

ГИДРАЗИДЫ И ГИДРАЗОНОГИДРАЗИДЫ  
 3-ДИАЛКИЛАМИНОМЕТИЛ-4-АЛКОКСИБЕНЗОЙНЫХ  
 КИСЛОТ

А. С. АЗАРЯН, Ш. А. АВЕТЯН и А. А. АРОЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

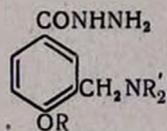
Поступило 6 VI 1969

С целью испытания противотуберкулезных свойств синтезированы гидразиды и гидразидогидразиды 3-диалкиламинометил-4-алкоксибензойных кислот.

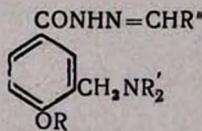
Табл. 3, библиографические ссылки 3.

В последние годы синтезированы гидразиды 4-оксибензойных кислот, проявляющие значительную противотуберкулезную активность [1]. Некоторыми исследователями получены продукты конденсации этих гидразидов с альдегидами и кетонами [2]. В литературе мы не нашли данных о синтезе гидразидов 4-окси- или алкоксибензойных кислот, содержащих в ароматическом цикле также аминные или алкиламинометильные группы. Введение указанных радикалов в структуру гидразидов могло бы придать этим соединениям специфические биологические свойства и позволило бы перейти к растворимым в воде аммониевым солям, биологическое испытание которых значительно легче.

В настоящем сообщении описываются гидразиды 3-диалкиламинометил-4-алкоксибензойных кислот I и некоторые гидразидогидразиды II



I

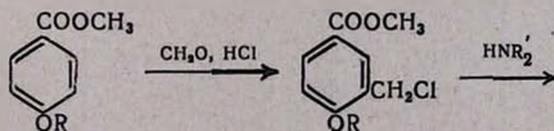


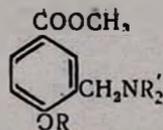
II

I, R=CH<sub>3</sub>...C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R'=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

II, R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; R'=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R''=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Синтез гидразидов I и гидразидогидразидов II проведен по следующей схеме:

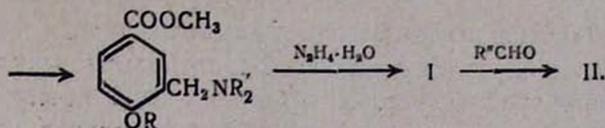




$R$	$R'$	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub>	56,5	148—150/1	1,0918	1,5332
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	64,5	135—136/0,5	1,0559	1,5238
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>	60,4	160—162/2	1,0552	1,5223
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	66,6	152—153/1	1,0426	1,5190
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	62,9	170—172/6	1,0349	1,5176
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>	74,3	175—176/3	1,0233	1,5071
<i>н30</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	64,2	162—163/2	0,9622	1,4911
<i>н30</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>	56,7	165—166/1	1,0078	1,5098
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	70,0	160—161/1	1,0225	1,5121
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub>	61,9	180—182/5	1,0008	1,5103
<i>н30</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>	61,2	163—164,1	1,0172	6,5171
<i>н30</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub>	71,4	171—172/1	1,0143	1,5132

Таблица 1

MR <sub>D</sub>		А н а л и з, %						Т. пл. гидро- хлорида, °С
найдено	вычислено	С		Н		N		
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
63,49	61,25	65,92	64,10	7,39	7,67	6,31	6,27	156—158
72,12	70,49	65,51	66,90	8,13	8,42	5,35	5,56	160—162
68,62	65,87	65,82	65,79	8,20	8,07	6,08	5,90	118—119
77,25	75,11	68,13	67,89	8,95	8,73	5,56	5,27	136—137
73,55	70,49	67,46	66,90	8,61	8,42	6,04	5,56	155—156
82,07	79,72	69,04	68,78	8,89	9,01	5,41	5,01	125—127
73,66	70,49	67,66	66,90	8,61	8,42	5,34	5,56	122—123
82,80	79,72	68,48	68,78	9,18	9,01	5,21	5,01	115—116
77,88	75,11	67,95	67,89	8,92	8,73	5,57	5,27	123—124
87,72	84,32	70,01	69,59	9,18	9,27	4,94	4,77	120—121
78,94	75,11	67,55	67,89	8,40	8,73	4,93	5,27	—
87,08	84,32	69,90	69,59	9,47	9,27	4,26	4,77	—



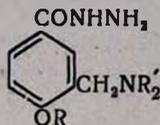
### Экспериментальная часть

*Метилловые эфиры 4-алкокси-3-хлорметилбензойных кислот* получены по описанному ранее способу [3].

