



лась реакция хлорангидридов с вторичными аминами. Амиды IV восстанавливались алюмогидридом лития в эфирном растворе.

Исследование фармакологических свойств диалкиламиногексиннов-2 проводилось в экспериментах на кошках и белых мышах. Эти соединения лишены Н- и М-холинолитических свойств. На кошках установлено, что почти все препараты в дозах 1—2 мг/кг при внутривенном введении вызывают кратковременный (5—7 мин.) гипотензивный эффект.

### Экспериментальная часть

*Пентин-3-карбоновая кислота (II, R=H)*. Смесь 158 г (1,063 моля)  $\gamma$ -хлоркротилуксусной кислоты, 180 г (3,214 моля) едкого кали и 360 мл спирта кипятилась с обратным холодильником 10 дней. К смеси прибавлена вода, спирт полностью отогнан. Охлажденный остаток подкислен соляной кислотой, выпавший осадок отфильтрован, промыт водой, высушен на воздухе и снова промыт небольшим количеством петролейного эфира. Получено 50,8 г блестящих бесцветных кристаллов. Кислый фильтрат несколько раз экстрагирован эфиром, экстракт промыт небольшим количеством воды и высушен над серноокислым натрием. После отгонки эфира и промывки остатка петролейным эфиром получен еще 41 г кислоты. Общий выход 91,8 г (77,0%) кислоты с т. пл. 99—100°. В ИК спектре вещества имеется поглощение при 2270, 1700 и 1695  $\text{см}^{-1}$ .

Дегидрохлорированием  $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -хлоркротилуксусных кислот аналогично получены и остальные кислоты II. После отгонки спирта и подкисления остатка кислоты экстрагировались эфиром, эфир отгонялся от высушенного раствора и кислоты перегонялись в вакууме. Все они—бесцветные, густые жидкости, за исключением кислоты с  $R=C_6H_5CH_2$  [4], закристаллизовавшейся после перегонки (табл. 1).

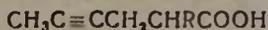
*Окисление пентин-3-карбоновой кислоты*. К 5,6 г кислоты при перемешивании и охлаждении водой прилит раствор 15,8 г перманганата калия и 0,8 г едкого кали в 380 мл воды. После полного обесцвечивания раствор отфильтрован и фильтрат экстрагирован эфиром. После удаления эфира осталось кристаллическое вещество с т. пл. 182—183°; смешанная проба с заведомым образцом янтарной кислоты плавилась без депрессии.

Образование уксусной кислоты было обнаружено по характерному запаху.

*Хлорангидрид пентин-3-карбоновой кислоты (III, R=H)*. К раствору 24,3 г (0,217 моля) кислоты III (R=H) в 100 мл сухого бензола при охлаждении ледяной водой в течение часа прибавлен раствор 45 г (0,378 моля) хлористого тионила в 50 мл бензола. Смесь кипятилась с обратным холодильником 10 час. После отгонки бензола и избытка хлористого тионила остаток перегнан в вакууме. Получено 24 г (84,8%) хлорангидрида в виде бесцветной жидкости с т. кип. 53—55°/мм.

Аналогично получены хлорангидриды остальных кислот II (табл. 2).

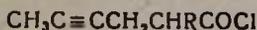
Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	Молекулярная формула	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Анализ, %			
							найдено		вычислено	
							C	H	C	H
H	77,0	—	99—100	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$	—	—	64,33	7,20	64,28	7,14
$\text{CH}_3$	80,2	128—130/2	—	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$	1,0098	1,4701	66,44	7,79	66,66	7,93
$\text{C}_2\text{H}_5^*$	82,4	151—153/40	—	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$	0,9921	1,4540	68,05	8,20	68,57	8,57
$\text{C}_3\text{H}_7$	81,8	137—140/2	—	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$	0,9690	1,4531	70,61	9,09	70,13	9,09
$\text{C}_4\text{H}_9$	85,5	150—152/2	—	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	0,9489	1,4598	71,81	9,13	71,43	9,52
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5^*$	67,5	173—175/2	64—65	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$	—	—	77,04	7,05	77,23	6,93

\* Кислоты описаны [3, 4].

