ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIII, № 9, 1970

УДК 542.91+547.854.5+547.854.83

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЛАКТАМОВ

II. СИНТЕЗ БАРБИТУРАТОВ И ТИОБАРБИТУРАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЛАКТАМНЫЕ ЦИКЛЫ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Ю. А. БУНИАТЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило I VII 1969

Синтезирован ряд новых 5,5-дизамещенных барбитуровых и тиобарбитуровых кислот с заместителями, содержащими лактамные кольца.
Табл. 2, библ. ссылок 6.

Известно, что 5,5-двузамещенные барбитуровые и тиобарбитуровые кислоты получили широкое применение в практике.

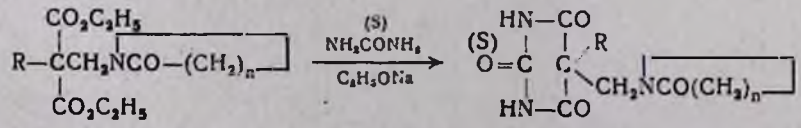
Барбитуровые кислоты, наряду со снотворными и обезболивающими, обладают также противоспалительными и бактериостатическими свойствами, снижают кровяное давление и применяются при лечении сахарного диабета. Тиобарбитуровые кислоты используются в фотографической практике, применяются в качестве ингибиторов окисления и катализаторов полимеризации галоидных винилов и стирола [1].

Введение же лактамного цикла в структуру органических соединений позволяет в ряде случаев значительно повысить практическую ценность этих веществ. Так, например, повышается комплексообразующая способность, гидрофильность, растворимость, сродство к красителю, биологическая активность [2—6].

Целью настоящей работы является синтез барбитуровых и тиобарбитуровых кислот, содержащих новые лактамные циклы.

Для получения 5,5-двузамещенных барбитуровых и тиобарбитуровых кислот нами синтезированы и охарактеризованы некоторые диэтиловые эфиры алкил-N-метилпирролидонил- и алкил-N-метилкапролактилмалоновых кислот, а также диэтиловые эфиры аллил-N-метилпирролидонил, γ-хлоркротил-N-метилпирролидонил-, аллил-N-метилкапролактил- и γ - хлоркротил-N-метилкапролактилмалоновых кислот. Последние были синтезированы из монозамещенных малоновых эфиров и N-хлорметильных производных лактамов, синтез которых описан в литературе [6].

5,5-Двузамещенные барбитуровые и тиобарбитуровые кислоты синтезированы из соответствующих малоновых эфиров по следующей схеме:



n=3; R=C_3H_7, C_4H_9, *изо*-C_5H_{11}, $CH_2CH{=}CH_2$, $CH_2CH{=}CClCH_3$;
n=5; R=C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, *изо*-C_5H_{11}, $CH_2CH{=}CH_2$, $CH_2CH{=}CClCH_3$.

Экспериментальная часть

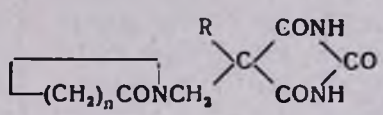
Взаимодействие замещенных диэтиловых эфиров N-метилпирролидонилмалоновых кислот с мочевиной. К теплому раствору алкоголята, приготовленному из 8 *мл* сухого этанола и 0,8 *г* (0,034 *г-ат*) натрия, прибавляют 1,4 *г* (0,023 моля) сухой мочевины и 0,019 моля замещенного диэтилового эфира N-метилпирролидонилмалоновой кислоты, растворенного в 10 *мл* абсолютного спирта. Реакционную смесь нагревают на сплаве Вуда 10 часов при 110—120°. После отгонки спирта оставшуюся маслянистую массу растворяют в малом количестве воды и подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выпадают желтые кристаллы, которые перекристаллизовывают из водного спирта в присутствии активированного угля.

Выходы, температуры плавления и данные элементарных анализов синтезированых барбитуровых кислот приведены в таблице 1.

Взаимодействие замещенных диэтиловых эфиров N-метилкапролактилмалоновых кислот с мочевиной. Ход опытов и обработка аналогичны описанным выше.

Выходы, температуры плавления и данные элементарных анализов приведены в таблице 1.

Таблица 1



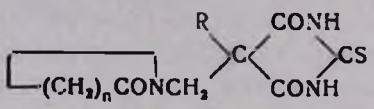
n	R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, % N найдено	Анализ, % N вычислено	Анализ, % Cl найдено	Анализ, % Cl вычислено
	C_3H_7	59,5	196	$C_{12}H_{17}O_4N_3$	16,09	15,72	—	—
	C_4H_9	58,7	189	$C_{13}H_{19}O_4N_3$	15,30	14,94	—	—
3	*изо*-C_5H_{11}	85,7	229	$C_{14}H_{21}O_4N_3$	14,44	14,24	—	—
	$CH_2CH{=}CH_2$	64	220	$C_{12}H_{15}O_4N_3$	15,42	15,84	—	—
	$CH_2CH{=}CClCH_3$	62,8	198	$C_{13}H_{16}O_4N_3Cl$	13,82	13,39	11,23	11,32
	C_2H_5	67,8	216	$C_{13}H_{19}O_4N_3$	14,66	14,94	—	—
	C_3H_7	64,7	175	$C_{14}H_{21}O_4N_3$	14,55	14,23	—	—
5	C_4H_9	59,17	178	$C_{15}H_{23}O_4N_3$	13,32	13,59	—	—
	изо-C_5H_{11}	61,01	223	$C_{16}H_{25}O_4N_3$	13,52	13,003	—	—
	$CH_2CH{=}CH_2$	61,1	192	$C_{14}H_{19}O_4N_3$	13,9	14,3	—	—
	$CH_2CH{=}CClCH_3$	53,71	198	$C_{15}H_{20}O_4N_3Cl$	12,45	12,29	10,29	10,39

