

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Л. Мнджоян, академик АН Армянской ССР, Г. Т. Татевосян  
 и С. Г. Агбалян

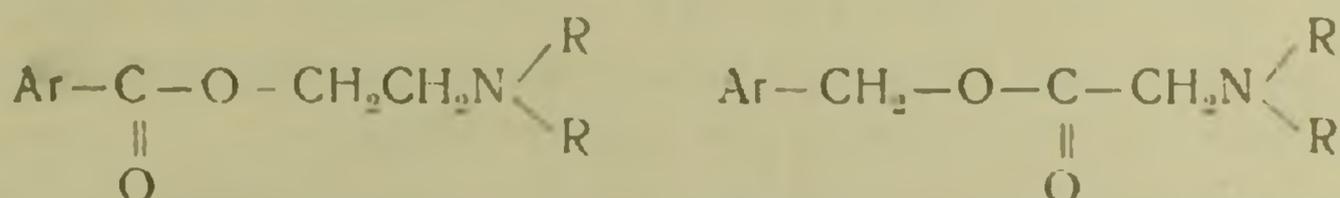
Исследование в области замещенных уксусных кислот

Сообщение XIX. Синтез β-замещенных фенилэтиловых эфиров  
 диалкиламиноуксусных кислот

(Представлено 28.III 1959)

В аспекте изучения механизма действия аминоэфиров ароматических кислот в организме интересен синтез их изомеров — соответствующих им по структуре эфиров аминокислот.

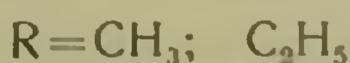
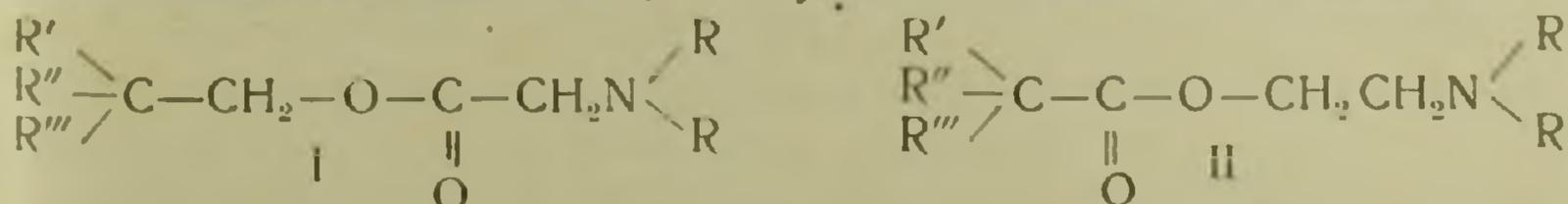
Продукты гидролиза сложных эфиров ароматических кислот и эфиров аминокислот совершенно отличны друг от друга по химической структуре и физико-химическим свойствам



Однако согласно имеющимся литературным данным β,β-дифенилэтиловый эфир диэтиламиноуксусной кислоты, изомерный спазмолитину, а также эфиры аминокислот с дифенилкарбинолом биологически активны (1,2).

Аналогичное физиологическое действие изомеров, построенных из совершенно отличных по строению кислотных и спиртовых компонентов, по-видимому, свидетельствует об определяющей роли структуры всей молекулы в целом.

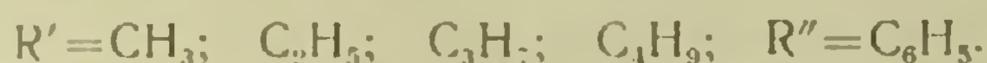
Весьма вероятно, что β,β,β-трехзамещенные этиловые эфиры диалкиламиноуксусных кислот (I), изомерные ранее синтезированным аминоэфиром трехзамещенных уксусных кислот (II) (3), обладающих холинолитическим действием, окажутся активными соединениями.



