$O{=}P[N(CH_3)_2]_3$. Тем не менее приводимые в работе [1] данные говорят о том, что такие выводы надо делать с большой осторожностью при неизменном доноре и в пределах ряда родственных соединений.

Следует отметить, что в ИК спектрах разбавленных растворов соединения I мономерная полоса $\nu(\equiv C{-}H)$ имеет со стороны низких частот явно выраженное плечо. Появление этой полосы могло быть обусловлено водородно-связанной CH-группой другого типа, например, с π-электронным облаком тройной связи, либо внутримолекулярной водородной связью с той же фосфорильной группой. Однако в обоих случаях надо было ожидать понижения интенсивности этой полосы с ростом температуры, чего не было замечено при самых тщательных измерениях. Следует поэтому предположить, что эта полоса имеет Ферми-резонансную природу, как это отмечено в литературе для ряда соединений с терминальным ацетиленом [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Беллами Л.* — Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. М., Мир, 1971, с. 283, 308, 87.
2. *Иогансен А. В.* — Интенсивности инфракрасных спектров и водовордные связи. Автореферат диссертации на соиск. уч. ст. д-ра хим. наук. М., МГУ, 1969.
3. *Овсепян С. А., Гюламирян Ш. Г., Хачатрян Р. А., Паносян Г. А., Инджикян М. Г.* — ЖОХ, 1989, т. 59, № 2, с. 480.

Армянский химический журнал, т. XLV, № 3—4, стр. 291—294 (1992 г.)

УДК 547/826.1+783+57+466.3.318

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Э. В. МАРТИРОСЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 18 IX 1991

Известно, что производные никотиновой кислоты обладают ценными биологическими и фармакологическими свойствами [1, 2].

Данная работа является продолжением исследований по разработке методов синтеза новых неконденсированных бигетероциклических систем—производных никотиновой кислоты.

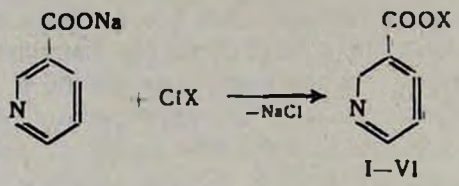
Взаимодействием эквимольных количеств 3-[2^1-хлорэтил]-5,5-диметилгидантоина [3], N-хлорметилпирролидона и N-хлорметилкапролактама с натриевой солью никотиновой кислоты в среде спирта при нагревании получены эфиры 5,5-диметилгидантоино-3-N-этил-, 1-[2^1-оксопирролидинометил]- и 1-[N-метилкапролактил]-никотиновых кислот (I—III).

Изучено также взаимодействие натриевой соли никотиновой кислоты с хлористым бензоилом и хлорангидридом N-фенилантраниловой кислоты в среде апротонного растворителя. Показано, что

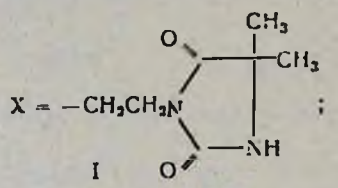
взаимодействие эквимольных количеств компонентов при нагревании приводит соответственно к ангидридам никотиновой и бензойной (IV) или N-фенилантраниловой кислот (V).

Взаимодействием калиевой соли никотиновой кислоты с тиоэпихлоргидрином в абсолютном диметилформамиде получен тиоглицидиловый эфир никотиновой кислоты (VI), который был охарактеризован через гидрохлорид VII.

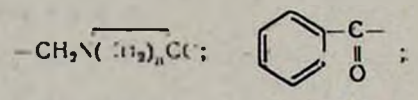
Строение полученных веществ установлено данными физико-химического анализа.