Взаимодействие замещенных диэтиловых эфиров N-метилпирролидонилмалоновых кислот с тиомочевиной. К 8 *мл* абсолютного спирта добавляют 0,44 *г* (0,019 *г-ат*) натрия, к еще теплому алкоголяту прибавляют 1,4 *г* (0,019 моля) сухой тиомочевины и 0,0079 моля замещенного ди-

этилового эфира N-метилпирролидонилмалоновой кислоты, растворенного в 8 *мл* абсолютного спирта. Смесь нагревают на сплаве Вуда 10 часов при 110—120°. Дальнейшая обработка аналогична предыдущей.

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

Таблица 2



n	R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, % N найдено	Анализ, % N вычислено	Анализ, % Cl найдено	Анализ, % Cl вычислено
3	C_3H_7	60,4	164	$C_{13}H_{17}O_3N_3S$	14,43	14,84	—	—
	C_4H_9	52,8	134	$C_{13}H_{19}O_3N_3S$	13,68	14,14	—	—
	изо-C_5H_{11}	50,9	175	$C_{14}H_{21}O_3N_3S$	13,21	13,50	—	—
	$CH_2CH{=}CH_2$	53,2	174	$C_{12}H_{15}O_3N_3S$	11,13	11,02	—	—
5	C_2H_5	74,4	198	$C_{13}H_{19}O_3N_3S$	15,99	15,61	—	—
	C_3H_7	72,7	167	$C_{14}H_{21}O_3N_3S$	13,08	13,50	—	—
	C_4H_9	59,5	189	$C_{15}H_{23}O_3N_3S$	12,95	12,92	—	—
	изо-C_5H_{11}	68,7	204	$C_{16}H_{25}O_3N_3S$	12,06	12,24	—	—
	$CH_2CH{=}CH_2$	58	169	$C_{14}H_{19}O_3N_3S$	13,18	13,59	—	—
	$CH_2CH{=}CClCH_3$	61,45	171	$C_{15}H_{20}O_3N_3SCl$	11,61	11,7	10,29	9,93

Взаимодействие замещенных диэтиловых эфиров N-метилкапролактилмалоновых кислот с тиомочевиной. Ход опытов и обработка аналогичны описанным выше.

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

ԼԱԿՏԱՄՆԵՐԻ ՆՈՐ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

II. ԼԱԿՏԱՄԱՅԻՆ ՕՂԱԿ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱՏՆԵՐԻ ԵՎ ԹԻՈԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Յու. Ա. ԲՈՒՆԻԱԹՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Աշխատանքը նվիրված է որպես տեղակալիչ պատրաստի լակտամային օղակ պարունակող մի քանի նոր 5,5-երկտեղակալված բարբիտուրաթթուների և թիոբարբիտուրաթթուների սինթեզին։

Իներտ (եթերի) միջավայրում ալկիլմալոնաթթուների դիէթիլէսթերների և N-քլորմեթիլպիրրոլիդոնի փոխազդմամբ և մետաղական նատրիումի օգտա-

պործմամբ սինթեզված են մի քանի ալկիլ-N-մեթիլպիրրոլիդոնիլմալոնաթթուների դիէթիլէսթերներ։ Ստացված ալկիլ-, γ-քլորկրոտիլ-, ալիլ-N-մեթիլպիրրոլիդոնիլմալոնաթթուների դիէթիլէսթերները միզանյութի և թիոմիզանյութի հետ նատրիումի ալկոհոլատի ներկայությամբ կոնդենսելու միջոցով ստացված են 5-(N-մեթիլպիրրոլիդոնիլ)-5-ալկիլ, γ-քլորկրոտիլ-, -ալիլբարբիտուրաթթուներ և համապատասխան թիոբարբիտուրաթթուներ։

Նույն ածանցյալներն են ստացված նաև N-մեթիլկապրոլակտիլմալոնաէսթերներից։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Р. Я. Левина, Ф. К. Величко*, Усп. хим. 29, 930 (1960).
2. *М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская*, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1457; Вестник АН СССР, 7, 45 (1957).
3. *М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, А. М. Хомутов*, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 919.
4. *W. Reppe*, Polyvinylpyrrolidon. Verlag Chemie, Weinheim, 1954.
5. *М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская*, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 111.
6. *Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская, М. Ф. Шостаковский*, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 901.