Трехзамещенная кислота и алифатический аминоспирт, из которых были образованы аминоэфиры, в данном случае изменены на али-

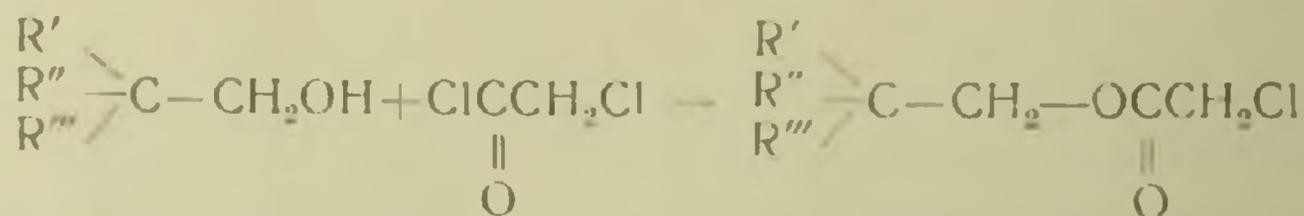
фатическую кислоту и трехзамещенный этиловый спирт, т. е. „утяжеление“, которым объясняют проявление холинотических свойств, произошло в спиртовой части молекулы. Несомненно, что внесенные в структуру изменения могут изменить, в той или иной мере, характер биологического действия.

Трехзамещенные этиловые спирты были получены восстановлением этиловых эфиров трехзамещенных уксусных кислот с помощью алюмогидрида лития.

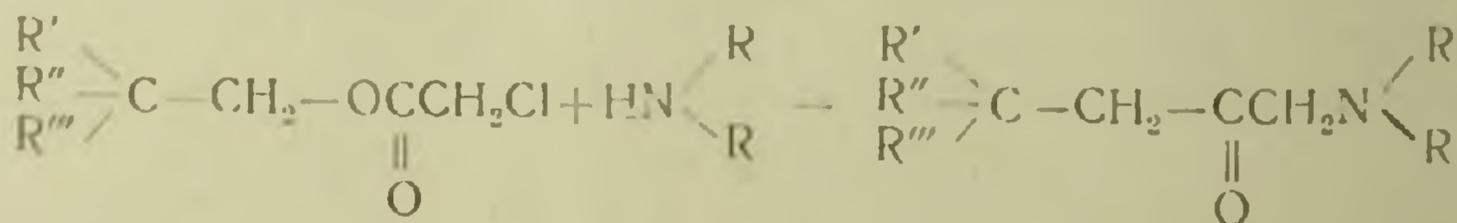


На восстановление брались метиловые и этиловые эфиры кислот, так как имелись литературные данные относительно трудной восстанавливаемости трехзамещенных уксусных кислот, например, трифенилуксусной, вследствие образования промежуточного труднорастворимого комплекса (4). Однако восстановление отдельных диалкилфенилуксусных кислот, впоследствии проведенное нами, прошло вполне удовлетворительно, без образования нерастворимого комплекса. Таким образом, трехзамещенные этиловые спирты могут быть получены с высокими выходами восстановлением как трехзамещенных уксусных кислот, так и их этиловых или метиловых эфиров.

Конденсацией вышеописанных спиртов с хлорангидридом монохлоруксусной кислоты в эквимолекулярных количествах были получены описываемые впервые  $\beta, \beta, \beta$ -трехзамещенные этиловые эфиры монохлоруксусной кислоты.



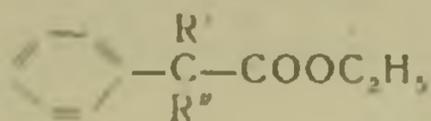
Аминированием последних диметил- и диэтиламинол получены ряд новых эфиров диметил- и диэтиламиноуксусных кислот.



Для идентификации, а также для биологического испытания синтезированных эфиров аминокислот получены их хлористоводородные соли, иодметилаты и иодэтиллаты.