I—VI

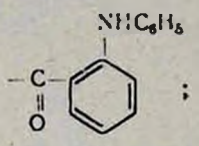


I

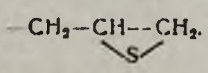


II, III

IV



V



VI

Биологическими исследованиями соединений II и III обнаружена антивирусная активность, граничащая с токсическим воздействием на клетки в отношении вируса герпеса простого.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектроскопах «ИКС-14» и «ИКС-22» в тонком слое в вазелиновом масле, спектры ПМР—на спектрометре „Hitachi Perkin-Elmer R-20B" с рабочей частотой 60 *МГц*, внутренний стандарт ГМДС. ТСХ проведена на пластинках „Sulifol UV-254", проявитель—пары йода.

3-[2¹-Хлорэтил]-5,5-диметилгидантоин был получен нами ранее [3]. N-Хлорметилпирролидон и N-хлорметилкапролактам получены по известному методу [4].

Эфир 5,5-диметилгидантоино-3-N-этилникотиновой кислоты (I). 0,02 моля натриевой соли никотиновой кислоты, растворенной в 50 *мл* абс. этанола, нагревают 20 *мин*, затем при комнатной температуре добавляют спиртовый раствор 0,02 моля 3-N-[2¹-хлорэтил]-5,5-диметилгидантоина. Смесь нагревают 5 *ч*. После удаления осадка и растворителя остаток перегоняют под вакуумом, т. кип. 162—165°/4 *мм*, R_f 0,44 (гексан-хлороформ-1,4-диоксан, 7:5:6). ИК спектр,

ν, *см*$^{-1}$: 1730—1770 (гидантоиновое кольцо); 1595 (Ar); 3320 (>NH). ПМР спектр (в ацетоне—d_6), δ, *м. д.*: 0,98 с (6H, CH_3); 3,33 м (4H, >N/CH_2/$_2$N<); 8,5—8,9 (4H, пиричин. кольцо).

Эфир 1-[N-/2'-оксопирролидинометил/]никотиновой кислоты (II). К 0,02 моля натриевой соли никотиновой кислоты, растворенной в 30 *мл* метанола, при комнатной температуре по каплям добавляют 0,02 моля N-хлорметилпирролидона. Смесь нагревают 2 *ч* на водяной бане. После удаления осадка и растворителя к остатку добавляют абс. эфир. Выпадают светлые кристаллы соединения II (табл.), R_f 0,42 (четыреххлористый углерод-этанол, 5:2). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1775 (C=O лактам); 1595 (Ar); 1725 (C=O слож. эфир). ПМР спектр (в ацетоне—d_6), δ, *м. д.*: 1,7 м (2H, CH_2—CO); 2,5 м (2H, C—CH_2—C); 2,9 м (2H, >N—CH_2—); 8,9—8,5 м (4H, пиридин. кольцо).

Эфир 1-[N-метилкапролактил]никотиновой кислоты (III). Опыт проведен аналогично вышеописанному. Получено белое кристаллическое вещество III (табл.), R_f 0,41 (четыреххлористый углерод-этанол, 5 : 2).

Смешанный ангидрид никотиновой и бензойной кислоты (IV). К раствору 0,02 моля натриевой соли никотиновой кислоты в 50 *мл* абс. диметилформамида медленно добавляют 0,025 моля хлористого бензоила. Смесь нагревают на кипящей водяной бане 5—6 *ч*. После удаления осадка (NaCl) и растворителя к остатку добавляют эфир. Осаждаются белые кристаллы соединения IV, которые несколько раз промывают холодной водой (растворяется натриевая соль никотиновой кислоты), затем эфиром. Получают белые кристаллы соединения IV (табл..) R_f 0,51 (гексан-хлороформ-1,4-диоксан, 7:5:6). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1600 (Ar); 1720 (C=O слож. эфир). ПМР спектр (в ацетоне—d_6), δ, *м. д.*: 8,2—8,4 м (4H, пиридиновое кольцо); 7,4—7,6 м (5H, Ar).

