COMPARISON OF CATALYTIC ACTIVITIES OF DIFFERENT SURFACTANTS IN THE DEHYDROCHLORINATION OF 3,4-DICHLORO-1-BUTENE INTO CHLOROPRENE WITH SODIUM HYDROXIDE

L. A. KHACHATRIAN, R. H. GHAZARIAN, V. H. KIRAKOSSIAN, E. M. ASSATRIAN, A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The dehydrochlorination of 3,4-dichloro-1-butene into chloroprene with sodium hydroxide in the presence of cationic, anionic, nonionic surfactant has been studied. It has been established that the catalytic activities of the studied surfactants are lowered in the row: cationic > nonionic > anionic.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. А. Хачатрян,* Канд. дисс.., Ереван, ЕрГУ, 1984.
2. Пат. США 4132741 (1979); РЖХ, 17Н19П (1979).
3. Пат. ФРГ 6414817 (1966); С. А. 64, 588 (1966).
4. *А. Ц. Малхасян, Л. А. Хачатрян, Г. Т. Мартиросян,* Арм. хим. ж., 35, 622 (1982).
5. *А. Ц. Малхасян, Л. А. Хачатрян, С. М Миракян, Г Т. Мартиросян,* Арм. хим. ж., 34, 404 (1951).
6. *В. Вебер, Г. Гокель,* Межфазный катализ в органическом синтезе, Изд. «Мир», М. 1980, стр. 26.
7. *Г. С. Григорян, Э. М. Асатрян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян,* Арм. хим. ж., 37, 441 (1984).

Армянский химический журнал, т. 38, № 11, стр. 688—692 (1985 г.)

УДК /547.294—314.07+547.791/(088.8)

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КЕТОЛАКТОНОВ И КЕТОКИСЛОТ

XII. СИНТЕЗ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ МЕРКАПТОТРИАЗОЛИЛ-γ-ЛАКТОНОВ

В. С. АРУТЮНЯН, Т. В. КОЧИКЯН, Г. В. КОВАЛЕВ, Л. И. БУГАЕВА и М. Г. АНТАДЗЕ

Ереванский государственный университет
Волгоградский государственный медицинский институт

Поступило 26 IX 1984

Разработан удобный способ получения 2-(5′-меркапто-1′,3′,4′-триазолил-2′)этил-5-алкокси-4-пентанолидов циклизацией тиосемикарбазидов, получаемых взаимодействием соответствующих хлорангидридов с тиосемикарбазидом. Приведены результаты биологических испытаний.

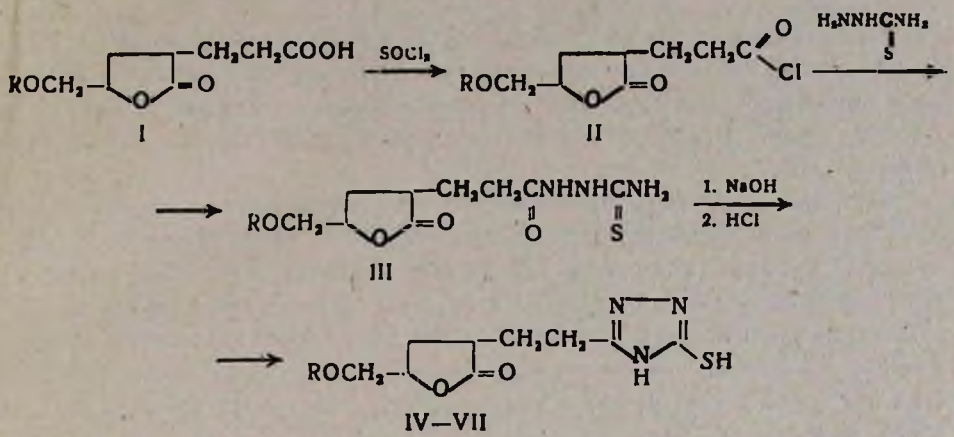
Табл. 2, библ. ссылок 7.

Известно, что некоторые производные 5-алкокси-4-пентанолидов являются стимуляторами роста лесных древесных пород [1], а также проявляют гипотензивные свойства [2]. Известно также, что многие произ-

водные 5-меркапто-1,3,4-триазолов обладают широким спектром биологического действия [3—5].

Цель настоящей работы—создание новых лактонсодержащих гетероциклических соединений—2-(5′-меркапто-1′3′,4′-триазолил-2′)этил-5-алкокси-4-пентанолидов (IV—VII), сочетающих в молекуле вышеприведенные активные фрагменты.

Синтез осуществлен по схеме:



Лактонокислоты взаимодействием с треххлористым фосфором или хлористым тионилом переведены в хлорангидриды II, осмоляющиеся при перегонке. Поэтому соединения II использовались в неперегнанном виде. Найдено, что количественный выход хлорангидридов II обеспечивается в случае применения хлористого тионила с каталитическим количеством диметилформамида. Взаимодействием соединений II с тиосемикарбазидом получены тиосемикарбазиды III, циклизация которых водным раствором едкого натра и последующая обработка соляной кислотой привели к триазолиллактонам IV—VII с выходом 63—72%. Хлорангидриды II переведены в соответствующие эфиры взаимодействием с абс. этиловым спиртом.

