

Мезо- α,α' -диметилянтарная кислота. К этилату натрия (11,5 г натрия и 140 г абсолютного спирта) прибавлялось 104 г ацетоуксусного эфира и затем 181 г α -бромпропионового эфира. Реакционная смесь кипятилась 6 часов, спирт отгонялся. К остатку приливалась вода, и продукт реакции экстрагировался эфиром. Получен 101 г (56,5%) этилового эфира α -ацето- α' -метилянтарной кислоты. Т. кип. 150—151°/21 мм.

После метилирования йодистым метилом обычным способом получено 65 г (62%) этилового эфира α -ацето- α,α' -диметилянтарной кислоты. Т. кип. 140—142°/14 мм.

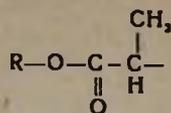
Гидролиз и кетонное расщепление производились спиртовым раствором едкого кали, взятым в 2,5-кратном избытке. На 63 г этилового эфира α -ацето- α,α' -диметилянтарной кислоты бралось 109 г едкого кали, растворенных в 300 мл 76%-ного этилового спирта. Реакционная смесь кипятилась в течение 16 часов. Спирт отгонялся, к остатку добавлялась вода до расслаивания. После подкисления разбавленной соляной кислотой и насыщения сульфатом аммония продукт реакции экстрагировался эфиром, эфир отгонялся, остаток растворялся в воде, подщелачивался аммиаком и кипятился с избытком 25%-ного раствора хлористого кальция. Кальциевая соль диметилянтарной кислоты промывалась горячей водой, затем высушивалась при 50°. После разложения 36%-ной соляной кислотой мезо- α,α' -диметилянтарная кислота экстрагировалась эфиром. Получено 8,2 г кислоты с т. пл. 118—120°, после перекристаллизации из бензола т. пл. 126—128°. Т. кип. хлорангидрида 104°/20 мм.

Триметилянтарная кислота. а) К суспензии 14 г натрия в параксилоле (300 мл) добавлялось 100 г метилмалонового эфира. Когда натрий прореагировал, прибавлялось 112 г бромизомасляного эфира. Реакционная смесь нагревалась 22—24 часа, затем обрабатывалась. Получено 87 г (53%) этилового эфира α,α -диметил- α' -метил- α' -карбэтоксиянтарной кислоты.

После омыления 36%-ной соляной кислотой, взятой с 50%-ным избытком (140 г), и очистки через кальциевую соль получено 16 г триметилянтарной кислоты; т. пл. 144—146°, выход 33%.

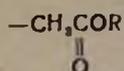
в) В полулитровый автоклав загружались этиловый эфир натрийциануксусной кислоты, приготовленный из 59,7 г этилового эфира циануксусной кислоты и этилата натрия (11,68 г натрия и 142 г абс. спирта), и 99,5 г α -бромизомасляного эфира. Автоклав нагревался 8 часов при 100—120°. Содержимое выливалось в воду, подкислялось разбавленной соляной кислотой, экстрагировалось эфиром. Эфирные экстракты высушивались над хлористым кальцием. После повторной перегонки получено 62 г этилового эфира α' -циан- α,α -диметилянтарной кислоты, кипящего при 145—148°/21 мм. Выход 52%.

38 г полученного продукта прибавлялось к этилату натрия, приготовленному из 4,1 г натрия и 50 г спирта, и затем при равномерном кипении добавлялся 51 г йодистого метила. Реакционная смесь нагревалась час, затем выливалась в воду, экстрагировалась эфиром. Эфир-

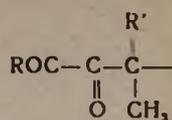


R	Выход в %	Т. пл. в °C	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	53	146—147	3	1,0166	1,4460
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	50	161—162	2	0,9787	1,4515
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	45	166—167	3	0,9819	1,4450
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	55	195—196	4	0,9748	1,4520
$-\text{CH}-\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ CH ₃ CH ₃	68	174—175	3	0,9667	1,4490
$-\text{CH}-\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ CH ₃ CH ₃	67	203—204	4	0,9482	1,4530
$-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ CH ₃	49	166—167	3	0,9430	1,4310
$-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ CH ₃	64	174—175	2	0,9244	1,4470
$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	75	177—178	3	0,9620	1,4520
$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	51	193—194	1	0,9484	1,4540
$-\text{CH}-[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	52	181—182	3	0,9831	1,4575
$-\text{CH}-[\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	59	188—189	0,5	0,9385	1,4615
$-\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ CH ₃	68	168—169	3	0,9431	1,4480
$-\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ CH ₃	60	139—140	2,5	0,9784	1,4260

