

## DERIVATIVES OF PHENOLIC ACIDS

### XXXIII. SYNTHESIS AND PHARMACOLOGICAL STUDY OF AMINOPROPANOL DERIVATIVES OF PHENOLIC ACID AMIDOESTERS

A. S. AJIBEKIAN, E. A. ARAKELIAN, V. C. NAZARIAN,  
O. S. NORAVIAN and E. A. MARKARIAN

Aminopropanol derivatives of phenolic acid aminoesters have been synthesized and tested for  $\beta$ -adrenoblocking activity. It has been shown that phenolic acid aminoesters react with glyceryl epichlorohydrin producing mixtures of corresponding epoxide and chlorohydrin derivatives. The interaction of these mixtures with primary amines yielded aminoesters of 4-(2-hydroxy-3-alkyl(aralkyl)amino/propoxy and 2-hydroxy-4-/2-hydroxy-3-alkyl(aralkyl)amino/propoxybenzoic acids.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Минасян, Е. А. Аракелян, Э. А. Марашян, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 32, 294 (1979).
2. А. Л. Мнджоян, Выдающиеся ученые Советской Армении, № 15, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1974, стр. 19.
3. О. М. Авакян, Вещества, действующие на симпато-адреналовую систему, Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1980, стр. 134, 147.
4. Michael E. Condon, Christopher M. Cima, J. Med. Chem., 21, № 9, 913 (1978).
5. Д. Данчев, А. Георгиев, Е. Чалина, Фармация, № 1, 1 (1979).
6. С. О. Вартанян, А. С. Авакян, Э. А. Маркарян, А. С. Цатинян, К. Ж. Маркарян, Арм. хим. ж., 34, 505 (1981).
7. А. С. Аветисян, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 35, 50 (1982).
8. Ш. Мамедов, Х. Шалимов, Д. Хыдыров, Биол. акт. соединения, 1965, стр. 294.
9. О. М. Авакян, О. С. Норавян, Биол. ж. Армении, 29, 41 (1976).
10. О. С. Норавян, О. М. Авакян, Журнал exper. и клинич. медицины, 16, № 3, 8 (1976).

Армянский химический журнал, т. 35, № 7, стр. 465—468 (1982 г.).

УДК 547.415

### СИНТЕЗ 1-ДИАЛКИЛАМИНО-2-(2,3)-ХЛОР(ДИХЛОР)-4-АРИЛОКСИ-2-БУТЕНОВ

А. В. БАБАХАНИЯН, Г. А. ХУДАВЕРДЯН, В. О. БАБАЯН и А. Т. БАБАЯН

Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван  
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VII 1981

Взаимодействием 1-бром-2-(2,3)-хлор(дихлор-4-арилокси-2-бутенов с алифатическими и гетероциклическими аминами синтезирован ряд третичных аминов.  
Табл. 1, библиограф. ссылок 8.

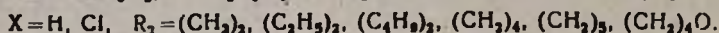
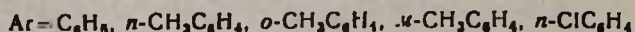
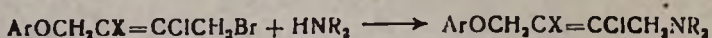
Галогенсодержащие непредельные амины и четвертичные аммониевые соединения обладают бактерицидными и антикоррозийными свойствами и представляют интерес как биологически активные вещества [1, 2]. Установлено, что их свойства во многом зависят от химического

строения. В частности, было показано [3], что амины, содержащие 2,3-дихлор-4-арил-2-бутенильную группу, являются хорошими стимуляторами роста растений. Ранее нами в качестве исходных продуктов для синтеза 1,4-диаминов были использованы 1,4-дибромиды 2-хлор-1,3-бутадиена [4, 5] и 2,3-дихлор-1,3-бутадиена [6]. Установлено, что полученные 1,4-диамино-2-хлор-2-бутены обладают антикоррозийными свойствами [7].

В работе [8] для синтеза третичных аминов, содержащих 4-арил-окси-2-бутенильную группу, в качестве исходного галоидпроизводного использовали хлорированный продукт 1,3-бутадиена—1,4-дихлор-2-бутен.