*Экспериментальная часть. Этиловые эфиры диалкилфенилуксусных кислот.* Смесь 0,5 моля диалкилфенилуксусной кислоты, 250 мл абсолютного этилового спирта и 1 мм серной кислоты кипятят 30—40 часов. После обычной обработки и перегонки в вакууме получены этиловые эфиры с выходами 70—85% (табл. 1).

Таблица 1



R'	R''	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в м.м	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MRD		Анализ в %			
							вычислено	найдено	С		Н	
									вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	85.5	107—108	4—5	1.4930	1.0039	55.23	55.65	75.00	75.31	8.33	8.54
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73.4	103—104	2	1.4900	0.9804	61.28	60.83	75.72	75.48	8.74	8.99
CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	78.7	118—119	2—3	1.4830	0.9728	64.90	64.65	76.36	76.56	9.09	9.14
CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	67.8	122—123	5	1.4890	0.9551	69.52	69.55	76.88	76.60	9.46	10.10
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	75.0	125—126	5	1.4880	0.9764	65.90	65.00	76.36	76.16	9.09	9.19
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	70.6	125—126	2	1.4835	0.9684	69.52	69.16	76.88	76.82	9.46	9.87
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	75.6	133—134	4	1.4863	0.9579	74.14	74.22	77.33	77.21	9.67	10.00
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	80.0	125—126	2	1.4822	0.9591	73.14	73.85	77.33	77.55	9.7	9.49
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	73.3	136	2—3	1.4810	0.9486	78.77	78.71	77.80	77.43	9.98	9.79
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	83.1	149	1	1.4812	0.9455	83.37	83.21	78.26	78.02	10.14	10.12

*Метилловые эфиры дифенилалкилуксусных кислот.* Получены алкилированием метилового эфира дифенилуксусной кислоты (3).

*Диалкилфенилэтанола и дифенилалкилэтанола.* К 3,8 г (0,1 м) алюмогидрида лития, растворенного в 200 мл абсолютного эфира, при перемешивании прикапывают раствор 0,2 моля эфира диалкилфенилуксусной кислоты с такой скоростью, чтобы эфир равномерно кипел.

При перемешивании кипятят реакционную смесь, имеющую вид густого светло-желтого сиропа, 8—10 часов.

После охлаждения холодной водой, осторожно прикапывают 30 мл воды для разложения избытка алюмогидрида и образовавшегося промежуточного комплекса. Эфирный слой декантируют с осадка. Последний промывают эфиром 3 раза, порциями по 50 мл. Соединенные эфирные экстракты высушивают над прокаленным сульфатом натрия, а остаток после отгонки эфира перегоняют в вакууме. Полученные спирты—бесцветные вещества с легким приятным запахом. Диалкилфенилэтанола довольно подвижные, а дифенилалкилэтанола—тяжелые густые жидкости. Выходы и физико-химические константы синтезированных спиртов приведены в табл. 2.

*Восстановление диэтилфенилуксусной кислоты.* Взято 19,2 г (0,1 моля) диэтилфенилуксусной кислоты, растворенной в 100 мл абсолютного эфира. Смесь прикапана к раствору 3,8 г (0,1 моля) алюмогидрида лития в 150 мл абсолютного эфира. Реакционная смесь кипятит-

лась 18 часов. После обычной обработки и перегонки в вакууме получено 15,1 г диэтилфенилэтанола, т. кип. 125—126/2 мм. Выход 77,0%. Аналогично восстановлены и другие диалкилфенилуксусные кислоты.

*Эфиры хлоруксусной кислоты.* К 11,1 г (0,1 моля) хлорангидрида хлоруксусной кислоты, находящимся в 100 миллилитровой колбе, при охлаждении водой осторожно прибавляют 0,1 моля трехзамещенного этилового спирта. Реакция сопровождается обильным выделением хлористого водорода. Для завершения реакции необходимо 2—4-часовое нагревание на водяной бане.