Строение всех полученных соединений установлено на основании данных ИК спектров, а триазолиллактонов IV—VII—также титрованием 0,1 N раствором щелочи.

Для сравнительной оценки влияния лактонного фрагмента на биологическую активность триазолиллактонов IV—VII были получены водорастворимые натриевые соли некоторых лактонокислот I—соединения VIII—XI.

Соединения IV, VIII—XI были исследованы на антивирусную, антибактериальную антигистаминную, противогрибковую активность, изучено влияние на активность ферментов. Выяснилось, что только соединение IV проявляет слабую противогрибковую активность.

Изучено также влияние соединений IV, VIII—XI на системное артериальное давление (САД). Показано, что они оказывают гипотензивное действие. Наиболее выраженный гипотензивный эффект проявляет соединение IV. С увеличением дозы вводимого вещества гипотензивный эффект увеличивается. Соединения VIII—XI проявляют умеренное ги-

потензивное действие, причем величина последнего не зависит от дозы вводимого вещества.

Из полученных данных видно, что наличие триазольного кольца усиливает гипотензивную активность. Исследования в этом направлении продолжаются.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в виде пасты в вазелине. ТСХ проведена на незакрепленном слое окиси алюминия II степени активности в системе спирт—бензол—1 : 1. Проявление—парами йода.

Исходные 2-(β-карбоксиэтил)-5-алкокси-4-пентанолиды синтезированы по [6].

Хлорангидрид 2-(β-карбоксиэтил)-5-пропокси-4-пентанолида и его этиловый эфир. В колбу, снабженную обратным холодильником с газоотводной трубкой, помещают 150 *мл* абс. бензола, 11,5 *г* (0,05 моля) 2-(β-карбоксиэтил)-5-пропокси-4-пентанолида, 6,5 *г* (0,055 моля) хлористого тионила и 0,2 *мл* диметилформамида. Температуру смеси в течение 2 *ч* доводят до кипения и выдерживают при этих условиях еще 1 *ч*. Под вакуумом водоструйного насоса удаляют бензол и избыток хлористого тионила.

Для переведения в этиловый эфир кислоты к сырому продукту добавляют 12 *мл* (0,2 моля) абс. этилового спирта и нагревают при кипении смеси 2 *ч*. Отгоняют избыток этилового спирта, а остаток перегоняют в вакууме. Выход этилового эфира количественный, т. кип. 156—157°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4560 [7].

Остальные хлорангидриды получают аналогично.

ИК спектры хлорангидридов, ν, *см*$^{-1}$: 1760 (C=O лакт.), 1780 (C=O хл. анг.), 1240 (COC).

2-(5′-Меркапто-1′,3′,4′-триазолил-2′)этил-5-алкокси-4-пентанолиды (IV—VII). В трехгорлую колбу помещают 18,2 *г* (0,2 моля) тиосемикарбазида в 80 *мл* абс. бензола, прикапывают 0,1 моля соответствующего хлорангидрида II в 20 *мл* абс. бензола и перемешивают 0,5 *ч* при 20—25° и 4 *ч* при кипении бензола. Отгоняют бензол, охлаждают и добавляют 10 *г* (0,25 моля) едкого натра в виде 16% водного раствора. Нагревают 4 *ч* на кипящей водяной бане, охлаждают и подкисляют конц. соляной кислотой до pH 2—3. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из водного спирта (1 : 1) (табл. 1).

ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1760 (C=O лакт.), 1610 (C=N), 1140 (COC), 3100 (NH).

Натриевые соли 2-(β-карбоксиэтил)-5-алкокси-4-пентанолидов VIII—XI. К 0,05 моля карбоксилактона I в 10 *мл* абс. этилового спирта прикапывают этилат натрия (1,2 *г* натрия в 10 *мл* абс. этилового спирта). Под вакуумом водоструйного насоса удаляют этиловый спирт. Кристаллический остаток промывают абс. эфиром и сушат в вакуум-эксикаторе (табл. 2).

Таблица 1

2-(5′-Меркапто-1′,3′,4′-триазолил-2′)этил-5-алкокси-4-пентанолиды (IV—VII)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %				Вычислено, %				R_f
				C	H	N	S	C	H	N	S	
IV	C_3H_7	63	164—165	50,40	6,80	14,90	11,55	50,53	6,67	14,77	11,23	0,43
V	C_4H_9	68	168—169	52,15	7,15	14,20	10,90	52,17	7,02	14,05	10,70	0,46
VI	C_5H_{11}	72	172—173	53,85	7,10	13,60	10,40	53,67	7,35	13,42	10,22	0,50
VII	*изо*-C_5H_{11}	70	177—178	53,40	7,50	13,55	10,35	53,67	7,35	13,42	10,22	0,48