Таблица 1

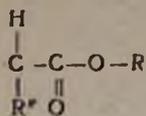


MRD		А н а л и з %						Т. пл. в °С	
вычислено	найдено	С		Н		N		йодметн-латов	йодэтн-латов
		вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено		
73,422	71,941	56,93	56,71	9,48	9,20	10,21	9,97	178—180	—
91,894	90,999	61,81	61,94	10,30	10,62	8,48	8,27	—	135—137
82,658	81,959	59,60	59,74	9,93	9,58	9,27	9,04	94—95	126—127
97,634	99,215	63,71	63,47	10,61	10,31	7,82	7,66	—	—
101,130	99,471	63,71	63,66	10,61	10,82	7,82	7,90	—	—
119,602	118,188	66,90	67,00	11,11	11,34	6,76	6,85	—	120—121
91,758	90,682	61,81	62,10	10,30	10,60	8,48	8,12	158—160	95—97
110,366	108,691	63,68	63,95	10,61	10,50	7,86	7,50	—	—
101,130	100,535	63,71	63,76	10,61	10,78	7,82	7,57	204—206	—
119,602	118,386	66,90	67,09	11,11	11,17	6,76	6,75	—	—
109,008	107,737	58,75	58,80	10,30	10,24	14,43	14,40	143—145	220—222
145,954	146,548	64,80	64,88	11,20	11,00	11,20	11,11	214—216	—
101,130	101,763	63,71	63,84	10,61	10,66	7,82	7,79	—	—
82,658	79,192	59,69	59,85	9,93	10,13	9,27	9,12	178—180	—



R'	R'	R''	Т. кип. в °С	Дарление в м.м	Выход в %	d ₄ ²⁰
-CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	CH ₃	H	147—148	3	60,0	1,0075
-CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	H	169—170	3	66,5	0,9753
-CF ₃ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	CH ₃	H	150—151	2,5	50	0,0010
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	H	165—166	2	40	0,9680
-CH-CHCH ₂ N(CH ₃) ₂ CH ₃ CH ₃	CH ₃	H	177—178	2	63	0,9612
-CH-CHCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ CH ₃ CH ₃	CH ₃	H	187—188	2	52	0,9526
-CHCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ CH ₃	CH ₃	H	176—178	4	46	0,9747
-CHCH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ CH ₃	CH ₃	H	184—185	2	68	0,9628
-CH ₂ C-CH ₂ N(CH ₃) ₂ CH ₃	CH ₃	H	167—168	2	49	0,9632
-CH ₂ C-CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ CH ₃	CH ₃	H	193—194	3	64	0,9426
-CH-[CH ₂ N(CH ₃) ₂] ₂	CH ₃	H	184—185	1,5	40	0,9739
-CH-[CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂] ₂	CH ₃	H	214—215	2	35	0,9577
-CHCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ CH ₃	CH ₃	H	142—144	3	58	0,9691
-CHCH ₂ N(CH ₃) ₂ CH ₃	CH ₃	H	137—138	3	52	0,9138
-CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	H	CH ₃	148—150	3	56	1,0018
-CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	156—158	3	55	1,0061
-CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	CH ₃	183—184	4	58	0,9812
-CHCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	148—150	2	60	0,9729

Таблица 2



n_D^{20}	А н а л и з %						Т. пл. в °С		
	С		Н		N		хлоргидра- тов	Йодмети- латов	Йодэтила- тов
	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но			
1,4305	58,22	58,46	9,72	10,10	9,72	9,48	165-9	185-7	—
1,4350	62,79	62,91	10,49	10,41	8,13	8,46	—	—	—
1,4470	60,79	60,59	10,12	10,00	8,86	8,65	—	—	—
1,4400	64,51	64,02	10,74	10,35	7,52	7,36	—	—	—
1,4330	64,51	64,88	10,74	10,84	7,52	7,66	—	—	—
1,4390	67,28	67,17	11,21	11,19	6,54	6,29	—	—	—
1,4380	62,79	62,95	10,49	10,25	8,13	8,03	—	204-6	—
1,4325	66,00	65,84	11,00	10,88	7,00	7,01	—	—	—
1,4360	64,51	64,40	10,74	10,86	7,52	7,31	—	141-3	—
1,4385	67,28	67,29	11,21	11,28	6,54	6,29	—	—	168-170
1,4390	59,70	60,00	10,44	10,43	13,93	13,85	—	193-5	—
1,4435	65,35	64,99	11,28	11,29	10,89	10,44	—	—	—
1,4365	64,51	64,70	10,74	10,40	7,52	7,30	—	—	—
1,4285	60,79	60,54	10,12	10,11	8,86	8,41	—	192 4	—
1,4460	58,33	58,60	9,72	9,40	9,72	9,82	—	198	—
1,4460	59,60	59,61	9,93	9,74	9,27	9,26	152 153	188-9	115-116
1,4520	63,68	62,98	10,69	10,21	7,81	8,17	—	—	—
1,4472	63,68	63,34	10,69	10,80	7,81	8,02	—	123-124	—

ный экстракт промывался тиосульфатом натрия, затем раствором соды и водой. После повторной перегонки собрана фракция, кипящая при $168^{\circ}/25$ мм, в количестве 30,2 г. Выход 76%.

Гидролиз этилового эфира α' -метил- α , α -диметил- α' -цианянтарной кислоты производился 36%-ной соляной кислотой, взятой в 6—8-кратном объеме от объема гидролизуемого продукта.

Реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником до получения прозрачного раствора.