Для освобождения от хлористого водорода реакционную смесь продувают сильной струей воздуха, а затем перегоняют в вакууме. Полученные эфиры хлоруксусной кислоты—бесцветны, либо окрашены в светло-желтые тона. Некоторые из них обладают резким цветочным запахом. Выходы и физико-химические константы приведены в табл. 3.

*Эфиры диметиламиноуксусной кислоты.* К 0,05 моля эфира хлоруксусной кислоты, растворенного в 25 мл абсолютного бензола, медленно прикапывают раствор 9 г диметиламина в 50 мл абсолютного бензола (необходимо охлаждение водой). Колбу закрывают пробкой и оставляют на 2—3 дня, а затем нагревают на водяной бане 3—4 часа. Реакционную смесь разбавляют абсолютным эфиром для полного выпадения хлоргидрата диметиламина в осадок, отфильтровывают последний и промывают 2—3 раза абсолютным эфиром. Отогнав эфир, остаток перегоняют в вакууме. Все эфиры диметиламиноуксусной кислоты—высококипящие жидкости, имеющие аминный запах. Их выходы и свойства даны в табл. 4.

*Эфиры диэтиламиноуксусной кислоты.* К 0,05 моля эфира хлоруксусной кислоты, растворенного в 50 мл абсолютного бензола, прикапывают 14,6 г (0,2 моля) диэтиламина. Реакционную смесь нагревают 4 часа, обрабатывают так, как описано в предыдущем опыте. Полученные эфиры диэтиламиноуксусной кислоты являются высококипящими жидкостями. Свойства, температуры кипения и выходы сведены в табл. 5.

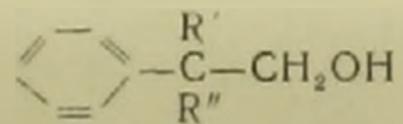
*Хлоргидраты,* в основном, белые кристаллические вещества. Получены взаимодействием сухого хлористого водорода с эфирным раствором эфиров аминокислот.

*Иодметилаты и иодэтилаты* эфиров диалкиламиноуксусных кислот выпадают при стоянии в виде кристаллических веществ, либо тяжелых масел. Получены взаимодействием эфиров с галоидными алкилами в ацетоне, затем осаждены эфиром.

*Выводы:* 1. С целью фармакологического изучения синтезированы  $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ —трехзамещенные этиловые эфиры диметил- и диэтиламиноуксусных кислот.

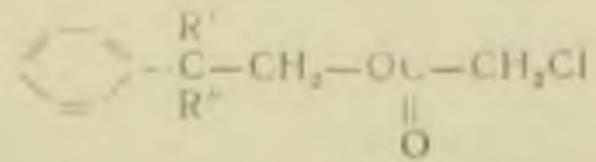
2. Получен ряд не описанных в литературе этиловых эфиров диалкилфенилуксусных кислот.