*Метилловые эфиры 4-алкокси-3-диалкиламинометилбензойных кислот.* Смесь 0,05 моля метилового эфира 4-алкокси-3-хлорметилбензойной кислоты и 0,11 моля вторичного амина, растворенного в 40 мл абсолютного бензола, нагревают на водяной бане в течение 10—12 часов. По охлаждении приливают 10%-ную соляную кислоту до кислой реакции на конго, отделяют бензол, водный слой насыщают поташом, приливают несколько миллилитров 20%-ного раствора едкого натра и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

*Гидразиды 4-алкокси-3-диалкиламинометилбензойных кислот.* Смесь 0,03 моля метилового эфира 4-алкокси-3-диалкиламинометилбензойной кислоты и 2,25 г (0,045 моля) гидрата гидразина кипятят в течение 8—10 часов. Затем отгоняют избыток гидрата гидразина и остаток перегоняют в вакууме. При стоянии гидразиды кристаллизуются. Последние промывают петролевым эфиром (табл. 2).

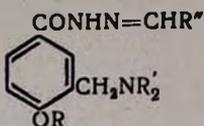
Таблица 2



R	R'	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	Анализ, %					
						С		Н		N	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	78,9	густая жидкость	58,98	59,10	7,51	7,67	18,41	18,69	
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	83,0	208—209/1	62—63	61,89	62,12	8,52	8,42	16,94	16,72
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	62,9	200—201/1	78—80	61,11	60,73	8,06	8,07	17,84	17,70
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	87,5	195—197/0,5	65—67	62,87	63,36	8,65	8,73	15,50	15,83
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	85,7	210—212/2	74—76	62,42	62,12	8,18	8,42	16,92	16,72
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	76,1	212—214/1	67—68	64,08	64,48	9,17	9,01	14,90	15,04
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	67,5	184—186/0,5	63—65	62,11	62,12	8,61	8,42	16,91	16,72
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	71,4	196—198/0,5	59—60	64,20	64,48	8,88	9,01	14,70	15,04
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	77,7	214—216/2	73—75	63,59	63,36	9,19	8,73	15,92	15,83
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	62,5	195—197/0,5	93—95	65,11	65,49	9,12	9,27	13,98	14,32

**4-Алкокси-3-диалкиламинометилбензоилгидразоны альдегидов.**  
 Смесь 6 ммоль гидразида 4-алкокси-3-диалкиламинометилбензойной кислоты, 6,5 ммоль ароматического альдегида и 30 мл абсолютного метанола кипятят в течение 3 часов. Затем отгоняют метанол, остаток экстрагируют эфиром, эфирный экстракт высушивают сульфатом натрия и после удаления эфира протирают стеклянной палочкой до начала кристаллизации (табл. 3).

Таблица 3



R	R'	R''	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
						С		Н		N	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	84,7	115—116	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	70,51	70,76	7,19	7,42	12,01	12,38
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	83,4	75—76	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	68,47	68,29	7,74	7,36	10,98	11,37
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	64,8	—	C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	68,80	68,90	7,28	7,62	10,65	10,95
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	68,0	102—103	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	70,39	70,76	7,11	7,42	11,98	12,38

**3-ГИБИЛИАУТИНУСЕНАУСЕНФИЛ-4-АЛКОСУИРЕНДОНСАФФОНТЕНРИ  
 ՀԻԴՐԱԶԻՆՆԵՐ ԵՎ ՀԻԴՐԱԶՈՆԱՀԻԴՐԱԶԻՆՆԵՐ**

Ն. Ս. ԱԶԱՐՅԱՆ, Շ. Հ. ԱՎԵՏՅԱՆ Ե Հ. Ա. ՀԱՐՈՑԱՆ

**Ա մ փ ո փ ու մ**

Ծննդով տեղակալված բենզոյաթթուների հիդրազիդների հակապալարախտային ակտիվության վերաբերյալ գրականության տվյալներից սինթեզել ենք 3-գիակիլամինամեթիլ-4-ալկոքսիբենզոյաթթուների հիդրազիդներ և հիդրազոնահիդրազիդներ:

4-Ալկոքսիբենզոյաթթուների մեթիլէսթերների ջրումեթիլմամբ ստացել ենք 4-ալկոքսի-3-ջրումեթիլբենզոյաթթուների մեթիլէսթերներ, որոնց ամինների հետ կոնդենսելով սինթեզել 4-ալկոքսի-3-գիակիլամինամեթիլբենզոյաթթուների մեթիլէսթերներ:

Վերջիններս հիդրազինհիդրատի հետ տաքացնելիս առաջացնում են համապատասխան հիդրազիդներ:

Հիդրազոնահիդրազիդները սինթեզված են ացիլհիդրազիդների և արոմատիկ ալդեհիդների փոխազդմամբ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *M. Claesen, P. Van Dijk, H. Vanderhaeghe*, J. Pharm. Pharmacol., 6, 1278 (1954), [C. A., 48, 775a, b, c, (1954)].
2. *N. P. Vuu-Hoi, N. D. Xuong, N. H. Nam, F. Binon, R. Royer*, J. Chem. Soc., 1953, 1358.
3. *А. А. Ароян*, Изв. АН АрмССР, ХН. 15, 157 (1962).