90%.

β -Алкилмеркаптоэтилфенилуксусные кислоты переводились в аминоэфиры нагреванием кислот с аминоспиртами в абсолютном толуоле с одновременной отгонкой образующейся воды. Этим путем получено 36 аминоэфиров.

С целью характеристики синтезированных соединений, а также изучения фармакологических свойств, полученные аминоэфиры переведены в кристаллические цитраты. Хлоргидраты и иодалкилаты представляют собой некристаллизующиеся тягучие масла.

Экспериментальная часть

Диалкиламинопропиловые эфиры β -алкилмеркаптоэтилфенилуксусных кислот. В 100 мл круглодонную колбу, снабженную вододелителем и обратным холодильником, помещают 0,01 моля β -алкилмеркаптоэтилфенилуксусной кислоты, 0,02 моля соответствующего аминоспирта и 50 мл абсолютного толуола и кипятят в течение 48—50 часов, затем обрабатывают раствором едкого натра и несколько раз экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты высушивают над сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

Хлоргидраты аминоэфиров. К эфирному раствору аминоэфира медленно, при перемешивании и охлаждении, прибавляют эфирный раствор хлористого водорода до слабокислой реакции на лакмус. Выделяется масло, которое в некоторых случаях при стоянии кристаллизуется. Кристаллические хлоргидраты отфильтровывают и промывают абсолютным эфиром.

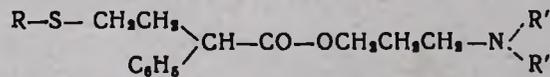
Иодалкилаты аминоэфиров. К эфирному раствору аминоэфира прибавляют иодистый алкил, взятый с избытком. При стоянии выпадает осадок, который отфильтровывают и промывают эфиром. Иодалкилаты большинства аминоэфиров оказались маслами.

Цитраты аминоэфиров. К эфирному раствору аминоэфира приливают эфирный раствор лимонной кислоты. Выпавший белый осадок отфильтровывают и несколько раз промывают абсолютным эфиром. Некоторые из полученных цитратов оказались сильно гигроскопичными.

Некоторые физико-химические данные и формулы аминоэфиров и их солей приведены в таблицах 1, 2, 3, 4.

Элементарные анализы и определения физических констант выполнены сотрудниками аналитической лаборатории нашего Института С. Н. Тонакян, Л. С. Аракелян и Н. Г. Галфаян.

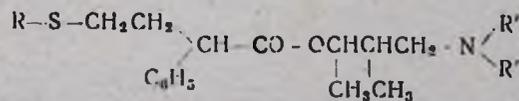
Таблица 2



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ в %						Т. пл. цитратов в °С
							вычислено	найдено	C		H		N		
									вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
CH ₃	CH ₃	40,5	184	2	1,0494	1,5180	85,77	85,31	65,08	64,90	8,47	8,54	4,74	4,97	113
CH ₃	C ₆ H ₅	53,4	191*	2	1,0221	1,5110	95,00	94,81	66,87	66,68	8,98	9,08	4,33	4,61	105
C ₆ H ₅	CH ₃	61,6	183	2	1,0338	1,5150	90,39	90,26	66,02	65,83	8,73	8,67	4,53	4,68	107
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	62,3	185	2	1,0150	1,5130	99,63	99,94	67,65	68,04	9,20	8,90	4,15	3,98	103
C ₆ H ₇	CH ₃	41,2	187	3	1,0131	1,5100	95,10	95,48	66,87	67,01	8,98	9,15	4,33	4,19	104
C ₆ H ₇	C ₆ H ₅	40,4	205	3	1,0114	1,5115	104,24	104,20	68,37	68,42	9,40	9,23	3,99	3,83	98
изо-C ₆ H ₇	CH ₃	52,3	192-93	3	1,0145	1,5095	95,01	95,28	66,87	66,99	8,98	8,71	4,33	4,60	107,5
изо-C ₆ H ₇	C ₆ H ₅	58,6	203-204	3	1,0034	1,5070	104,24	104,26	68,37	68,50	9,40	9,62	3,99	4,17	102
C ₄ H ₉	CH ₃	69,3	216	4	1,0134	1,5085	99,63	99,36	67,65	67,81	9,20	9,08	4,15	4,05	103
C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	70,5	210	3	0,9975	1,5065	108,86	108,97	69,04	68,88	9,60	9,75	3,83	4,10	96
изо-C ₄ H ₉	CH ₃	68,7	184	3	1,0116	1,5090	99,63	99,62	67,65	67,35	9,20	9,46	4,15	4,32	110
изо-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	71,4	206	5	1,0019	1,5040	108,86	108,04	69,04	68,76	9,60	9,85	3,83	5,02	101

* Т. пл. нодэтилата 111°.