3. Восстановлением эфиров диалкилфенил- и дифенилалкилуксусных

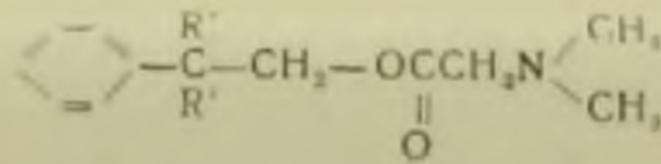


R'	R''	Выход в %	Точка кипения в °С	Давление в мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ в %					
							OH		C		H			
							вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено		
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	85,5	92—93	1—5	1,0005	1,5209	46,30	45,69	11,32	11,95	80,01	80,06	9,40	9,51
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90,0	98—100	1—2	0,9807	1,5067	50,92	49,81	10,34	9,52	80,41	80,47	9,81	9,37
CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	84,0	124	1	0,9648	1,5061	54,54	55,89	9,60	9,91	80,83	80,70	10,17	10,51
CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	88,1	125	2	0,9567	1,5100	60,16	60,07	8,83	8,94	81,19	81,02	10,48	10,74
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90,4	124	1	0,9578	1,5055	55,54	54,67	9,60	11,11	80,83	80,67	10,17	10,06
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	87,3	125—127	1	0,9592	1,5080	60,16	59,76	8,83	9,31	81,19	81,40	10,48	10,55
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	88,5	140—141	2	0,9474	1,5027	64,78	64,33	8,23	10,23	81,39	81,19	10,73	10,72
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	90,4	143—144	6	0,9483	1,5045	64,78	64,48	8,23	8,06	81,39	81,57	10,73	10,67
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	87,3	135—136	1	0,9392	1,5060	69,40	67,75	7,71	7,42	81,65	81,72	10,97	10,71
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	93,5	168—170	5	0,9382	1,5098	74,02	73,61	7,29	7,80	83,01	82,12	11,18	11,34
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	87,4	160—161	2	1,0844	1,5830	65,79	65,42	8,01	9,86	84,85	84,41	7,63	7,27
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	86,1	165	4	1,0792	1,5838	70,41	70,16	7,51	8,69	84,88	85,41	8,04	7,49
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	87,5	158—160	1—2	1,0681	1,5520	75,03	74,96	7,07	7,27	84,93	84,97	8,40	8,15
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	93,3	173—174	2—3	1,0708	1,5700	79,15	79,47	6,68	6,33	85,00	85,09	8,49	8,76

Таблица 3

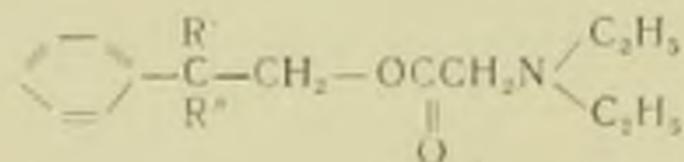


R'	R''	Выход в %	Точка кипения в °С	Давление в мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ в %					
							N		C		H			
							вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	89,5	128	1	1,1291	1,5152	60,53	60,56	15,74	15,57	63,13	66,36	6,65	6,70
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81,4	144—146	4	1,0975	1,5030	65,52	65,71	14,74	14,36	64,86	64,49	7,12	7,17
CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	78,5	147—149	1	1,0805	1,5030	69,74	69,69	13,93	13,90	66,01	66,11	7,52	7,60
CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	79,9	160—161	2	1,0679	1,5008	74,39	74,09	13,21	13,22	67,05	67,31	7,80	7,81
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80,0	154—156	2	1,0880	1,5112	69,74	70,15	13,93	13,70	66,01	65,90	7,52	7,46
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	82,6	158—160	2	1,0671	1,5020	74,39	74,33	13,21	13,76	67,05	66,87	7,80	7,85
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	83,0	182	1—2	1,0476	1,4990	79,01	79,26	13,21	12,98	67,95	69,13	8,19	8,47
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	89,0	180	2	1,0324	1,4926	79,01	79,52	12,56	11,42	67,95	69,20	8,19	8,74
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	86,6	183	1	1,0225	1,4927	83,63	84,07	12,01	11,66	68,79	68,90	8,49	8,45
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	70,4	186—187	1	1,0326	1,4995	88,24	88,46	11,42	11,51	69,53	69,36	8,76	9,02
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	76,1	185—186	1	1,1811	1,5655	79,12	79,69	12,29	12,44	70,69	70,88	5,93	5,76
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	78,5	199—200	2	1,1715	1,5635	84,24	84,00	11,72	11,95	71,39	71,00	6,32	6,61
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	76,0	200	1	1,1654	1,5625	88,86	88,23	11,20	11,59	72,00	72,08	6,68	6,38
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	77,0	204—205	1—2	1,1449	1,5582	93,87	93,61	10,79	10,66	72,58	72,81	7,01	6,61



