

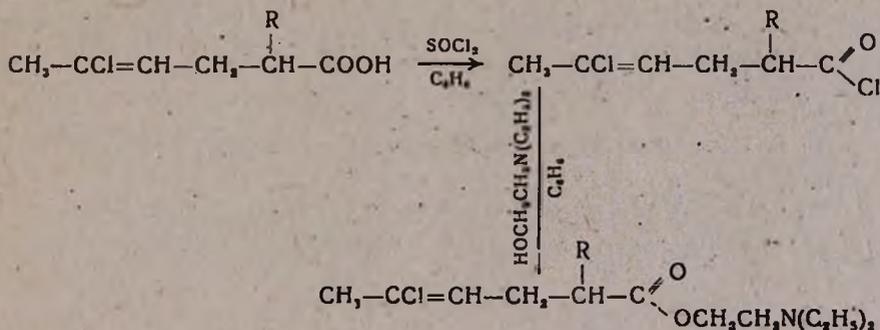
М. Т. Дангян, М. Г. Залнян и С. В. Аракелян

## Получение 2-диэтиламиноэтиловых эфиров замещенных $\gamma$ -хлоркротилуксусных кислот

Известно, что аминоэфиры некоторых карбоновых кислот, в частности замещенных уксусных кислот, проявляют высокую спазмолитическую и холинолитическую активность и имеют большое применение в медицинской практике [1].

Однако среди известных спазмолитических соединений до сих пор не описаны вещества, содержащие олефиновый радикал, в котором у двойной связи находился бы атом галогена.

Мы сочли целесообразным синтезировать некоторые 2-диэтиламиноэтиловые эфиры замещенных  $\gamma$ -хлоркротилуксусных кислот, ранее описанных нами и другими исследователями [2]. Нами синтезован и охарактеризован небольшой ряд аминоэфиров этих кислот по схеме:



где R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, изо-C<sub>2</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>

Полученные аминоэфиры, возможно, могут проявлять биологическую активность, так как они, как и тразентин, папаверин, 2-диэтиламиноэтиловый эфир циклогексилаллилуксусной кислоты, в своих молекулах содержат основные элементы активности аминоэфиров — фенильные, бензильные, циклогексильные, алкильные и, наконец, олефиновые группировки.

Ввиду общности методики получения хлорангидридов и аминоэфиров двузамещенных уксусных кислот в экспериментальной части дается общее описание их получения.

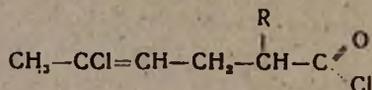
### Экспериментальная часть

*Хлорангидриды замещенных  $\gamma$ -хлоркротилуксусных кислот.*

В 0,25 л круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 0,055 моля замещенной

$\gamma$ -хлоркротилуксусной кислоты, 0,06 моля хлористого тионила и 50 мл абсолютного бензола. Смесь нагревают на водяной бане до прекращения заметного выделения хлористого водорода и сернистого газа.

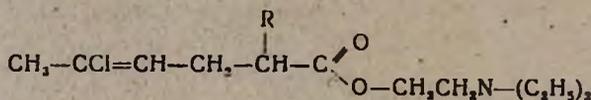
Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Анализ Cl в %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	64,4	108—114/10	1,4720	1,0646	58,63	58,02	31,41	31,7
изо-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	62,3	111—114/10	1,4610	1,0426	63,18	62,64	30,34	29,95
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	88,5	121—125	1,4992	1,1206	65,26	64,71	28,87	28,51
C <sub>8</sub> H <sub>5</sub>	53	131—140	1,5430	1,1930	63,95	63,65	29,66	29,21
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	53	133—140/5	1,5410	1,1512	70,15	68,65	28,00	27,62
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	57,6	165—176/6	1,5295	1,1789	78,86	78,70	23,90	23,58
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	52,2	168—178	1,5280	1,1599	83,60	83,31	22,71	22,54