Смешанный ангидрид никотиновой и N-фенилантраниловой кислоты (V). К 0,02 моля натриевой соли никотиновой кислоты, растворенной в 25 *мл* абс. диметилформамида, по каплям добавляют 0,02 моля хлорангидрида N-фенилантраниловой кислоты, растворенного в 25 *мл* абс. диметилформамида. Смесь нагревают на кипящей водяной бане 8—10 *ч*. После удаления осадка и растворителя остаток промывают теплым абс. этанолом. Соединение V осаждается в виде светло-коричневых кристаллов (табл.). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1600 (Ar); 1630 (C=N); 1735 (C=O слож. эфир). ПМР спектр, δ, *м. д.*: 3,5 с (H, >NH); 7,6—7,4 (5H, Ar); 8,2—8,4 м (4H, 2Ar).

Тиоглицидиловый эфир никотиновой кислоты (VI). К 0,02 моля калиевой соли никотиновой кислоты, растворенной в 30 *мл* абс. диметилформамида, добавляют 0,02 моля тиоэпихлоргидрина. Смесь нагревают на водяной бане 5 *ч*. После удаления осадка и растворителя остаток растворяют в абс. метаноле. Осаждаются светло-коричневые кристаллы VI, которые несколько раз промывают водой, затем метанолом и эфиром (табл.). R_f 0,47 (CCl_4—этанол 5:7). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1600 (пиридиновое кольцо); 1730 (C=O слож.

эфир); 3080 (=C—H в пиридине); 920, 860 (эпоксидное кольцо). ПМР спектр, δ, *м. д.*: 1,8—2,9 м (3H, $CH-CH_2$, S) 3,5—4,0 м (2H, OCH_2); 7,5—9,2 м (4H, пиридиновое кольцо).

Таблица

Выходы и данные элементного анализа соединений I—VI

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Брутто-формула	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
I	57,5	210—212	$C_{13}H_{16}N_2O_4$	56,31	5,41	15,16	55,93	5,17	14,89
II	55,0	192—194	$C_{11}H_{12}N_2O_3$	60,00	5,45	12,72	59,60	4,94	12,50
III	49,0	198—200	$C_{13}H_{16}N_2O_3$	62,89	6,45	11,29	62,40	6,15	11,02
IV	64,5	102—103	$C_{13}H_9NO_3$	68,70	3,90	6,16	67,97	4,15	6,59
V	58,0	250—252	$C_{12}H_9N_2O_3$	64,73	3,73	11,61	64,11	4,71	11,19
VI	85,5	198—200	$C_9H_9NO_2S$	55,38	4,61	7,17	54,94	4,54	7,05

ЛИТЕРАТУРА

1. *Wiudmuiller H., G., Ackerman C. I., Bikerman H., Mickelsen D.* — J. Biol. Chem., 1959, v. 243, № 4, p. 889.
2. *Ensign J. C., Rittenberg S.* C. — J. Biol. Chem., 1964, v. 239, p. 947.
3. *Месропян Э. Г., Мартиросян Э. В., Амбарцумян Г. Б.*—Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 10, с. 613.
4. *Шостаковский М. Ф., Сидельковская Ф. П., Рогова З. В., Колсдкин Ф. Л., Ибрагимов Ф.* — Изв. АН СССР, ОХН, 1961, № 6, с. 1111.

Армянский химический журнал т. XLV, № 3—4, стр. 294—296 (1992 г.)

УДК 541.127:541.64.43:542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ОБЛАСТИ ПЕРЕХОДА ПРЯМОЙ ЭМУЛЬСИИ В ОБРАТНУЮ

С. А. АПОЯН, Г. Д. АКОПЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 VII 1991

Радикальная полимеризация в обратных эмульсиях является малоизученным способом получения водорастворимых полимеров. В работах [1, 2] описана полимеризация метакриловой кислоты (МАК) и акриламида (АА) в обратных эмульсиях. Установлены кинетические закономерности, которые отличаются от закономерностей как эмульсионной, так и полимеризации в растворах. Пока не ясен механизм полимеризации в обратных эмульсиях. В настоящей работе изучена зависимость скорости полимеризации двух водорастворимых