

УДК 542.91+547.854.5+547.854.83

Синтез новых 5,5-дизамещенных барбитуровых и тиобарбитуровых кислот

Э. Г. Месропян, А. Б. Согоян и М. Т. Дангян

Взаимодействием хлорметилалкиловых эфиров с натриевым производным диэтилового эфира β -хлораллилмалоновой кислоты в среде абсолютного эфира получены диэтиловые эфиры алкоксиметил- β -хлораллилмалоновых кислот.

Конденсацией последних с мочевиной и тиомочевиной в присутствии алкоголя натрия синтезировано 6 новых 5-(алкоксиметил)-5-(2'-хлораллил)барбитуровых и тиобарбитуровых кислот.

В предыдущем сообщении [1] нами описан синтез 5-(алкоксиметил)-5-(2'-хлораллил)барбитуровых и тиобарбитуровых кислот, представляющих интерес с биологической точки зрения. В настоящей работе описан синтез новых 5,5-дизамещенных кислот того же ряда.

Для получения этих соединений нами синтезированы и охарактеризованы некоторые диэтиловые эфиры алкоксиметил- β -хлораллилмалоновых кислот по методу, описанному нами в предыдущем сообщении [1]. Конденсацией этих эфиров с мочевиной и тиомочевиной получены описываемые ниже замещенные барбитуровые и тиобарбитуровые кислоты.

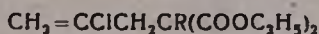
Экспериментальная часть

Диэтиловые эфиры алкоксиметил- β -хлораллилмалоновых кислот. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой и мешалкой с затвором, помещают 150 мл абсолютного эфира, вносят 4,83 г (0,21 г-ат) мелконарезанного натрия и при охлаждении из капельной воронки медленно прибавляют 50 г (0,2 моля) диэтилового эфира β -хлораллилмалоновой кислоты.

Поддерживая температуру бани в пределах 45—50°, реакционную смесь нагревают до полного растворения натрия. После охлаждения при перемешивании к ней по каплям прибавляют 0,21 моля α -хлорметилалкилового эфира. Смесь перемешивают до исчезновения щелочной реакции (30 минут), затем соль растворяют в возможно малом количестве воды, эфирный слой отделяют и высушивают над безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме.

Константы и данные элементарных анализов полученных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1



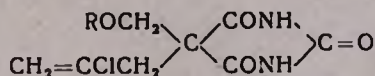
R	Выход в %	Т. кип. в °С./мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ Cl в %	
					най- дено	вычис- лено	найдено	вычис- лено
CH ₃ OCH ₂	56	123—128/5	1,4473	1,1035	67,46	66,97	12,53	12,74
изо-C ₄ H ₉ OCH ₂	47,4	158—160/14	1,4469	1,0675	80,21	80,83	11,13	11,07
изо-C ₈ H ₁₇ OCH ₂	56	162—165/9	1,4500	1,0524	85,40	85,45	10,3	10,61

Ввиду общности методики получения синтезированных барбитуровых кислот в качестве примера приводим лишь общее описание их получения.

5-(Алкоксиметил)-5-(2'-хлораллил)-барбитуровые кислоты. В колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, вливают 20 мл абсолютного этилового эфира и к нему прибавляют 1,56 г (0,065 г-ат) натрия. К еще теплomu раствору прибавляют 2,67 г (0,46 моля) сухой мочевины и 0,044 моля диэтилового эфира алкоксиметил-2-хлораллилмалоновой кислоты, растворенной в 23 мл абсолютного спирта. Реакционную смесь нагревают на сплаве Вуда 10 часов при температуре 110—120°. После отгонки спирта оставшуюся маслянистую массу растворяют в малом количестве воды и подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго. На дне колбы выпадают желтые кристаллы, которые перекристаллизовывают из водного спирта в присутствии активированного угля.

Выходы, температуры плавления и данные элементарных анализов синтезированных барбитуровых кислот приведены в таблице 2.

Таблица 2

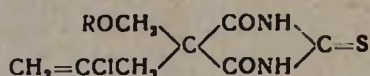


R	Выход в %	Т. пл. в °С	А н а л и з в %			
			N		Cl	
			найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено
CH ₃ OCH ₂	55	183	10,44	10,12	13,96	14,40
изо-C ₄ H ₉ OCH ₂	41,5	120—122	9,40	9,70	11,95	12,30
изо-C ₈ H ₁₇ OCH ₂	39	117	8,9	9,25	10,98	11,73

5-(Алкоксиметил)-5-(2'-хлораллил)-тиобарбитуровые кислоты. Аппаратура и ход опыта аналогичны предыдущим. К 14 мл абсолютного спирта через холодильник добавляют 0,88 г (0,038 г-ат) натрия, к еще теплomu алкоголяту прибавляют 32 г (0,05 моля) сухой тиомочевины и 0,016 моля диэтилового эфира кислоты, растворенные в

14 мл абсолютного спирта. Смесь нагревают на сплаве Вуда 10 часов при температуре 110—120°. Дальнейшая обработка аналогична предыдущей. Выходы, температуры плавления и данные элементарных анализов приведены в таблице 3.

Таблица 3



R	Выход в %	Т. пл. в °C	А н а л и з в %			
			N		Cl	
			найденно	вычислено	найденно	вычислено
CH ₃ OCH ₂	35	160	11,06	10,66	13,80	13,52
изо-C ₄ H ₉ OCH ₂	39	130	9,10	9,19	12,00	11,65
изо-C ₅ H ₁₁ OCH ₂	44,2	81	8,40	8,79	10,74	11,14

Ереванский государственный
университет

Поступило 21 VII 1965

ՄԻ ՔԱՆԻ ՆՈՐ ԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ԹԻՈԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Է. Գ. Մեսրոպյան, Ա. Բ. Սոգոյան և Մ. Յ. Դանգյան

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Նախորդ հաղորդման մեջ նկարագրված էր մի քանի նոր 5,5-երկտեղակալված բարբիտուրաթթուների և թիոբարբիտուրաթթուների սինթեզ:

Ներկա հոդվածը նախորդի շարունակությունն է: Այդ հոդվածում նկարագրվում է մի քանի նոր 5-(ալիլօքսիմեթիլ)-5-(քլորալիլ)-բարբիտուրաթթուների և թիոբարբիտուրաթթուների սինթեզ, որոնք ստացվել են համապատասխան երկտեղակալված մալոնատթերների կոնդենսմամբ միզանյութի և թիոմիզանյութի հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Месропян, Э. Г. Калтахчян, М. Т. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 69 (1963).