При охлаждении триметилянтарная кислота выпадает в виде чистого кристаллического продукта. Из 38 г указанного эфира получено 7 г кислоты, плавящейся при 148° , экстракцией воднокислого раствора—3 г с т. пл. 145° , всего 10 г. Выход 40%, считая на взятый этиловый эфир. Хлорангидрид получен действием пятихлористого фосфора, т. кип. $110-112^{\circ}/20$ мм.

Диалкиламиноалкиловые эфиры метилзамещенных янтарных кислот. К 10 г хлорангидрида кислоты, растворенным в 50 мл абсолютного бензола, при охлаждении прикапывался растворенный в 50 мл абсолютного бензола аминоспирт, взятый в 10%-ном избытке от рассчитанного. Реакционная смесь оставлялась на ночь, а затем кипятилась в течение 4—6 часов на масляной бане. По охлаждении добавлялся насыщенный раствор поташа. Продукт реакции экстрагировался эфиром. Выходы аминоэфиров 40—70%. Полученные соединения с некоторыми физико-химическими константами сведены в таблицы 1 и 2.

Йодметилаты—йодэтиллаты получены в ацетоновом растворе, хлоргидраты—в растворе абсолютного эфира действием эфирного раствора хлористого водорода.

В ы в о д

Синтезировано и охарактеризовано 32 диалкиламиноалкиловых эфира метил-, α , α -диметил-, мезо- α , α' -диметил- и триметилянтарных кислот.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 6 VII 1959

Ս. Լ. Մճոյան, Ն. Լ. Մճոյան և Կ. Ս. Բաբյան

ՇԵՏԱԶՆՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԵՐԿՇԻՄՆ ԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XXI. Մեթիլտեղեկավարած սաքարբույսերի դիալիլամֆինալիկալիյին էսթերները

Ա մ փ ն փ ու մ

Երկհիմն կարբոնաթթուների ամինաէսթերների չորրորդալին աղերի քիմիական կառուցվածքի և բիոլոգիական ազդեցության միջև եղած կապի ուսումնասիրության հարցում հատուկ տեղ է գրավում էսթեր առաջացնող խմբերում ազոտի երկու ատոմների միջև եղած հեռավորությունը:

Մեր նախորդ աշխատանքներում ցույց էր տրված, որ սաթաթթվի խուլինալին էսթերներից իսցանաթթվի համապատասխան էսթերներին անցնելիս փոխվում է ալդ միացությունների բիոլոգիական ազդեցության բնույթը: Այդպիսի փոփոխության պատճառ կարող էր լինել նաև միացության մեջ թթվալին մնացորդի ծանրացումը: Այդ հարցը ճշտելու, ինչպես նաև սաթաթթվի գլուտարաթթվի, ադիպինաթթվի և պիմելինաթթվի նման ածանցյալների բիոլոգիական հատկությունների համեմատության նպատակով մենք սինթեզել ենք մեթիլտեղակալված սաթաթթուների մի շարք ամինաէսթերներ և նրանց չորրորդալին աղերը: Ամինաէսթերները սինթեզել ենք ամինասպիրտները և թթուների քլորանհիդրիդները չոր բենզոլի մեջ փոխազդեցության մեջ դնելով: Մեթիլսաթաթթուն ստացել ենք կրոտոնաթթվի էսթերից, իսկ *α*, *α*-դիմեթիլսաթաթթուն՝ նատրիում-մալոնաթթվական էսթերը *α*-բրոմկարագաթթվական էսթերի հետ կոնդենսելով և սառոնացումից հետո ստացված նյութը ծծմրական թթվով դեկարբոքսիլելով: Մեզո-*α*, *α*-դիմեթիլսաթաթթուն սինթեզել ենք ացետաքացախաթթվի էսթերը *α*-բրոմպրոպիլնաթթվի էսթերով, ալոուհետև մեթիլլողիզոլով ալիլելով ստացված պրոպուլտր կետոնալին ճեղքման ենթարկելով:

Տրիմեթիլսաթաթթուն ստացել ենք մալոնաթթվի էսթերից, ինչպես նաև ցիանքացախաթթվի էսթերից:

Անդամներ սինթեզել և բնութագրել ենք մեթիլ-, *α*, *α*-դիմեթիլ-, մեզո-*α*, *α*'-դիմեթիլ- և տրիմեթիլսաթաթթուներից 32 ամինաէսթերներ, որոնց ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները բերվում են 1 և 2 աղյուսակներում:

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян, Н. А. Бабян, ДАН АрмССР 25, 125 (1950).
2. С. Ф. Торф, Н. В. Хромов-Борисов, ЖОХ 28, 856 (1956).
3. G. V. Brown, Синтезы органических препаратов, сборник, т. 28. ИЛ, Москва, 1947, 54.
4. K. Auwers, Lieb. Ann. 292, 185 (1896).
5. Hardmuth, Lieb. Ann. 192, 142 (1879).
6. W. Bone, W. Perkin, J. Chem. Soc. 67—68, 427—431 (1895).
7. W. Bone, H. Sprankling, J. Chem. Soc. 75, 852 (1899).