Таблица 2

Натриевые соли 2-(β-карбоксиэтил)-5-алкокси-4-пентанолидов (VIII—XI)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		Вычислено, %	
				C	H	C	H
VIII	*изо*-C_3H_7	колич.	172—173	52,50	6,40	52,38	6,79
IX	*изо*-C_4H_9	»	183—184	53,90	7,00	54,13	7,19
X	C_4H_9	»	175—176	54,40	6,90	54,13	7,19
XI	C_5H_{11}	»	186—187	55,40	7,70	55,71	7,55

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԿԵՏՈԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ԿԵՏՈԹԹՈՒՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XII. ՆՈՐ ՄԵՐԿԱՊՏՈՏՐԻԱԶՈԼԻԼ-γ-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԴԵՂԱԳԻՏԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅԱՆ ՆԱԽՆԱԿԱՆ ԱՐԴՅՈՒՆՔՆԵՐԸ

Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Տ. Վ. ՂՈՉԻԿՅԱՆ, Գ. Վ. ԿՈՎԱԼՅՈՎ,
Լ. Ի. ԲՈՒԳԱԵՎԱ և Մ. Գ. ԱՆԹԱԶԵ

Մշակված է 2-(5′-մերկապտո-1′,3′,4′-տրիազոլիլ-2′)էթիլ-5-ալկօքսի-4-պենտանոլիդների սինթեզի հարմար եղանակ 2-(β-կարբօքսիէթիլ)-5-ալկօքսի-4-պենտանոլիդների թիոսեմիկարբազիդների ցիկլմամբ, որոնք իրենց հերթին ստացվում են քլորանհիդրիդների և թիոսեմիկարբազիդի փոխազդեցությամբ։ Բերված են դեղագիտական ուսումնասիրության նախնական արդյունքները։

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF KETO LACTONFS AND KETO ACIDS

XII. SYNTHESIS AND PRELIMINARY RESULTS OF BIOLOGICAL STUDIES OF NEW MERCAPTOTRIAZOLYL γ-LACTONES

V. S. ARUTYUNIAN, T. V. KOCHIKIAN, G. V. KOVALYEV,
L. I. BUGAEVA and M. G. ANTADZE

A convenient method for the synthesis of 2-(5-mercapto-1.3,4-triazolyl-2) ethyl-5-alkoxy-4-pentanolides has been elaborated by cyclization

of thiosemicarbazides o f2-(β-carboxyethyl)-5-alkoxy-4-pentanolides, which, in their tern, have been obtained by the interaction of acid chlorides and thiosemicarbazides. Results of biological studies heve been presented.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. СССР № 740209; Бюлл. изобр. № 22 (1980).
2. *Ф. Г. Пономарев, Л. К. Алексеева,* ЖОрХ, 2, 795 (1965).
3. *А. Х. Аветисян, Т. Р. Овсепян, И. А. Джагацпанян, Н. Е. Акопян, А. Г. Акопян, Л. Г. Сапонджян, Р. В. Пароникян,* Хим.-фарм. ж., 12, 40 (1978).
4. Пат. ФРГ № 2235544; С. А. 78, 159619 г (1973).
5. Пат. США № 4351839; С. А., 98, 107144а (1983).
6. *В. С. Арутюнян, Т. В. Кочикян, М. Г. Залинян,* Арм. хим. ж., 35, 386 (1982).
7. *В. С. Арутюнян, Т. В. Кочикян, М. Г. Залинян,* Арм. хим. ж., 34, 1001 (1981).

Армянский химический журнал, т. 38; № 11, стр. 692—697 (1985 г.)

УДК 547.233.2+547.59

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

XXII. СИНТЕЗ 2-[1-(3,4-ДИМЕТОКСИФЕНИЛ)-1-ЦИКЛОАЛКАН] ЭТИЛАМИНОВ

А. А. АГЕКЯН, Л. Ш. ПИРДЖАНОВ и Э. А. МАРКАРЯН

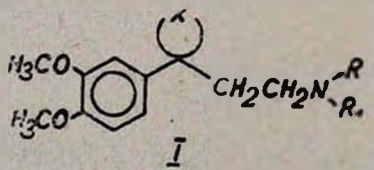
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VII 1984

Разработан метод синтеза диметоксифенилциклогексанэтиламина из соответствующего нитрила с использованием реакции Стефена и последующим восстановлением нитровинильного производного. На основе диметоксифенилциклоалканэтиламинов получены соответствующие вторичные и третичные амины.

Библ. ссылок 8.

С целью изучения биологических свойств нами осуществлен синтез диметоксифенилциклоалканэтиламинов I на основе аминов IX и X, которые обычно применяются в качестве исходных веществ при получении производных бензазепина [1, 2].



I

а. $X=(CH_2)_4$; $R=R_1=CH_3$ в. $X=(CH_2)_4$; $R=H$; $R_1=CH_3$
б. $X=(CH_2)_5$; $R=R_1=CH_3$ г. $X=(CH_2)_4$; $R=H$; $R_1=C_2H_5$

Ранее сообщалось о методах синтеза исходных аминов из соответствующих амидов [3], а амина X—и из диметоксифенилциклопентанкарбальдегида [2]. В продолжение последней работы синтезирован ди-