Таблица 2

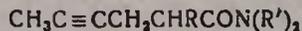


R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Анализ, %					
						найдено			вычислено		
						C	H	Cl	C	H	Cl
H	84,8	53—55/2	$\text{C}_6\text{H}_7\text{OCl}$	1,0854	1,4628	55,34	5,23	27,05	55,17	5,36	27,20
$\text{CH}_3$	81,5	63—65/1	$\text{C}_7\text{H}_9\text{OCl}$	1,0468	1,4598	58,52	6,00	24,48	58,13	6,23	24,57
$\text{C}_2\text{H}_5$	84,7	75—77/3	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{OCl}$	1,0236	1,4639	60,59	7,36	22,62	60,56	6,94	22,40
$\text{C}_3\text{H}_7$	86,2	94—96/6	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{OCl}$	1,0176	1,4594	62,65	7,45	20,55	62,60	7,53	20,58
$\text{C}_4\text{H}_9$	81,1	100—102/1	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OCl}$	1,0159	1,4638	64,87	7,90	19,60	64,34	8,04	19,03
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	86,1	175—176/5	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{OCl}$	1,0837	1,5312	70,59	6,01	15,76	70,75	5,89	16,10

Диметиламид пентин-3-карбоновой кислоты (IV,  $R=\text{H}$ ,  $R'=\text{CH}_3$ ). Смесь 24 г (0,184 моля) хлорангидрида III ( $R=\text{H}$ ) и 210 г 15%-ного бензольного раствора диметиламина нагревалась в автоклаве на кипящей водяной бане в течение 9 час. После охлаждения содержимое автоклава отфильтровано от гидрохлорида диметиламина и последний промыт эфиром. Эфир из фильтрата удален, остаток перегнан в вакууме. Получено 19 г (74,5%) диметиламида IV ( $R=\text{H}$ ) в виде светло-желтой жидкости.

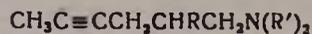
Аналогично получены диметиламиды остальных кислот II. Амиды с  $R=\text{C}_3\text{H}_7$  и  $\text{C}_4\text{H}_9$  оказались кристаллическими веществами (табл. 3).

Диэтиламиды и пиперидиды кислот II (IV,  $R'=\text{C}_2\text{H}_5$  и  $R'-R'=\text{C}_6\text{H}_{10}$ ). К раствору 0,1 моля хлорангидрида III в 50—70 мл сухого бензола при охлаждении льдом и перемешивании прибавлялся раствор 2,5 молей вторичного амина в 50—70 мл того же растворителя. Смесь кипятилась с обратным холодильником в течение 9—10 час. Затем содер-



