

лочных растворов с одинаковым содержанием в них 3-нитрокарбазола в смеси с различными количествами 3-нитро-9-(2-окси)пропилкарбазола (от 0 до  $7,44 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ).

Статистическая обработка результатов проводилась по / 6 /.

Относительная погрешность из восьми определений с доверительной вероятностью 95% составляет 4,05%.

Найдено, что подобные результаты получаются также и для смесей, содержащих кроме 3-нитрокарбазола, его 9-(2-окси)этильные или 9-этильное производные.

#### Литература

1. R. Stewart, J. P. O'Donnell, *Canad. J. Chem. Soc.*, 42, 1681, 1964.
2. Р.Эйхман, Б.Дукашевич, Е.Силаева. ПОХ, 6, № 2, 93, 1939.
3. Е.Е.Сироткина. Диссертация. Томск, 1964.
4. В.П.Допатинский, И.П.Жеребцов. Авт.свид. 183209, БИ, 13, 1966.
5. К.Лейдлер. Кинетика органических реакций. "Мир", М., 1969.
6. Д.П.Адамович. Рациональные приемы составления аналитических прописей. Изд. Харьковского ун-та, 1966.

#### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФЕНИЛЙОДОЗО-*N*-АЦЕТИЛАМИНОБУТИРАТА

С.С.Макарченко, Н.И.Изотова, А.Н.Новиков

Получен не описанный в литературе представитель неизвестной до сих пор группы фенилйодозокарбоксилатов - фенилйодозо-*N*-ацетиламинобутират. В продуктах термического разложения последнего найдены йодобензол, *N*-ацетиламиномасляная кислота, фенил-*N*-ацетиламинобутират, йодацетиламин. При разложении на моль фенилйодозоацетиламинобутирата выделяется 0,4 моля углекислого газа. Предлагается схема реакции термического разложения.

Первые представители фенилйодозокарбоксилатов формулы  $C_6H_5I(OCOR)_2$  были получены в конце прошлого века. До 50-х годов нашего столетия фенилйодозокарбоксилаты представляли собой экзотические вещества. К систематическому исследованию их приступили после обнаружения интересных свойств - способ-

ности к гетеролизу и гомолизу связи I-O в довольно мягких условиях.

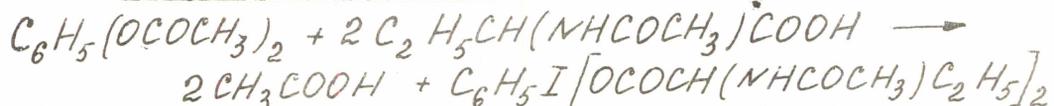
До сих пор неизвестны карбоксилаты, содержащие остатки ацилированных аминокислот предельного ряда. Аминокислоты предельного ряда являются важнейшими веществами, представители которых входят в состав белков, лекарственных препаратов, ферментов и других биологически активных соединений. Поэтому получение новых их производных представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Нами была поставлена задача осуществить синтез фенилиодозоацетиламинокарбоксилатов, изучить их термическое разложение и определить таким образом пути синтетического использования.

#### Экспериментальная часть

Получение N-ацетил-L-аминобутирата. В 10% раствор калиевой соли L-аминомасляной кислоты, полученный из 1,68 г гидроокиси калия, 15 мл воды и 3,09 г L-аминомасляной кислоты, пропускали при комнатной температуре в течение одного часа кетен со скоростью 240-250 пузырьков в минуту. Кетен готовили пиролизом ацетона в кварцевой трубке диаметром 12 мм и длиной 450 мм, обогреваемой электропечью, при температуре 700-750°. После проведения ацетилирования раствор упаривали, подкисляли соляной кислотой, охлаждали до 0°, осадок N-ацетил-L-аминомасляной кислоты отфильтровывали, промывали небольшими порциями ледяной воды, затем обрабатывали ацетоном для отделения хлористого калия. Ацетоновый раствор отфильтровывали и упаривали. Остаток кристаллизовали из небольшого количества ацетона. Выход N-ацетил-L-аминомасляной кислоты 60%, т.пл. 128°C, справочная 128°C / 1 /.

#### Получение фенилиодозо-N-ацетил-L-аминобутирата.



Использовали известный метод Посакера / 2 / и смешанный растворитель метанол-хлорбензол. Брали 0,02 моля ацетиламино-кислоты, 0,015 моля фенилиодозоацетата, 65 мл растворителя

(15 мл метанола и 50 мл хлорбензола). Температура реакции 45-50<sup>0</sup>, время 1 час. Целевой продукт вначале выделяется в виде масла. Для удаления хлорбензола его несколько раз промывали эфиром и оставляли кристаллизоваться под слоем эфира на ночь, затем кристаллизованный продукт отфильтровывали, промывали эфиром, кипящим четыреххлористым углеродом и сушили в вакуум-эксикаторе. Так как полученный аминокарбоксилат практически не растворялся в известных растворителях, мы ограничились его промыванием. Выход фенилиодозо-N-ацетил-L-аминобутирата - 60 %, т.пл. 102<sup>0</sup> (разложение).

При установлении строения аминокарбоксилата принимались во внимание метод синтеза, результаты определения элементного состава, молекулярного веса и ИК-спектры.

Найдено, %: N 6,25.  $C_{18}H_{25}N_2O_6$  Вычислено, %: N 5,90. Вычисленный молекулярный вес 492, найденный 485. Молекулярный вес определяли по / 3 /. Внесены следующие изменения в методику определения. Встряхивали колбу с раствором иодистого калия в кислой среде не 15 минут, как требуется по методике, а 3 минуты. При более длительном встряхивании иода оттитровывается меньше, чем требуется по расчету, по-видимому, в связи с тем, что он реагирует с выделяемой при разложении пробы ациламинокислотой. Достаточно встряхивать кратковременно, так как фенилиодозоациламинокарбоксилат энергично окисляет иодистый водород.

В ИК-спектре присутствуют полосы 1657 (карбонильная группа) и 1276 см<sup>-1</sup> (связь C-O), что соответствует местоположению этих групп в ИК-спектрах известных иодозокарбоксилатов / 4 /.

При хранении в обычных условиях фенилиодозоацетиламинобутират заметно гидролизует влагой воздуха с образованием иодбензола и ацетиламиномасляной кислоты. Частично разложенный бутират можно промыть эфиром и таким образом получить его в чистом виде. При хранении в запаянных ампулах или запарафинированных склянках в течение месяца бутират заметно не разлагается.

#### Термическое разложение фенилиодозоацетиламинобутирата

Вероятные схемы термического превращения:

