

электрофильной атаки  $H^+$ -ионов имеется значительный изотопный эффект. Это указывает на то, что лимитирующей стадией реакции является протонирование активированного в купрокомплексе ацетилен.

Таблица

Скорости гидро- и дейтерохлорирования  $C_2H_2$  и  $C_2D_2$  при  $60^\circ$

Состав катализатора	Реагенты	$W_{вх}$ , моль/л/ч	Изотопный эффект
$CuCl$ , $NH_4Cl$ , $HCl$ , $H_2O$	$C_2H_2$ , $HCl$	0,114 ( $W_1$ )	$W_1/W_2=3$
$CuCl$ , $NH_4Cl$ , $DCl$ , $D_2O$	$C_2D_2$ , $DCl$	0,038 ( $W_2$ )	$W_2/W_3=1$
$CuCl$ , $NH_4Cl$ , $DCl$ , $D_2O$	$C_2H_2$ , $DCl$	0,037 ( $W_3$ )	$W_4/W_3=3$
$CuCl$ , $NH_4Cl$ , $HCl$ , $H_2O$	$C_2D_2$ , $HCl$	0,111 ( $W_4$ )	$W_1/W_4=1$

Дейтерообмен исследован при  $60^\circ$  и почти 100% конверсии  $C_2H_2$  и  $C_2D_2$  в растворе состава ( $g$ ):  $CuCl$ -35,  $HCl$ -15,  $NH_4Cl$ -8,  $H_2O$ -42. ЯМР спектры снимались в растворе  $CCl_4 + TMC$  на спектрометре «Varian 60A» с рабочей частотой 60 МГц. Кинетический изотопный эффект исследовался в проточной системе на микроустановке при  $60^\circ$  с применением ГЖХ [2, 3]. Скорость пропускания  $C_2H_2$  и  $C_2D_2$  400 л/л/ч. Состав катализатора (в молях на 1000 г воды):  $CuCl$ -6,  $NH_4Cl$ -4,5 и  $HCl$  ( $DCl$ )-4.

$C_2D_2$  получали по методике [4], пропускали через систему осушки, охлаждения, «резиную» буферную емкость и подавали на гидрохлорирование [3]. Чистоту  $C_2H_2$  и  $D_2O$  проверяли на спектрофотометре «Hilger H-800».  $DCl$  получали из  $D_2O$  и  $SiCl_4$  [5] и растворяли в  $D_2O$ .

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. Ньюленд, Р. Фогт, Химия ацетилен, ИЛ, М., 1947, стр. 74.
2. Л. А. Гаспарян, Н. Г. Карапетян, А. С. Гарханян, Р. М. Мнацаканян, Т. К. Манукян, М. Г. Иерусалимская, Арм. хим. ж., 21, 669 (1968).
3. Л. А. Гаспарян, Канд. дисс., ЕрГУ, Ереван, 1976.
4. А. Мэррей, Д. Л. Уильямс, Синтезы органических соединений с изотопами водорода, ИЛ, М., 1961, стр. 257.
5. Руководство по препаративной неорганической химии, ИЛ, М., 1956, стр. 85.

Армянский химический журнал, 1982, том 35, № 1, стр. 63—65

УДК 547.752+547.757

### СИНТЕЗ АМИДОАЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛА И КСИЛОЛА

Д. А. АВАНЕСОВА, С. Г. ЧШМАРИТЯН и Г. Л. ПАПАЯН  
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 V 1979

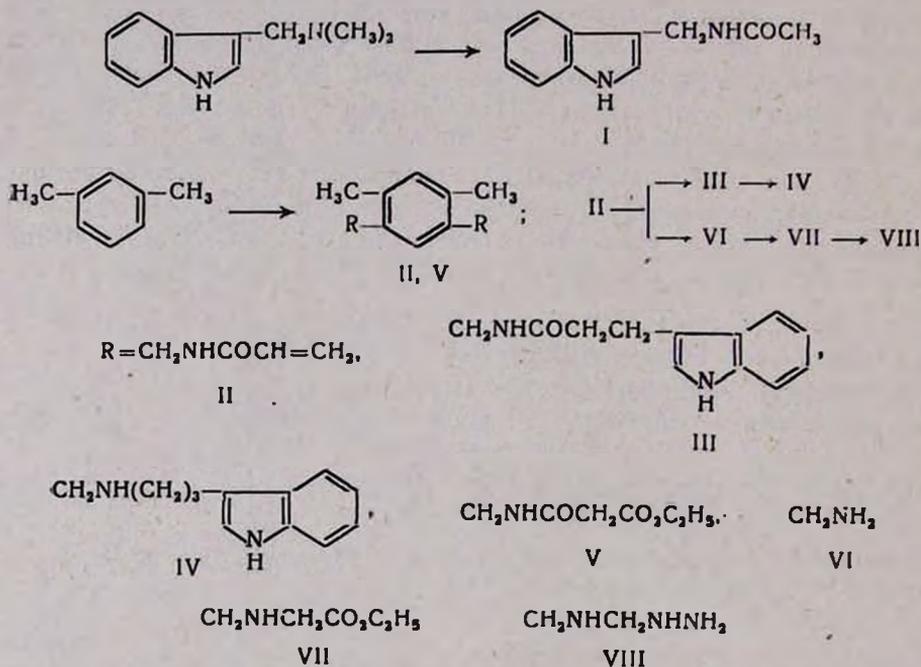
Непосредственное амидометилирование индола ацетонитрилом и параформом в среде уксусной кислоты привело к продукту неустанов-

ленной структуры. 3-Ацетамидометиллиндол I нам удалось получить алкилированием в щелочной среде ацетамида β-(диметиламинометил)индолом (грамин).

