

М. Т. Дангян и Э. Г. Месропян

Синтез некоторых новых барбитуратов и тиобарбитуратов

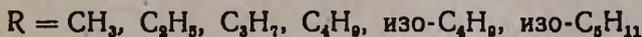
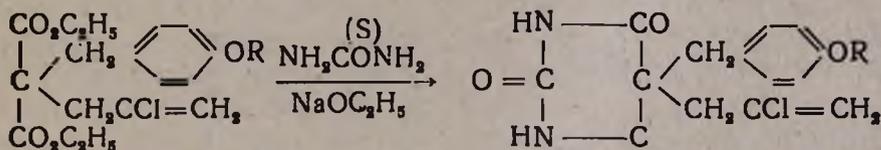
Как известно, 5,5-двузамещенные барбитуровые и тиобарбитуровые кислоты получили широкое применение в практике.

Помимо снотворных и обезболивающих свойств, барбитуровые кислоты обладают противовоспалительными и бактериостатическими свойствами, снижают кровяное давление и находят применение в лечении сахарного диабета. Тиобарбитуровые кислоты используются в фотографической практике, применяются в качестве ингибиторов окисления, катализаторов полимеризации галогенных винилов и стирола [1].

В ряду известных барбитуровых и тиобарбитуровых кислот, описанных в литературе, мы не нашли таких, которые содержали бы *п*-алкоксибензильный и *β*-хлораллиловый радикалы.

Синтез таких новых барбитуровых и тиобарбитуровых кислот может, вероятно, представить некоторый практический интерес, ввиду чего мы провели настоящую работу по их синтезу.

5-(4-Алкоксибензил)-5-(2-хлораллил)-барбитуровые и 5-(4-алкоксибензил)-5-(2-хлораллил)-тиобарбитуровые кислоты нами синтезировались по следующей схеме: -



Экспериментальная часть

Ввиду общности методики получения синтезированных барбитуровых кислот в качестве примера приводим описание получения лишь одной из них.

5-(4-Алкоксибензил)-5-(2-хлораллил)-барбитуровые кислоты [2, 3]. В колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, вливается 10 мл абсолютного этилового спирта и к нему прибавляется 0,69 г (0,03 г-ат.) металлического натрия. К еще теплomu алкоголяту прибавляются 1,2 г (0,02 моля) сухой мочевины и 5 г (0,013 моля) диэтилового эфира 4-алкоксибензил-2-хлораллил-малоновой кислоты, растворенных в 10 мл абсолютного спирта. Смесь нагревается на сплаве Вуда 10 часов при температуре 115—125°. После отгонки спирта оставшаяся очень густая маслянистая масса растворяется в воде и подкисляется соляной кислотой до кислой реакции на конго.

Выделившаяся маслянистая масса закристаллизовалась. Кристаллы перекристаллизованы из водного спирта.

Все остальные опыты проведены аналогично.

Выходы, температуры плавления и данные элементарного анализа синтезированных барбитуровых кислот приведены в таблице 1.

Таблица 1

$$\text{RO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CONH})_2-\text{CO}$$

$$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2$$

| R | Выход % | Т. пл. в °С | А н а л и з в % | | | |
|------------------------------------|---------|----------------|-----------------|-----------|---------|-----------|
| | | | N | | Cl | |
| | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| CH ₃ | 70,1 | — | 8,80 | 8,73 | 10,84 | 11,07 |
| C ₂ H ₅ | 53,0 | 173 | 7,94 | 8,32 | 10,50 | 10,54 |
| C ₃ H ₇ | 60,0 | 141 | 8,00 | 7,98 | 9,35 | 10,10 |
| C ₄ H ₉ | 65,2 | 140—42 | 7,21 | 7,68 | 9,31 | 9,79 |
| изо-C ₄ H ₉ | 70,1 | 136—38 | 7,33 | 7,68 | 9,43 | 9,79 |
| изо-C ₅ H ₁₁ | 54,3 | 145 | 7,05 | 7,39 | 9,01 | 9,37 |