R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	Молекулярная формула	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Анализ, %					
								найденно			вычислено		
								С	Н	N	С	Н	N
H	CH <sub>3</sub>	74,5	125—126/5	—	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> NO	0,9711	1,4820	68,85	9,51	10,32	69,06	9,35	10,07
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80,5	134—135/5	—	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NO	0,9276	1,4733	71,90	10,49	8,31	71,85	10,18	8,38
H	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	81,0	152—153/2	—	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO	1,0061	1,5011	73,66	9,50	8,18	73,74	9,49	7,82
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	87,2	112—114/2	—	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> NO	0,9648	1,4790	71,05	10,29	9,85	70,59	9,80	9,15
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	86,6	126—129/2	—	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NO	0,9228	1,4688	72,92	10,20	7,38	72,92	10,50	7,73
CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	87,1	147—149/2	—	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO	0,9988	1,4969	74,56	9,60	7,15	74,61	9,84	7,25
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	80,2	130—133/2	—	C <sub>10</sub> O <sub>17</sub> NO	0,9439	1,4758	71,43	10,52	8,68	71,85	10,18	8,38
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	88,4	141—143/2	—	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> NO	0,9651	1,4892	74,88	10,55	7,73	73,84	10,77	7,18
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	85,0	164—167/2	—	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO	0,9187	1,4700	75,01	10,16	6,63	75,36	10,14	6,76
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	81,6	153—155/2	63—64	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NO	—	—	72,66	10,32	7,66	72,92	10,50	7,73
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	87,0	149—152/2	—	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> NO	0,9116	1,4662	74,57	11,27	6,88	74,64	11,00	6,70
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	87,7	175—177/2	—	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> NO	0,9665	1,4921	75,62	10,46	6,22	76,02	10,40	6,34
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	84,6	—	88—89	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO	—	—	73,63	10,84	7,57	73,84	10,77	7,18
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	83,0	138—141/5	—	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> NO	0,8998	1,4649	75,90	11,80	6,35	75,34	11,21	6,28
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	88,6	154—156/2	—	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO	0,9584	1,4853	76,48	10,90	6,40	76,59	10,64	5,95
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	70,5	196—198/6	—	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> NO	0,9998	1,5324	79,00	8,62	6,37	78,60	8,30	6,11
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	86,1	181—182/1	—	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO	0,9872	1,5210	79,75	9,10	5,71	79,38	8,95	5,44
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	86,5	203—204/1	—	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> NO	1,0406	1,5412	80,88	8,60	5,32	80,29	8,55	5,20

Таблица 4



R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	А н а л и з, %						Гидрохлорид		Подметилат			
							найдено			вычислено			т. пл., °С	Cl, %		т. пл., °С	J, %	
							С	Н	N	С	Н	N		най- дено	вычис- лено		най- дено	вычис- лено
H	CH <sub>3</sub>	87,0	46—47/2	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N	0,7980	1,4422	76,61	11,80	11,29	76,80	12,00	11,20	95—97	21,72	21,98	145—147	47,28	47,56
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	88,0	66—67/2	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N	0,8100	1,4492	78,77	12,80	9,32	78,43	12,42	9,15	105—107	18,40	18,73	85—87	42,81	43,05
H	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	86,2	117—118/5	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N	0,8771	1,4780	80,39	11,90	8,09	80,00	11,51	8,48	166—168	17,88	17,62	128—130	40,91	41,36
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	80,0	35—37/2	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N	0,8056	1,4452	77,50	12,09	10,28	77,70	12,23	10,07	132—133	20,82	20,13	145—147	45,61	45,20
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	86,6	54—56/2	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N	0,8012	1,4448	79,18	12,70	8,81	79,04	12,57	8,38	85—86	18,05	17,44	гигроск.	—	—
CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	84,1	78—80/2	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N	0,8732	1,4752	79,98	11,70	8,00	80,45	11,73	7,82	165—166	16,44	16,47	100—102	39,60	39,56
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	79,3	70—72/2	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N	0,8137	1,4508	78,26	12,90	9,04	78,43	12,41	9,15	гигроск.	—	—	гигроск.	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	85,7	90—92/2	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> N	0,8700	1,4748	80,02	12,76	7,74	79,56	12,70	7,73	гигроск.	—	—	гигроск.	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	87,5	111—113/2	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> N	0,9159	1,4780	80,65	12,06	7,11	80,83	11,91	7,25	100—101	15,59	15,47	гигроск.	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	80,4	72—75/5	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N	0,8320	1,4535	78,67	12,47	8,60	79,04	12,57	8,38	139—140	17,21	17,44	гигроск.	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	84,6	97—99/2	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> N	0,8126	1,4482	79,77	13,20	7,74	80,00	12,82	7,18	гигроск.	—	—	гигроск.	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	83,6	124—126/2	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> N	0,8626	1,4702	81,56	11,54	7,08	81,16	12,08	6,76	134—135	14,32	14,57	гигроск.	—	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	81,8	95—97/2	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> N	0,8293	1,4538	79,77	13,44	7,32	79,56	12,70	7,73	151—152	16,60	16,32	гигроск.	—	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	87,6	114—116/5	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> N	0,8152	1,4492	80,00	13,06	6,45	80,38	12,92	6,69	гигроск.	—	—	гигроск.	—	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	81,6	133—135/2	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> N	0,8651	1,4698	81,84	12,02	6,25	81,45	12,21	6,33	144—145	13,58	13,78	гигроск.	—	—
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	87,7	144—146/2	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> N	0,9178	1,5129	84,05	10,05	6,44	83,72	9,76	6,51	гигроск.	—	—	126—128	36,67	37,02
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	87,6	176—178/5	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> N	0,9081	1,5068	84,40	10,51	6,00	83,95	10,29	5,76	94—96	12,70	12,70	гигроск.	—	—
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	86,2	200—202/5	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> N	0,9544	1,5258	84,73	10,40	5,75	84,70	9,80	5,49	148—150	12,16	12,18	138—140	32,60	33,16

