

М. Т. Дангян и С. В. Аракелян

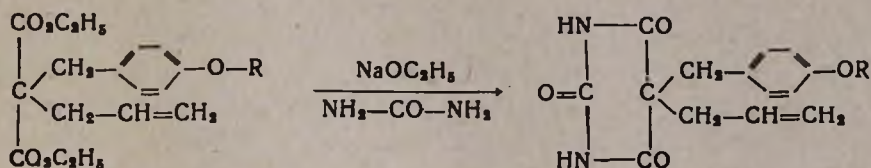
Синтез некоторых новых барбитуратов

Получившие широкое применение в практике 5,5-двузамещенные барбитуровые кислоты в большинстве своем содержат в структуре двойную связь (диал, нумал, сандоптал и другие).

В ряду известных барбитуровых кислот мы не встречали таких, которые содержали бы *п*-алкоксибензильный радикал.

При проведении синтеза лактонов нами были получены диэтиловые эфиры *п*-алкоксибензилаллилмалоновых кислот [1]. Нам показалось интересным получить барбитуровые кислоты, содержащие *п*-алкоксибензильный радикал.

Синтез таких новых барбитуровых кислот может, вероятно, представить некоторый практический интерес. 5-(*п*-Алкоксибензил)-5-аллилбарбитуровые кислоты нами синтезировались по следующей схеме:

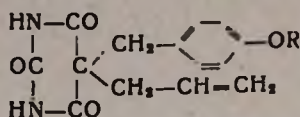


где R = CH₃, C₂H₅, C₄H₉, изо-C₄H₉ и изо-C₈H₁₇.

Экспериментальная часть

5-Аллил-5-(*п*-алкоксибензил)барбитуровые кислоты [2,3]. В колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, наливается 15 мл абсолютного этилового спирта, и к нему прибавляется 1,38 г (0,06 моля) металлического натрия. К еще теплomu алкоголяту прибавляется 2,4 г (0,04 моля) сухой мочевины и 0,026 моля диэтилового эфира *п*-алкоксибензилаллилмалоновой кислоты, растворенных в 20 мл теплого абсолютного спирта. Смесь нагревается на сплаве Вуда 10 часов при температуре 110—120°, большая часть спирта отгоняется, а оставшаяся очень густая маслянистая масса растворяется в воде и подкисляется соляной кислотой (по конго). Выделившаяся густая маслянистая масса при длительном стоянии закристаллизовалась. Кристаллы несколько раз перекристаллизованы из водного спирта.

Полученные 5-(*п*-алкоксибензил)-5-аллилбарбитуровые кислоты растворяются в спирте, в щелочах и горячей воде. Выходы, температуры плавления и данные элементарного анализа приведены в таблице.



R	Выход в %	Т. пл. в °C	Анализ N в %	
			найдево	вычислено
CH ₃	27,77	173	9,33	9,72
C ₂ H ₅	65,7	153	8,69	9,27
C ₄ H ₉	62,6	152	8,81	8,48
изо-C ₄ H ₉	54,9	148	8,55	8,48
изо-C ₈ H ₁₇	57,4	145	9,70	9,85

Гидролиз 5-(*n*-алкоксибензил)-5-аллилбарбитуровых кислот

В колбу, снабженную обратным холодильником, наливается 3 г 5-(*n*-алкоксибензил)-5-аллилбарбитуровой кислоты и 20 мл 10%-ного едкого натра. Смесь нагревается 3 часа (наблюдается выделение аммиака); по охлаждении раствор подкисляется соляной кислотой. Выделившаяся маслянистая масса при длительном стоянии кристаллизуется. После перекристаллизации из бензола *n*-алкоксибензилаллилмалоновая кислота плавится при той же температуре, что и соответствующая малоновая кислота, полученная при гидролизе диэтилового эфира *n*-алкоксибензилапиллмалоновой кислоты. Смесь плавится без депрессии.

Выводы

1. Диэтиловые эфиры *n*-алкоксибензилаллилмалоновых кислот в присутствии алкоголята натрия конденсируются с мочевиной, образуя 5-(*n*-алкоксибензил)-5-аллилбарбитуровые кислоты. Таким образом, нами впервые синтезировано 5 барбитуровых кислот с выходом 27—65%.

2. Щелочным гидролизом полученных барбитуровых кислот получены соответствующие малоновые кислоты.

Ереванский государственный университет

Кафедра органической химии

Поступило 18 IV 1959

Մ. Յ. Դանգյան և Ս. Վ. Առաքելյան

ՄԻ ՔԱՆԻ ՆՈՐ ԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պրակտիկայում լայն կիրառություն ստացած 5,5-երկտեղակալված բարբիտուրաթթուներն իրենց կառուցվածքում մեծ մասամբ պարունակում են կրկնակի կապ (դիալ, նոմալ, սանդաղալ և այլն):

Լակտոնների սինթեզի ճանապարհին մենք ստացել էինք մի շարք ալկոքսիրենզիլ-ալլիլմալոնաթթուների դիէթիլէսթերներ, որոնցից հետաքրքիր համարեցինք ստանալ բարբիտուրաթթուներ, մանավանդ որ հալունի բարբիտուրաթթուների շարքում մենք չենք հանդիպել ալկոքսիրենզիլ խումբ պարունակող միացությունների:

Այսպիսի նոր բարբիտուրաթթուների սինթեզը կարող է որոշ գործնական հետաքրքրություն ներկայացնել:

Սինթեզն իրականացրել ենք նատրիումի ակոհոլատի ներկայությամբ ալկոքսիրենզիլ-ալլիլմալոնաթթուների դիէթիլէսթերները միզանյութի հետ կոնդենսելու միջոցով: Ստացված են 5-ալլիլ-5-(ալմեթօքսի-, էթօքսի-, բուտօքսի-, իզոբուտօքսի- և իզոամիլօքսիրենզիլ)բարբիտուրաթթուները:

Կատարել ենք նաև այդ բարբիտուրաթթուների հիմնային հիդրոլիզը և ստացել համապատասխան մալոնաթթուները:

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, Научные труды ЕГУ 60, 23 (1957).
2. J. B. Dikely, A. R. Gray, Синтезы органических препаратов, сб., т. 2, ИЛ, Москва, 1949, 79.
3. Г. Т. Татевосян, М. Г. Тутвян, ЖПХ 20, 287 (1947).