Получение 5-(4-алкоксибензил)-5-(2-хлораллил)-тиобарбитуровых кислот. Аппаратура и ход опыта аналогичны предыдущему. К 10 мл абсолютного спирта через холодильник добавляется 0,69 г (0,03 г-ат.) металлического натрия. Еще к теплomu алкоголяту прибавляется 1,52 г (0,02 моля) сухой тиомочевины и 5 г (0,013 моля) диэтилового эфира 4-алкоксибензил-2-хлораллилмалоновой кислоты, растворенных в 10 мл теплого абсолютного спирта. Смесь нагревается на сплаве Вуда 10 часов при температуре 110—120°. Дальнейшая обработка аналогична предыдущему. Выходы, температуры плавления и данные элементарного анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2

$$\text{RO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CONH})_2-\text{CS}$$

$$\text{CH}_2=\text{CClCH}_2$$

| R | Выход % | Т. пл. в °С | А н а л и з в % | | | |
|------------------------------------|---------|----------------|-----------------|-----------|---------|-----------|
| | | | Cl | | N | |
| | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| CH ₃ | 60,1 | — | 10,00 | 10,46 | 7,96 | 8,27 |
| C ₂ H ₅ | 64,3 | 161 | 9,8 | 10,07 | 7,94 | 7,91 |
| C ₃ H ₇ | 67,00 | 150 | 9,26 | 9,68 | 7,26 | 7,64 |
| C ₄ H ₉ | 71,4 | 135—137 | 8,81 | 9,06 | 7,005 | 7,35 |
| изо-C ₄ H ₉ | 69,3 | 127—129 | 8,78 | 9,06 | 6,95 | 7,35 |
| изо-C ₅ H ₁₁ | 54,0 | 120—122 | 8,67 | 8,99 | 7,00 | 7,09 |

Выводы

1. Конденсацией диэтиловых эфиров 4-алкоксибензил-2-хлораллилмалоновых кислот с мочевиной в присутствии алкоголята натрия синтезировано 6 новых 5-(4-алкоксибензил)-5-(2-хлораллил)-барбитуровых кислот с выходом 53—70%, а конденсацией этих же эфиров с тиомочевиной—6 новых 5-(4-алкоксибензил)-5-(2-хлораллил)-тиобарбитуровых кислот.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 20 VI 1961

Մ. Յ. Դանդյան և Է. Գ. Մեսրոպյան

ՄԻ ՔԱՆԻ ՆՈՐ ԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱՏՆԵՐԻ ԵՎ ԹԻՈՒԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ե,Ե-Նրկտեղակալված բարբիտուրաթթուները և թիոբարբիտուրատները, որոնք իրենց կառուցվածքում մեծ մասամբ պարունակում են կրկնակի կապ, վերջին ժամանակներս լայն կիրառություն են ստացել պրակտիկայում: Այդ պատճառով ներկա հոդվածում նկարագրվող նոր բարբիտուրաթթուների և թիոբարբիտուրաթթուների սինթեզը կարող է որոշ գործնական հետաքրքրություն ներկայացնել: Նրանք սինթեզն իրականացրել ենք նատրիումի ակտհոլատի ներկայությամբ 4-ալկոքսիբենզիլ-2-քլորալլիլմալոնաթթուների դիէթիլէսթերները միզանյութի և թիոմիզանյութի հետ կոնդենսելու միջոցով: Ստացված են 5-(4-ալկոքսիբենզիլ)-5-(2-քլորալլիլ) բարբիտուրաթթուներ և 5-(4-ալկոքսիբենզիլ)-5-(2-քլորալլիլ) թիոբարբիտուրաթթուներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Я. Левина, Ф. К. Величко, Усп. химии 29, 930 (1960).
2. М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 211 (1959).
3. Г. Т. Татевосян, М. Г. Тутерян, ЖПХ 20, 287 (1947).