1,3-Акриламидометил-4,6-диметилбензол (II), полученный по [1], при взаимодействии с индолом образует диамид индолил-3-β-пропионовой кислоты (III), переходящий при щелочном гидролизе в индолил-3-β-пропионовую кислоту. Восстановлением диамида III алюмогидридом лития привело к замещенному индолилпропиламину IV.

В аналогичную реакцию с м-ксилолом вступает и этиловый эфир циануксусной кислоты, приводя к бис-карбэтоксиацетамидометильному производному V.

Другой продукт гидролиза бис-акриламида—1,3-ди(аминометил)-4,6-диметилбензол (VI) с этиловым эфиром бромуксусной кислоты дает маслообразное дикарбэтоксиметиламинометильное производное VII, которое с гидразингидратом образует дигидразид VIII.



### Экспериментальная часть

**3-Ацетамидометиллиндол (I).** Смесь 0,05 моля β-диметиламинометиллиндола (грамин), 0,1 моля ацетамида и 0,0036 моля порошкообразного едкого кали в 200 мл сухого ксилола кипятят 4 ч. В горячем состоянии смесь отфильтровывают. Фильтрат по охлаждению закристаллизовался. Перекристаллизация из водного метанола. Выход 41,7%, т. пл. 123—124°. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1650 (C=O), 3420—3350 (NH), масс-спектра:  $M^+$  188.

**1,3-ди[(Индолил-3-пропиониламинометил]-4,6-диметилбензол (III).** К раствору 0,2 моля индола в 100 мл лед. уксусной кислоты и 20 мл ук-

сусного ангидрида при 60—65° прикапывают горячий раствор 0,1 моля 1,3-ди(акриламидометил)-4,6-диметилбензола в 150 мл лед. уксусной кислоты и 20 мл уксусного ангидрида. Смесь перемешивают 20 ч. Смесь растворителей отгоняют при уменьшенном давлении. К остатку прибавляют сухой эфир. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают. Выход 64,2%, т. пл. 124—126° (из эфира). Найдено %: С 75,65; Н 6,98; N 10,95.  $C_{32}H_{34}N_4O_2$ . Вычислено %: С 75,33; Н 6,71; N 11,06. УФ спектр,  $m\mu$ : 273. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1650—1680 (C=O), 3400—3420 (NH), ТСХ (силуфол) (ацетон : гептан : спирт—10 : 10 : 5),  $R_f$  0,51.

1,3-ди[(Индолил-3)пропиламинометил]-4,6-диметилбензол (IV). Раствор 0,01 моля III в 150 мл сухого ТГФ прикапывают к эфирному раствору 0,1 моля АГЛ. Нагревают 24 ч, разлагают водой, экстрагируют эфиром. После удаления эфира остаток—гигроскопичные кристаллы. Выход 35,8%. Найдено %: С 80,06; Н 7,46; N 11,34.  $C_{32}H_{38}N_4$ . Вычислено %: С 80,65; Н 7,98; N 11,78. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 3300—3400, (NH индола), ТСХ (силуфол) (ацетон : гептан : спирт—10 : 10 : 5),  $R_f$  0,47. Дигидрохлорид: т. пл. 140—142°. Найдено %: Cl 12,39. Вычислено %: Cl 12,88.

1,3-ди(Карбэтоксацетамидометил)-4,6-диметилбензол (V). Суспензию 0,8 моля порошкообразного параформа в 175 мл лед. уксусной кислоты и 22,5 конц. серной кислоты перемешивают при 50° до полного растворения параформа. Раствор охлаждают до 35° и прикапывают 0,8 моля этилового эфира циануксусной кислоты. По охлаждении прибавляют 0,4 моля *m*-ксилола. Смесь перемешивают 3 ч, затем добавляют 25 мл воды и отгоняют при уменьшенном давлении уксусную кислоту. Остаток разбавляют 100 мл ледяной воды и подщелачивают 20% раствором едкого натра до слабощелочной реакции. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и высушивают на воздухе. Выход 50,3%, т. пл. 270—273°. Найдено %: С 60,94; Н 7,44; N 6,91.  $C_{20}H_{28}N_2O_6$ . Вычислено %: С 61,22; Н 7,14; N 7,14. ИК спектр;  $cm^{-1}$ : 1670 (C=O), 3400—3450 (NH).

1,3-ди(Карбэтоксиметиламинометил)-4,6-диметилбензол (VI): Смесь 0,02 моля этилового эфира монобромуксусной кислоты, 0,04 моля 1,3-ди(аминометил)-4,6-диметилбензола в 100 мл сухого бензола кипятят 10—12 ч. Смесь отфильтровывают. После отгонки бензола остаток—густое, неперегоняющееся масло. Выход 35,1%. Найдено %: С 63,99; Н 8,40; N 8,43.  $C_{18}H_{28}N_2O_4$ . Вычислено %: С 64,28; Н 8,51; N 8,51. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 3300—3500 (NH).

Дигидразид 1,3-ди(карбэтоксиметиламинометил)-4,6-диметилбензола (VIII). 0,01 моля VII и 50 мл гидразингидрата кипятят 48 ч. Смесь сливают в воду, осадок отфильтровывают. Перекристаллизация из метанола. Выход 33%. Дигидразид гигроскопичен. Найдено %: С 54,30; Н 7,55; N 26,87.  $C_{14}H_{23}N_6O_2O_2$ . Вычислено %: С 54,72; Н 7,49; N 27,36. ТСХ (силуфол) (хлороформ: спирт—10 : 1),  $R_f$  0,57. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1630 (C=O); 3200—3400 (NH<sub>2</sub>, CONH).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. L. Paris, R. M. Christensen, J. Org. Chem., 25, 1888 (1960).