В продолжение исследований в области синтеза и изучения свойств аминов и аммониевых соединений в настоящей работе описывается синтез 1-диалкиламино-2-(2,3)-хлор (дихлор)-4-арилокси-2-бутенов.

Используя в качестве исходных продуктов 1-бром-2-(2,3)-хлор-(дихлор)-4-арилокси-2-бутены, полученные взаимодействием 1,4-дибром-2-(2,3)-хлор (дихлор)-2-бутенов с фенолами, и вторичные алифатические и гетероциклические амины, синтезировали с хорошими выходами соответствующие третичные амины, константы которых приведены в таблице.



Структуры полученных соединений подтверждены ИК и ПМР спектрами, чистота контролировалась ГЖХ.

Предварительные исследования антикоррозийных свойств соединений I, II IV—VIII, X—XII (табл.) показали, что они обладают защитным действием и являются ингибиторами коррозии Ст. 10 при правлении ее в течение 2 ч в 4 н растворе соляной кислоты ( $T=60^\circ$ ,  $C=0,015\text{M}$ ).

### Экспериментальная часть

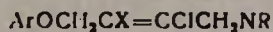
ГЖХ анализ проводился на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Колонка—силиконовое масло на целите 545, газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин,  $l=3\text{ м}$ ,  $t=180\text{—}250^\circ$ .

**1-Диметиламино-2-(2,3)-хлор (дихлор)-4-фенокси-2-бутены.** К 0,025 моля 1-бром-2-(2,3)-хлор (дихлор)-4-фенокси-2-бутена при перемешивании и охлаждении (вода, лед) постепенно добавляли 11 мл 33% водного раствора диметиламина. Перемешивание продолжали при комнатной температуре 6—7 ч, затем смесь нагревали 2 ч при  $60\text{—}70^\circ$ . После охлаждения продукт реакции экстрагировали эфиром, эфирный раствор безводным  $\text{CaCl}_2$  и после отгонки растворителя остаток перегнали в вакууме (табл.).

**1-Диэтиламино-2-хлор-4-фенокси-2-бутен.** К 6,54 г (0,025 моля) 1-бром-2-хлор-4-фенокси-2-бутена в 25 мл сухого эфира при перемешивании и охлаждении постепенно добавляли 3,75 г (0,05 моля) диэтиламина. Перемешивание продолжали при комнатной температуре 6—7 ч. Обра-

зовавшийся гидробромид диэтиламина отфильтровали, промыли небольшой порцией эфира. После удаления растворителя остаток перегнали в вакууме. Получено 5 г 1-диэтиламино-2-хлор-4-фенокси-2-бутена. Аналогично получены остальные амины, константы которых приведены в таблице.