после чего заменяют обратный холодильник нисходящим и отгоняют бензол. Остаток перегоняют в вакууме. Константы и данные элементарных анализов полученных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Анализ в %			
					найдено	вычислено	Cl		N	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	58,2	156—158/10	1,4630	0,9872	86,63	86,11	12,07	11,70	4,38	4,61
изо-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	61,6	153—156/6	1,4620	0,9812	90,25	90,73	11,33	11,18	4,20	4,40
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	67,1	184—191/9	1,4800	1,0121	92,4	91,52	10,60	10,77	4,72	4,24
C <sub>8</sub> H <sub>5</sub>	81,2	185—192/10	1,5105	1,0563	91,66	90,72	10,48	10,97	4,23	4,33
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	56	188—198/9	1,5110	1,0567	95,68	96,33	10,16	10,50	3,71	4,14
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	52,3	191—204/3	1,5085	1,0501	108,3	107,2	9,38	9,03	3,3	3,66
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	50,1	204—211/3	1,5053	1,0410	112,7	111,8	9,4	8,97	3,28	3,53

**2-Диэтиламиноэтиловые эфиры замещенных  $\gamma$ -хлоркротилуксусных кислот.** В 0,25 л круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 0,05 моля хлорангидрида замещенной  $\gamma$ -хлоркротилуксусной кислоты в 30 мл абсолютного бензола. Колбу помещают в охлажда-

дающую смесь (лед—соль) и по каплям прибавляют 0,055 моля 2-диэтиламиноэтанола-1 в 20 мл абсолютного бензола, после чего смесь нагревают на водяной бане в течение 6—7 часов. По окончании реакции смесь охлаждают и приливают 50 мл воды, затем небольшими порциями, при непрерывном взбалтывании, прибавляют 5 г карбоната натрия. Отделяют бензольный слой, а водный два раза экстрагируют 25 мл бензола. Соединенные бензольные экстракты высушивают над безводным сернистым натрием. После удаления бензола остаток перегоняют в вакууме. Полученные аминоэфиры—слегка желтоватые маслообразные жидкости, растворимые в органических растворителях, не растворимые в воде.

Константы и данные элементарных анализов полученных эфиров приведены в таблице 2.

### В ы в о д ы

1. Замещенные  $\gamma$ -хлоркротилуксусные кислоты, взаимодействуя с хлористым тиоилом в среде абсолютного бензола, образуют соответствующие хлорангидриды с выходами 52—88,5% от теории.

2. Хлорангидриды замещенных  $\gamma$ -хлоркротилуксусных кислот с 2-диэтиламиноэтанолом образуют соответствующие аминоэфиры с выходами 50—81% от теории.

Ереванский государственный университет  
Кафедра органической химии

Поступило 24 IX 1962

Մ. Յ. Դանդյան, Մ. Գ. Զալեյան և Ս. Վ. Առաքելյան

## ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ $\gamma$ -ՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼՔԱՑԱԽԱՔԹՈՒՆԵՐԻ 2-ԴԻԷԹԻԼԱՄԻՆԱԷԹԻԼ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

### Ա մ փ ո փ ու մ

Հայտնի է, որ որոշ կարրոնաթթուների, մասնավորապես կրկտեղակալված քացախաթթուների ամինաէսթերները ցուցաբերում են բարձր սպազմոլիտիկ և խոլինոլիտիկ ակտիվություն և ունեն լալն կիրառություն բժշկական պրակտիկայում:

Սակայն այդ կարգի միացությունների շարքում հայտնի չեն ալոպատիկները, որոնք պարունակել են օլեֆինային ռադիկալ կրկնակի կապի մոտ հալոգենի ատոմի առկայությամբ:

Այդ տեսակետից մենք նպատակահարմար համարեցինք  $\alpha$ -տեղակալված  $\gamma$ -քլորկրոտիլքացախաթթուների քլորանհիդրիդների և դիէթիլամինաէթանոլի փոխազդեցությամբ (քացարձակ բննգոյի միջավայրում) սինթեզել և քննութագրել մի քանի ամինաէսթերներ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *S. Dupre, J. Levy, B. Tchoubar*, C. r. Soc. Biol. **140**, 474 (1946) [C. A. **41**, 2163 (1947)]; *R. Moffet, C. Hart, Nelly*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1854 (1947); *J. Org. Chem.* **15**, 354 (1950); *J. Levy, P. Raizman, B. Tchoubar*, C. r. Soc. Biol. **142**, 56 (1948) [C. A. **42**, 8332 c (1948)].
2. *Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян*, ЖОХ **17**, 5, 975 (1947); *Г. Т. Татевосян, А. Г. Вартанян*, ДАН АрмССР **4**, 97 (1946); *М. Г. Залинян, М. Т. Дангян* Научные труды ЕГУ **60**, 9 (1957); *М. Т. Дангян, М. Г. Залинян*, Изв. АН АрмССР, ХН **12**, 273 (1959).