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход в %	Точка кипения в °С	Давление в мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ в %						Температура плавления солей в °С		
							вычислено	найдено	N		C		H		хлор-гидратов	йодмети-латов	йодэти-латов
									вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено			
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	85,5	150	10	1,0059	1,4970	68,84	68,41	5,99	5,98	71,46	71,63	9,03	9,16	151	173	—
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	65,1	147	2	0,9947	1,4930	73,46	72,86	5,62	5,92	72,34	72,38	9,30	9,33	100—101	—	—
CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	80,0	176	7—8	0,9890	1,4910	78,08	77,12	5,31	5,46	72,97	72,83	9,57	9,24	—	85—87	—
CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	95,2	176—178	3	0,9703	1,4890	82,70	82,50	5,05	5,32	73,59	73,56	9,83	9,61	—	98	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	65,0	155	1	0,9833	1,4970	78,08	78,37	5,31	5,27	72,97	72,35	9,57	9,60	129	115	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	70,4	184	6—7	0,9779	1,4900	82,70	82,01	5,05	5,30	73,59	73,19	9,83	10,00	—	87	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	81,7	172	3	0,9684	1,4878	87,31	86,67	4,81	4,87	74,18	74,05	10,03	9,89	—	84	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	69,2	160—2	1	0,9609	1,4864	87,31	87,13	4,81	4,91	74,18	74,83	10,03	9,82	—	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	92,2	190—192	4—5	0,9540	1,4850	91,94	91,76	4,58	4,34	74,69	74,83	10,23	10,53	94	86	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	84,7	183—184	1	0,9498	1,4840	96,55	96,25	4,38	4,11	75,18	75,12	10,41	10,25	68—69	92	—
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	95,1	179	2	1,0760	1,5505	88,33	88,11	4,76	4,55	76,68	76,48	7,80	7,91	177	188	121—122
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	84,1	192	2	1,0601	1,5475	92,45	93,29	4,52	4,30	77,16	76,98	8,09	7,89	149—150	135	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	71,1	210	6—7	1,0531	1,5450	97,57	97,70	4,32	4,13	77,51	77,33	8,37	8,57	132	140—142	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	95,1	190—194	1	1,0560	1,5435	102,19	101,40	4,14	3,87	77,84	77,61	8,61	8,79	117—118	180	126

Таблица 5



R'	R''	Выход в %	Точка кипения в °С	Давление в мм	$d_{4}^{20}$	$n_D^{20}$	MR <sub>D</sub>		Анализ в %						Температура плавления солей в °С		
							вычис- лено	найдено	N		C		H		хлор- гидратов	йодме- тилатов	йодэти- латов
									вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено			
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	83.4	162	6	0,9910	1,4845	78,08	77,43	5,31	5,32	72,97	73,10	9,57	9,11	79	114	136
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	65,8	156—157	2	0,9880	1,4910	82,72	81,31	5,05	5,25	73,59	73,15	9,83	9,71	—	—	—
CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	88,3	156	2	0,9626	1,4862	87,32	86,93	4,81	4,90	74,18	74,46	10,03	9,99	72	91	—
CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	92,5	188—192	2	0,9596	1,4870	91,93	91,38	4,58	4,84	74,69	74,69	10,23	10,72	78	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	65,0	167	1	0,9766	1,4970	87,32	86,97	4,81	4,87	74,18	74,02	10,03	9,95	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	91,5	180—181	1	0,9644	1,4880	91,93	91,25	4,58	4,35	74,69	74,79	10,23	10,15	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	83,4	204—205	5	0,9528	1,4854	96,55	96,17	4,38	4,52	75,18	75,50	10,41	10,19	94—95	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	71,4	174—176	1	0,9587	1,4892	96,55	96,16	4,38	4,05	75,18	75,23	10,41	10,51	—	87—88	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	87,1	200—202	5—6	1,0373	1,5358	101,17	101,22	4,20	4,48	75,63	75,74	10,58	11,40	132	168	149
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	80,0	186—187	1	0,9588	1,4548	105,78	103,95	4,03	4,05	76,03	76,22	10,73	10,52	—	100	—
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	78,7	204	2	1,0477	1,5382	97,57	97,18	4,32	4,07	77,51	77,40	8,37	8,05	115	143	160
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	75,0	200	4	1,0427	1,5370	102,19	101,67	4,14	4,43	77,84	77,77	8,61	8,42	127	164	167
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	76,8	198	1	0,9618	1,4840	106,81	105,12	3,68	3,84	78,14	78,31	8,84	8,73	—	—	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	78,7	200—202	3	1,0328	1,5340	111,43	110,00	3,83	4,17	78,43	78,23	9,06	9,11	133	135	130