Таблица



| Соединение | Ar                                  | X  | R                          | Выход, % | Т. кип., °C/2 мм. Т. пл., °C | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | Найдено, % |       | Вычислено, % |       |
|------------|-------------------------------------|----|----------------------------|----------|------------------------------|------------|------------|------------|-------|--------------|-------|
|            |                                     |    |                            |          |                              |            |            | N          | Cl    | N            | Cl    |
| I          | $\text{C}_6\text{H}_5$              | H  | $(\text{CH}_2)_2$          | 71       | 115—116                      | 1,0818     | 1,5289     | 6,22       | 15,73 | 6,21         | 15,71 |
| II         | $\text{C}_6\text{H}_5$              | H  | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | 78       | 130—131                      | 1,0490     | 1,5200     | 5,66       | 13,67 | 5,52         | 13,97 |
| III        | $\text{C}_6\text{H}_5$              | H  | $(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ | 78       | 151—152                      | 1,0107     | 1,5067     | 4,15       | 10,92 | 4,52         | 11,44 |
| IV         | $\text{C}_6\text{H}_5$              | H  | $(\text{CH}_2)_4$          | 83       | 138—139                      | 1,1129     | 1,5428     | 5,60       | 14,04 | 5,56         | 14,08 |
| V          | $\text{C}_6\text{H}_5$              | H  | $(\text{CH}_2)_5$          | 86       | 143—144                      | 1,1034     | 1,5415     | 5,11       | 13,26 | 5,27         | 13,34 |
| VI         | $\text{C}_6\text{H}_5$              | H  | $(\text{CH}_2)_4\text{O}$  | 84       | 156—157                      | 1,1603     | 1,5429     | 5,14       | 13,45 | 5,23         | 13,24 |
| VII        | $\text{C}_6\text{H}_5$              | Cl | $(\text{CH}_3)_3$          | 73       | 133—134                      | 1,1822     | 1,5420     | 5,56       | 26,78 | 5,38         | 27,25 |
| VIII       | $\text{C}_6\text{H}_5$              | Cl | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | 76       | 138—139                      | 1,1753     | 1,5332     | 5,28       | 24,49 | 4,86         | 24,60 |
| IX         | $\text{C}_6\text{H}_5$              | Cl | $(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ | 82       | 165—166                      | 1,0832     | 1,5155     | 3,85       | 20,10 | 4,07         | 20,59 |
| X          | $\text{C}_6\text{H}_5$              | Cl | $(\text{CH}_2)_4$          | 84       | 148—149<br>(65—66)           | —          | —          | 4,76       | 24,55 | 4,89         | 24,78 |
| XI         | $\text{C}_6\text{H}_5$              | Cl | $(\text{CH}_2)_5$          | 85       | 172—173<br>(62—63)           | —          | —          | 4,83       | 23,61 | 4,67         | 23,62 |
| XII        | $\text{C}_6\text{H}_5$              | Cl | $(\text{CH}_2)_4\text{O}$  | 80       | 168—169<br>(53—54)           | —          | —          | 4,76       | 23,40 | 4,64         | 23,46 |
| XIII       | $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | Cl | $(\text{CH}_3)_2$          | 77       | 133—134                      | 1,1626     | 1,5378     | 4,85       | 25,97 | 5,11         | 25,86 |
| XIV        | $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | Cl | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | 81       | 146—147                      | 1,1301     | 1,5288     | 4,67       | 23,61 | 4,63         | 23,46 |
| XV         | $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | Cl | $(\text{CH}_2)_3$          | 77       | 166—167                      | 1,1655     | 1,5465     | 4,39       | 22,80 | 4,46         | 22,56 |
| XVI        | $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | Cl | $(\text{CH}_2)_4\text{O}$  | 83       | 180—181<br>(47—48)           | —          | —          | 4,44       | 22,64 | 4,43         | 22,42 |
| XVII       | $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | Cl | $(\text{CH}_3)_2$          | 78       | 128—129                      | 1,1661     | 1,5362     | 5,03       | 26,01 | 5,11         | 25,86 |
| XVIII      | $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | Cl | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | 79       | 142—143                      | 1,1296     | 1,5290     | 4,69       | 23,38 | 4,63         | 23,46 |
| XIX        | $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | Cl | $(\text{CH}_2)_3$          | 80       | 163—164<br>(40—41)           | —          | —          | 4,62       | 22,41 | 4,46         | 22,56 |
| XX         | $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | Cl | $(\text{CH}_2)_4\text{O}$  | 80       | 168—169<br>(56—57)           | —          | —          | 4,44       | 22,84 | 4,43         | 22,42 |
| XXI        | $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | Cl | $(\text{CH}_3)_2$          | 77       | 138—139                      | 1,1634     | 1,5358     | 5,14       | 26,06 | 5,11         | 25,86 |
| XXII       | $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | Cl | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | 81       | 143—144                      | 1,1273     | 1,5285     | 4,65       | 23,49 | 4,63         | 23,46 |
| XXIII      | $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | Cl | $(\text{CH}_2)_3$          | 77       | 172—173                      | 1,1644     | 1,5448     | 4,45       | 22,44 | 4,46         | 22,56 |
| XXIV       | $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | Cl | $(\text{CH}_2)_4\text{O}$  | 79       | 178—179                      | 1,2225     | 1,5460     | 4,42       | 22,45 | 4,43         | 22,42 |
| XXV        | $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$          | Cl | $(\text{CH}_3)_2$          | 68       | 150—151                      | 1,2688     | 1,5490     | 4,92       | 36,52 | 4,75         | 36,10 |
| XXVI       | $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$          | Cl | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | 67       | 162—163                      | 1,2194     | 1,5403     | 4,08       | 33,26 | 4,34         | 32,96 |
| XXVII      | $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$          | Cl | $(\text{CH}_2)_3$          | 72       | 175—176<br>(46—47)           | —          | —          | 4,29       | 31,35 | 4,19         | 31,78 |
| XXVIII     | $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$          | Cl | $(\text{CH}_2)_4\text{O}$  | 69       | 193—194<br>(57—58)           | —          | —          | 4,04       | 31,63 | 4,16         | 31,59 |

ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 680 (Cl), 1020, 1100 (N), 1600 (C=C), 1680, 1770, 1830, 1920 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,1 ( $\text{CH}_3$ ), 1,4 ( $\text{CH}_2$ ), 2,4 ( $\text{NCH}_2$ ), 4,8 ( $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 5,8 (C=CCl), 7,0 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

# 1-ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈ-2-(2,3)-ԲԼՈՐ(ԴԻԲԼՈՐ)-4-ԱՐԻՆՕՔՍԻ-2-ԲՈՒՏԵՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆԻԱՆ, Գ. Ա. ԽՈՒԴԱՎԵՐԴԻԱՆ, Վ. Ն. ԲԱԲԱՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

1-Բրոմ-2-(2,3)-բլոր(դիբլոր)-4-արիլօքսի-2-բուտենների փոխներգործությամբ ալիֆատիկ և հետերոցիկլիկ երկրորդային ամինների հետ սինթեզված են մի շարք երրորդային ամիններ:

## SYNTHESIS OF 1-DIALKYLAMINO-2-(2,3)-CHLORO(DICHLORO)-4-ARYLOXY-2-BUTENES

A. V. BABAKHANIAN, G. A. KHUVERDIAN, V. O. BABAYAN  
and A. T. BABAYAN

A number of tertiary amines have been synthesized by the interaction of 1-bromo-2-(2,3)-chloro(dichloro)-4-aryloxy-2-butenes with aliphatic and heterocyclic amines.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Բ. Գ. Առաքյան, Ա. Վ. Բախանյան, Тематич. сб. науч. тр. АГПИ им. Х. Абовяна, № 3, 3 (1980).
2. Н. И. Подобаев, Э. Д. Гаспарян, А. В. Бабаханян, В. О. Бабаян, А. Т. Бабаян, Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности, № 9, 10 (1979).
3. Գ. Վ. Բարսեղյան, Լ. Գ. Կազարյան, Биол. ж. Армении, 25, 86 (1972).
4. В. О. Бабаян, ДАН Арм.ССР, 19, 41 (1954).
5. В. О. Бабаян, ЖОХ, 34, 3197 (1964).
6. В. О. Бабаян, О. А. Мартиросян, ЖСрХ, 3, 1188 (1967).
7. Н. И. Подобаев, Э. Д. Гаспарян, В. О. Бабаян, Сб. науч. тр. АГПИ им. Х. Абовяна, Химия, № 1, 75 (1970).
8. С. М. Миракян, Ж. Գ. Գեղյան, А. А. Գалечян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 25 (1979).

Армянский химический журнал, т. 35, № 7, стр. 468—471 (1982 г.).

УДК 542.91+542.953+543.852.6+547.455+661.731.9

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

### LXXIX. СИНТЕЗ АМИДОКСИМОВ ЗАМЕЩЕННЫХ Δ<sup>3</sup>-БУТЕНОЛИДОВ И ДИГИДРОПИРОНОВ-2

А. А. АВЕТИСЯН, А. В. ГАЛСТЯН, Г. С. МЕЛИКЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 13 VII 1981

Взаимодействием замещенных 3-циано-Δ<sup>3</sup>-бутенолидов и 3-циано-4,5-диметил-5,6-дигидропирона-2 с солянокислым гидроксиламином в водно-спиртовой среде в присутствии поташа синтезированы соответствующие амидоксимы с хорошими выходами. Табл. 2, библиограф. ссылок 25.