жимое колбы отфильтровывалось от осадка гидрохлорида амина и фильтр промывался эфиром. От фильтрата отгонялись растворители и остаток перегонялся в вакууме. Выходы и свойства амидов IV, полученных в виде светло-желтых жидкостей, указаны в табл. 3.

**5-Алкил-6-диалкиламиногексины-2 (V).** К раствору 7,6 г (0,2 моля) алюмогидрида лития в 280 мл эфира при перемешивании постепенно прибавлялся раствор 0,1 моля амида IV в 50—60 мл сухого эфира. Раствор кипятился с обратным холодильником в течение 12 час., после чего при охлаждении разлагался водой, отфильтровывался от осадка и последний многократно промывался эфиром. Эфирный раствор отделялся от небольшого количества воды и растворитель частично отгонялся. Сконцентрированный раствор обрабатывался соляной кислотой, солянокислый раствор подщелачивался едким натром, выделившийся амин экстрагировался эфиром, экстракт промывался водой и высушивался серноокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. Амины V, являющиеся бесцветными жидкостями, охарактеризованы в виде гидрохлоридов и йодметилатов, осаждавшихся из эфирных растворов (табл. 3).

### ՏԵՂԱԿԱԿԱՆ 6-ԴԻԱԿԻԼԱՄԻՆԱ-2-ՀԵՔՍԻՆՆԵՐ

Հ. Ս. ԳՅՈՒԼԻ-ՔԵՎԿՅԱՆ, Լ. Ս. ՊԱՊՈՅԱՆ և Գ. Տ. ԲԱՏԵՎՈՍՅԱՆ

*Նկարագրված է 5-ալկիլ-6-դիալկիլամինա-2-հեքսինների սինթեզը:*

*Ալկիլ-γ-քլորկրոտիլքացախաթթուների ապահիդրոքլորամաժը, հիմքի ալկոհոլային լուծույթի ներկայութայամբ ստացված են 1-տեղակալված պենտին-3-կարբոնաթթուներ, իսկ վերջիններից՝ թիոնիլքլորիդի միջոցով, նրանց քլորանհիդրիդները: Երկրորդային ամինների և թթուների քլորանհիդրիդների փոխադրամաժը գոյացած համապատասխան ամիդները լիթիումի ալյումինա-հիդրիդով վերականգնված են մինչև ամիններ:*

*Այդ հիմքերի կենսաբանական հատկությունների ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ նրանք զուրկ են H-և M-խողինոլիտիկ հատկություններից:*

### SUBSTITUTED 6-DIALKYLAMINO-2-HEXINES

L. S. GYULI-KEVKHIAN, L. S. PAPOYAN and G. T. TATEVOSSIAN

5-Alkyl-6-dialkylamino-2-hexines have been prepared with the purposes of investigation their biological properties.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. А. Игнатьева, Сб. «Химия ацетилен», АН СССР, М., 1968, стр. 430; С. Г. Кузнецов, Н. М. Либман, ЖОрХ, 1, 1399 (1965).
2. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, ЖОХ, 17, 975 (1947).
3. Г. Т. Татевосян, Г. Т. Бабаян, Докл. АН Арм. ССР, 6, 47 (1947).
4. Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян, М. О. Меликян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 282 (1965).