Таблица 4



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ в %						Т. пл. цитратов в °С
							вычислено	найдено	С		Н		N		
									вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
CH ₃	CH ₃	78,9	176	3	1,0172	1,5085	95,00	94,88	66,87	66,65	8,98	8,91	4,33	4,46	—
CH ₃	C ₂ H ₅	80,0	193	3	1,0089	1,5080	104,24	103,87	68,37	68,23	9,40	9,10	3,99	3,76	98
C ₂ H ₅	CH ₃	83,7	195	4	1,0080	1,5080	99,63	99,80	67,65	67,37	9,20	9,23	4,15	4,33	79
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	85,8	197	3	1,0056	1,5045	108,86	107,83	69,04	69,27	9,60	9,85	3,83	4,08	99
C ₂ H ₇	CH ₃	79,3	178—79	2	0,9982	1,5060	104,24	104,58	68,37	68,61	9,40	9,32	3,99	4,30	68
C ₂ H ₇	C ₂ H ₅	80,1	192	3	0,9901	1,5035	113,48	113,43	69,65	69,42	9,76	9,83	3,69	3,79	83
н-изо-C ₃ H ₇	CH ₃	77,3	195	3	1,0017	1,5065	104,24	104,34	68,37	68,12	9,40	9,52	3,99	4,06	110
н-изо-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	81,4	196	3	0,9806	1,5030	113,48	113,42	69,65	69,96	9,76	10,03	3,69	3,92	86
C ₂ H ₉	CH ₃	91,5	210	4	0,9872	1,5025	108,86	109,37	69,04	69,15	9,60	9,70	3,83	3,96	—
C ₂ H ₉	C ₂ H ₅	87,9	218	4	0,9818	1,4980	118,09	117,54	70,23	70,18	9,92	10,14	3,56	3,80	81
н-изо-C ₄ H ₉	CH ₃	86,5	198	3	0,9883	1,5020	108,87	109,15	69,04	69,23	9,60	9,67	3,83	3,85	76
н-изо-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	89,0	211	3	0,9790	1,5000	118,10	118,25	70,23	70,28	9,92	10,02	3,56	3,45	86

В ы в о д

Синтезировано 12 неописанных в литературе диалкиламинопропиловых эфиров β -алкилмеркаптоэтилбензилуксусных кислот и 36 диалкиламинопропиловых эфиров β -алкилмеркаптоэтилфенилуксусных кислот.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 25 VII 1958

Ա. Լ. Մճճոյան, Գ. Տ. Թադեվոսյան, և Կ. Մ. Դիվանյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՏԵՂԱԿԱԿԱԿԱԾ ՔԱՑԱԽԱԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՎԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XVII: β -Ալկիլմերկապրոտերիբենզիլ-և β -ալկիլմերկապրոտերիֆենիլ-
րացախարուների դիալկիլամինապրոպիլ էսթերները

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Խոլիմալիտիկ հատկություններ ունեցող նոր միացություններ ստանալու նպատակով սինթեզվել են β -ալկիլմերկապրոտէթիլբենզիլքացախաթթվի γ -դիալկիլամինապրոպիլ էսթերներ, ինչպես նաև ալկիլմերկապրոտէթիլֆենիլքացախաթթվի γ -դիալկիլամինա-, α -մեթիլ- γ -դիալկիլամինա- և α, β -դիմեթիլ- γ -դիալկիլամինապրոպիլ էսթերներ:

Սինթեզված նոր 48 ամինաէսթերների բնորոշման և նրանց ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրության համար պատրաստել ենք այդ ամինաէսթերների բյուրեղալին ցիտրատները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, ДАН АрмССР 20, 4, 127 (1955).
2. А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян, ДАН АрмССР 21, 3, 129 (1955).
3. А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян, Н. М. Диванян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 267 (1957).