кислот получено 14  $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta$  — трехзамещенных этиловых спиртов, в большинстве своем описываемых впервые.

4. В качестве промежуточных продуктов синтезированы неизвестные ранее  $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ —трехзамещенные этиловые эфиры монохлоруксусной кислоты.

Институт тонкой органической химии  
Академии наук Армянской ССР

Ա. Լ. ՄԱՋՈՅԱՆ, Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆԻ ԵՎ Ս. Գ. ԱՂԲՅԱԼՅԱՆ

### Հետազոտություն հեղակալված բացախաբույսերի ածանցյալների բնագավառում

Հաղորդում XIX: Գիտելիլ-ամինոբացախաբույսերի  $\beta$ -հեղակալված ֆենիլէրիլ էսթերների սինթեզը

Արոմատիկ թթուների ամինոէսթերների ազդեցությամբ մեխանիզմի ուսումնասիրության տեսակետից հետաքրքիր էր սինթեզել նրանց իզոմերները, այսինքն իրենց առուկտուրային համապատասխանող ամինոթթուների էսթերները:

Այդ նպատակով մենք սինթեզել ենք մի շարք գիմեթիլ և դիէթիլ-ամինոբացախաբույսերի  $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -նոտեղակալված էթիլ էսթերներ, որոնք հանդիսանում են նախկինում սինթեզված նոտեղակալված բացախաթթուների ամինոէսթերների իզոմերները:

Այդ միացությունների սինթեզը կատարված է հետևյալ ճանապարհով. նոտեղակալված բացախաթթուների մեթիլ կամ էթիլ էսթերների վերականգնումով, ինքուժամալյուսման հիդրատի միջոցով, ստացված են մի շարք հիմնականում զրականությամբ մեջ շնկարազրկված  $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -նոտեղակալված էթիլ-սպիրտներ: Վերոհիշյալ սպիրտների և քլոր-բացախաթթվի քլորանհիդրիդի փոխազդեցությամբ սինթեզված են մոնո-ըորբացախաթթվի նոտեղակալված էթիլ էսթերներ:

Վերջիններիս ամինացմամբ գիմեթիլ և դիէթիլ-ամիններով, սինթեզված են գիմեթիլ և դիէթիլ-ամինոբացախաթթուների մի շարք նոր էսթերներ: Պատրաստված են այդ միացությունների քլորջրածնական և չորրորդային աղերը:

### ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

<sup>1</sup> А. Л. Ремизов и Н. В. Хромов-Борисов, ЖОХ 26, 1171 (1956). <sup>2</sup> С. Х. Чинарелли, Ann. chim. (Rome) 42, 62 (1952) [С. А. 46, 11160 hi (1952)]. <sup>3</sup> А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян и С. Г. Агбалян, ДАН АрмССР, XXV, 11 (1957). <sup>4</sup> Р. Ф. Найстром, В. Г. Браун, J. Am. Chem. Soc. 69, 2548 (1947). <sup>5</sup> А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян, С. Г. Агбалян и Р. Х. Бостанджян, ДАН АрмССР, XXVIII, 11 (1959).